

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master



Département: Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par :

DJAMAI Fatima Zahra

DAIFALLAH Naoual

**Étude de la variation de la teneur en CO₂ sur la
performance de l'unité de décarbonatation au niveau
de GL1/K.**

Sous la Direction de :

Dr. BELGUIDOUM Karima

Juin 2022

Résumé

La décarbonatation des gaz par les amines désigne un procédé de séparation de mélanges gazeux utilisant des solutions aqueuses d'amines pour retirer le CO₂ (un gaz acide).

Dans ce travail, la chromatographie en phase gazeuse a été utilisée pour l'analyse de CO₂ dans le mélange gazeux (GN) avant et après décarbonatation. Les résultats de ces analyses montrent une bonne cohérence avec le cas design (0,21 % molaire).

L'unité de décarbonatation GL 1/K de SKIKDA conçue pour traiter des gaz contenant de 0,21 % à 2 % molaire en CO₂, traite actuellement des gaz contenant une fraction molaire de 0,21 %. La simulation par Aspen HYSYS de l'effet de l'augmentation de cette concentration sur celle dans le gaz épuisé qui ne doit pas dépasser 50 ppm d'après le procédé BASF afin d'assurer une bonne performance de l'unité de décarbonatation et éviter le colmatage de l'échangeur principal de liquéfaction, montre qu'une fraction molaire de 0,7 % en CO₂ dans le gaz à traiter donne une teneur supérieure à 50 ppm (58,33 ppm) en CO₂ dans ce gaz après absorption. Cela nécessitera d'augmenter la concentration d'amine dans la solution aqueuse qui est un paramètre important dans la conception et le fonctionnement d'une installation de traitement de gaz et/ou augmenter son débit.

Mots clés : Décarbonatation, absorption, dioxyde de carbone, gaz naturel, diméthyle éthanol amine, piperizine.

Abstract

Amine gas decarbonation is a process for separating gas mixtures using aqueous amine solutions to remove CO₂ (an acid gas).

In this work, gas chromatography was used for the analysis of CO₂ in the gas mixture (NG) before and after decarbonation. The results of these analyses show a good consistency with the design case (0.21 molar %).

GL 1/K decarbonation unit, designed to process gases containing 0.21 to 2 mole % CO₂, is currently processing gases containing a mole fraction of 0.21 %. Simulation by Aspen HYSYS of the effect of increasing this concentration on the concentration in the spent gas, which according to the BASF process, must not exceed 50 ppm in order to ensure good performance of the decarbonation unit and to avoid clogging of the main liquefaction exchanger, shows that a molar fraction of 0.7 % of CO₂ in the gas to be treated results in a content of more than 50 ppm (58.33 ppm) CO₂ in this gas after absorption. This will require increasing the amine concentration in the aqueous solution, which is an important parameter in the design and operation of a gas treatment plant and/or increasing its flow rate.

Keywords: Decarbonation, absorption, carbon dioxide, natural gas, dimethyl ethanolamine, piperazine.

ملخص

ملخص

في هته الدراسة , تم استخدام جهاز كروماتوجرافيا الغاز الطبيعي لتحليل ثاني أكسيد الكربون. تظهر نتائج هذه التحاليل توافقاً جيداً مع حالة التصميم في نسبة 0,21 مولي.

وحدة GL1/K , المصممة لمعالجة الغاز الطبيعي التي تحتوي على % 0,21 إلى % 2 من ثاني اكسيد الكربون , وتعالج حالياً الغاز الذي يحتوي على نسبة 0,21 مول. يوضح برنامج HYSYS تأثير زيادة هذا التركيز على الغاز الطبيعي المستهلك الذي يجب ان لا يتجاوز 50 جزء من المليون وفقاً لطريقة BASF من أجل ضمان الاداء الجيد وتجنب انسداد انابيب التميع الرئيسية , نتائج الدراسة تبين بأن التركيز المولي المقدر ب 0,7 من ثاني أكسيد الكربون في الغاز الطبيعي المراد معالجته يحتوي على قيمة أكبر من 50 جزء من المليون (58,33 جزء من المليون) بعد عملية الامتصاص. و لتجنب ذلك يتطلب زيادة في تركيز الامين و معدل تدفقه في المحاليل, وهذا عامل مهم في تصميم وتشغيل محطة معالجة الغاز.

الكلمات المفتاحية : إزالة الكربون , المتصاص , ثاني أكسيد الكربون , الغاز الطبيعي , ثنائي ميثيل الإيثانول أمين , البيبيريزي

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au niveau G L 1/K SONATRACH (SKIKDA).

Tout d'abord, nous tenons à remercier ALLAH le tout puissant pour nous avoir donné la foi et la force, d'avoir éclairé notre route et de nous guider dans le meilleur et le bon chemin.

Nous sommes très reconnaissants à nos parents qui nous ont encouragées et aidées à atteindre cette étape de notre formation.

*Nous tenons à la fin de ce mémoire à remercier du fond du cœur notre encadreur **Dr. Karima BELGUIDOUM** ; pour nous avoir offert les conditions nécessaires et nous avoir guidées dans l'élaboration de ce travail et contribuer largement à sa réalisation avec la patience et le dynamisme qui la caractérise et aussi son soutien tout au long de notre projet.*

*Nos remerciements sont aussi adressés particulièrement à **Monsieur Abd Elaziz BOUCHELKHA** ; ingénieur au GL1/K pour l'aide qu'il nous a apportée au cours de la réalisation de ce travail et avoir répondu à nos questions.*

*Nous remercions Monsieur **LEMBAREK Abou Baker** de nous avoir aidées à effectuer des analyses sur la chromatographie en phase gazeuse (CPG).*

*Nous remercions également **Madame Amira BOUGUERGOUR** pour son aide précieuse à la partie simulation de notre mémoire.*

Nous exprimons notre gratitude aux membres de jury pour le temps consacré à lire et à juger notre travail.

Nous tenons également à remercier tous nos professeurs du département de génie des procédés de l'Université 08 Mai 1945– Guelma.

Enfin, nous voudrions tout autant exprimer notre reconnaissance à tous ceux qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nos remerciements vont aussi à toutes les personnes qui nous ont apporté de l'aide et que nous aurions malencontreusement oubliées.

DAFFALLAH. N. ET DJEMAJ. F.Z.

Sommaire

Sommaire	
	Page
LISTE DES FIGURES	I
LISTE DES TABLEAUX	IV
LISTE DES ABREVIATIONS	V
INTRODUCTION GENERALE	1
<i>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE GAZ NATUREL (GN) ET DESCRIPTION DU GL1/K</i>	
I.1. Introduction	4
I.2. Le gaz naturel	4
I.2.1 Propriétés physicochimiques du gaz naturel	4
I.2.1.1 Propriétés physiques	4
I.2.1.2. Propriétés chimiques	5
I.3. Composition du gaz naturel	5
I.4. Différents types de gaz naturel	6
I.4.1. Gaz conventionnel non associé	6
I.4.2. Gaz associé	6
I.4.3. Gaz biogénique	7
I.4.4. Gaz de charbon	7
I.4.5. Gaz de schiste	7
I.4.6. Hydrates de méthane	7
I.5. Le forage	8
I.6. Stockage et transport du gaz nature	10
I.6.1. Stockage	10
I.6.2. Transport du gaz naturel	11
I.7. Utilisations du gaz naturel	12
I.8. Le gaz naturel en Algérie	13
I.8.1. Production de gaz naturel	13
I.8.2. Consommation de gaz naturel	13
I.9. Description du GL1/K (Nouveau train de liquéfaction de Skikda)	14
I.9.1. Situation géographique	14
I.9.2. Caractéristiques de production	14
I.9.3. Présentation des différentes unités	15
I.9.3.1. Unité de comptage	15
I.9.3.2. Unité de compression	15
I.9.3.3. Unités de traitement	16
I.9.3.4. Unité de liquéfaction	16
I.9.3.5. Unité de fractionnement	16
I.9.3.6. Stockage des produits finis	18
I.9.4. Utilités du méga-train	18
I.10. Conclusion	21
<i>CHAPITRE II : LA DECARBONATATION</i>	
II.1. Introduction	23
II.2. Décarbonatation du gaz naturel	23
II.2.1. Absorption aux amines	23

II.2.1.1. Absorption du CO₂ par l'aMDEA	24
II.2.1.2. Propriétés chimiques de l'aMDEA	24
II.2.1.3. Propriétés physiques de l'aMDEA	25
II.2.2. Base de conception de la section de décarbonatation	26
II.2.2.1. Colonne d'absorption	26
II.2.2.1.1. Types de garnissages	26
II.2.2.2. Aéro réfrigérant 12-MC35	27
II.2.2.3. Colonne de flash	27
II.2.2.4. Colonne de régénération du solvant	28
II.2.2.5. Echangeurs amine riche/amine pauvre	28
II.2.2.6. Stockage du solvant aMDEA	28
II.2.2.7. Rebouilleurs	29
II.2.2.8. Aéro réfrigérant 12-MC34	29
II.2.2.9. Ballon de reflux	29
II.2.2.10. Aéro réfrigérant 12-MC21	30
II.2.2.11. Filtration de l'aMDEA	30
II.3. Conclusion	31
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES	
III.1. Introduction	33
III.2. Matériels	33
III.3. Produits	33
III.4. Principe de la décarbonatation	33
III.5. Méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du gaz naturel alimenté et du gaz naturel décarbonaté	34
III.5.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	34
III.5.2. Appareillage (CPG)	35
III.5.3. Principe de fonctionnement	38
III.5.4. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du gaz naturel alimenté	39
III.5.4.1. Constituants de l'appareil	39
III.5.4.2. Conditions d'analyse	40
III.5.5. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du gaz naturel décarbonaté	41
III.5.5.1. Constituants de l'appareil	41
III.5.5.2. Conditions d'analyse	41
III.6. Analyse de l'aMDEA	41
III.6.1. La détermination de la densité de l'aMDEA	41
III.6.2. La détermination de la concentration de l'aMDEA pauvre dans la solution aqueuse	42
III.6.3. Analyse du CO₂ dans les solvants de l'aMDEA	43
III.7. Simulation du procédé de la section de décarbonatation par Aspen HYSYS V12	43
III.7.1. Les principales étapes de fonctionnement d'Aspen HYSYS V12	45
III.8. Conclusion	49

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
IV.1.Introduction	51
IV.2. Résultats des analyses effectuées par (CPG)	51
IV.2.1. Teneurs en CO₂ dans le gaz naturel à l'entrée et à la sortie	53
IV.3. Résultats des analyses de l'aMDEA	53
IV.3.1 La densité de l'aMDEA	53
IV.3.2.Dosage de l'aMDEA dans la solution aqueuse	54
IV.3.3.Résultats des analyses du CO₂ dans les solvants de l'aMDEA	56
IV.4.Discussions	57
IV.4.1. Analyses effectuées par (CPG)	57
IV.4.2. Analyses de l'aMDEA	58
IV.5.Résultats de la simulation du procédé de la section de décarbonatation	58
VI.5.1. Comparaison entre les paramètres donnés par la simulation et le design de la tête, et du pied de la colonne	61
IV.6. Calcul de la composition de CO₂ dans l'aMDEA riche	62
IV.7. Calcul du débit de solvant (aMDEA) pour Y_s = 50 ppm	64
IV.8. Conclusion	65
CONCLUSION GENERALE	67
REFERENCES	70

Liste des figures

Liste des figures

Liste des figures

<i>Numéro de figure</i>	<i>Titre de figure</i>	<i>Page</i>
Chapitre I		
<i>Figure I.1</i>	<i>Différents types de source géologique du gaz naturel.</i>	8
<i>Figure I.2</i>	<i>Tour de forage (onshore).</i>	9
<i>Figure I.3</i>	<i>Tour de forage (offshore).</i>	9
<i>Figure I.4</i>	<i>Stockage du gaz naturel.</i>	10
<i>Figure I.5</i>	<i>Transport du gaz naturel par gazoduc.</i>	11
<i>Figure I.6</i>	<i>Transport du gaz naturel par méthaniers.</i>	12
<i>Figure I.7</i>	<i>Situation géographique du complexe GLI/K dans la zone industrielle de Skikda.</i>	14
<i>Figure I.8</i>	<i>Schéma synoptique du processus du MEGA-TRAIN.</i>	15
<i>Figure I.9</i>	<i>Schéma simplifié de fractionnement.</i>	17
<i>Figure I.10</i>	<i>Utilités du méga-train.</i>	18
Chapitre II		
<i>Figure II.1</i>	<i>Structure de la N-méthyl diéthanol amine (MDEA).</i>	24
<i>Figure II.2</i>	<i>Types de garnissage.</i>	27
<i>Figure II.3</i>	<i>Schéma illustrant l'échangeur 12-MC22 A/B/C.</i>	28
<i>Figure II.4</i>	<i>Différentes parties de la section de décarbonatation.</i>	30
Chapitre III		
<i>Figure III.1</i>	<i>Principe général de la décarbonatation.</i>	34
<i>Figure III.2</i>	<i>Schéma d'appareillage d'un chromatographe.</i>	35
<i>Figure.III.3</i>	<i>Bouteilles du gaz vecteur.</i>	36
<i>Figure III.4</i>	<i>Injecteur de CPG (Laboratoire d'analyse de GLI/K).</i>	36
<i>Figure III.5</i>	<i>Colonne de CPG (Laboratoire d'analyse de GLI/K).</i>	37
<i>Figure III.6a</i>	<i>Détecteur (FID) de CPG (Laboratoire d'analyse de GLI/K).</i>	37
<i>Figure III.6b</i>	<i>Détecteur(TCD) de CPG (Laboratoire d'analyse de GLI/K).</i>	38
<i>Figure III.7</i>	<i>Chromatogramme de CPG.</i>	38

Liste des figures

Figure III.8	<i>Processus analytique de la chromatographie.</i>	38
Figure III.9	<i>Appareil CPG (Agilent, série US 10431051) utilisé (Laboratoire d'analyse de GL1/K).</i>	40
Figure III.10a	<i>Densimètre utilisé.</i>	41
Figure III.10b	<i>Mesure de la densité de l'aMDEA.</i>	41
Figure III.11	<i>Dosage de l'aMDEA.</i>	42
Figure III.12	<i>Le démarrage de Aspen HYSYS V12.</i>	45
Figure III.13	<i>Constituants du gaz et du liquide.</i>	45
Figure III.14	<i>Choix du model thermodynamique.</i>	46
Figure III.15	<i>Schéma de la simulation de procédé de la décarbonatation par le HYSYS.</i>	46
Figure III.16	<i>Composition du gaz alimenté.</i>	47
Figure III.17	<i>Conditions du gaz d'alimentation.</i>	47
Figure III.18	<i>Composition de l'aMDEA pauvre.</i>	48
Figure III.19	<i>Conditions de l'aMDEA pauvre.</i>	48
Chapitre IV		
Figure IV.1	<i>Chromatogramme du mélange gazeux (GN) de l'alimentation.</i>	51
Figure IV.2	<i>Chromatogramme du gaz naturel (GN) traité.</i>	52
Figure IV.3	<i>Le résultat du dosage.</i>	54
Figure IV.4a	<i>Variation du CO₂ (% mol) dans le (GN) à la sortie en fonction de CO₂ (% mol) dans le (GN) à l'entrée.</i>	59
Figure IV.4b	<i>Variation du CO₂ (% mol) dans l'aMDEA à la sortie en fonction de CO₂ (% mol) dans le (GN) à l'entrée.</i>	60
Figure IV.5	<i>Résultats de la colonne d'absorption.</i>	60
Figure IV.6	<i>Bilan matière au niveau de l'absorbeur.</i>	62

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Liste des tableaux

<i>Numéro de tableau</i>	<i>Titre de tableau</i>	<i>Page</i>
Chapitre I		
<i>Tableau I.1</i>	<i>Propriétés physiques du gaz naturel.</i>	4
<i>Tableau I.2</i>	<i>Composition du gaz naturel destiné à la liquéfaction au niveau de l'unité GL1K de Skikda (Algérie).</i>	6
<i>Tableau I.3</i>	<i>Utilisation des produits finis du GN.</i>	17
Chapitre II		
<i>Tableau II.1</i>	<i>Propriétés physiques du solvant aMDEA</i>	25
Chapitre III		
<i>Tableau III.1</i>	<i>Conditions des analyses chromatographiques.</i>	40
<i>Tableau III.2</i>	<i>Conditions de la colonne de lavage.</i>	44
<i>Tableau III.3</i>	<i>Composition du (GN) et de l'aMDEA.</i>	44
Chapitre IV		
<i>Tableau IV.1</i>	<i>Temps de rétention et aires de pic de CO₂ avant et après absorption.</i>	52
<i>Tableau IV.2</i>	<i>Teneurs en CO₂ dans le gaz naturel (Entrée/ Sortie).</i>	53
<i>Tableau IV.3</i>	<i>Densité de l'aMDEA.</i>	54
<i>Tableau IV.4</i>	<i>Résultats du dosage de l'aMDEA pauvre.</i>	55
<i>Tableau IV.5</i>	<i>Résultats du dosage de CO₂ dans l'aMDEA à l'entrée et à la sortie.</i>	56
<i>Tableau IV.6</i>	<i>Teneurs en CO₂ entrées/sorties de l'absorbeur</i>	58
<i>Tableau IV.7</i>	<i>Fractions molaires de l'aMDEA dans la solution aqueuse (à la sortie).</i>	59
<i>Tableau IV.8</i>	<i>Comparaison entre les paramètres donnés par la simulation et le design de la tête, et du pied de la colonne</i>	62
<i>Tableau IV.9</i>	<i>Fractions molaires de CO₂ entrées/sorties de l'absorbeur</i>	63
<i>Tableau IV.10</i>	<i>Débits du solvant calculés (kmol/h).</i>	65

Liste des abréviations

Liste des abréviations

- g/mol Gramme par mole.
- °C Degré Celsius.
- g/cm³ Gramme par centimètre cube.
- K Kelvins.
- % Pourcent.
- CO₂ Dioxyde de carbone.
- SO₂ Dioxyde de soufre.
- km Kilomètre.
- Km/h Kilomètre par heure.
- Kg/h Kilogramme par heure.
- GNL Gaz naturel liquéfié.
- AIE Agence internationale de l'énergie.
- Mds m³ Milliards de mètre cube.
- EJ Exa joules.
- m³ Mètre cube.
- U20 Unité 20.
- U30 Unité 30.
- U40 Unité 40.
- H₂S Sulfure d'hydrogène.
- atm Atmosphère.
- Nm³/h Normaux mètres cubes par heure.
- MW Mégawatt.
- Mg / Nm³ Milligramme par normo mètre cube.
- m³/an Mètre cube par année.
- m Mètre.
- t/h Tonne par heure.
- ppm Partie par million.
- KPa Kilo pascal.
- Mm Millimètre.
- min Minute.
- ml/min Millilitre par minute.

Liste des abréviations

- μ l Microlitre.
- GN Gaz naturel.
- BaCl₂ Chlorure de baryum.
- BaCO₃ Carbonate de baryum.
- NO Oxyde d'azote.
- HCl Acide chlorhydrique.
- H₂S Sulfure d'hydrogène.
- COS Sulfure de carbonyle.
- Psi Pound per square inch.
- CO₂ Gaz carbonique.
- CPG Chromatographe en phase gazeuse.
- PZ Pipérazine (activateur).
- COV Composés organique volatil.
- aMDEA Methyl diethanol amine activée.
- MEA Monoéthanol amine.
- DGA Diglycol amine.
- DEA Diéthanol amine.
- DIPA Disopropanol amine.
- GNL Gaz naturel liquéfié.
- GL1/K Nouveau train de liquéfaction de Skikda.
- GPL Gaz de pétrole liquéfié.
- APCI Air Product and Chemicals Incorporation.
- RA1K Raffinerie 1 de Skikda.
- PR Ping Robinson.
- MCR Multi composant réfrigérant.
- 24/03/2022 Jour/ mois/année.

Introduction générale

Introduction générale

Le nouveau train de GNL (MEGA TRAIN) est conçu pour produire 4,5 million de tonnes de GNL (Gaz naturel liquéfié) par an et peut fonctionner avec ou sans extraction des sous-produits (éthane, propane, butane, gazoline).

Le gaz naturel d'alimentation contient une quantité considérable de gaz carbonique, le passage des températures ambiantes à la température cryogénique (-162 °C) pour sa liquéfaction impose la nécessité d'éliminer ce gaz (CO₂) de la composition initiale afin d'éviter le colmatage des conduites dans les sections froides du processus par sa congélation.

L'élimination du gaz carbonique s'effectue dans la section de décarbonatation par absorption chimique, en utilisant une solution de 60 % massique eau et 40 % massique de l'aMDEA (Méthyle-Di éthanol Amine activée) dans une colonne d'absorption à garnissage en vrac (random packing).

Cette unité qui traite généralement le gaz naturel contenant une teneur en CO₂ de 0,21 % molaire, est conçue pour traiter un gaz contenant jusqu'à 2 % molaire. Néanmoins cette augmentation va influencer toute la chaîne gazière.

De ce fait, notre travail consiste en premier lieu d'effectuer des analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC) du gaz naturel contenant 0,21 % en CO₂ avant et après l'opération de l'absorption afin de montrer l'efficacité de cette dernière. Et en second lieu à étudier par simulation l'impact de la variation de la teneur en CO₂ dans le gaz naturel sur la performance de la section de décarbonatation.

Ce mémoire comprend quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre consistera à présenter des généralités sur le gaz naturel avec une description générale du nouveau train de liquéfaction (GNL1/K ; Skikda), pour pouvoir cerner toutes les conditions de travail ainsi que pour déterminer et comprendre le rôle et l'importance de chaque unité, ce qui nous permettra d'apprécier le rôle et l'influence de l'unité de décarbonatation (unité, objet de notre étude spécifique) sur le fonctionnement.
- ✓ Le deuxième chapitre s'intéressera d'assez près à la décarbonatation le procédé utilisé dans notre étude pour éliminer le CO₂ du gaz naturel.

Introduction générale

- ✓ Le troisième chapitre comprend le matériel et les différentes méthodes utilisées expérimentalement et dans l'étude théorique.
- ✓ Le quatrième chapitre concerne les résultats des deux parties expérimentale et théorique ainsi que leur interprétation.

Une conclusion générale achèvera ce mémoire.

Chapitre I

Généralités sur le gaz naturel et description du GL1/K

I.1. Introduction

Ce chapitre consistera en une revue de la littérature concernant le gaz naturel, ses propriétés physico-chimiques, sa composition, sa production et ses utilisations ainsi que les différents types de gaz naturel. En plus d'une présentation des différentes unités de complexe GL1/K de la zone industrielle de Skikda.

I.2. Le gaz naturel

Le gaz naturel, est un mélange gazeux d'hydrocarbures naturellement présent dans certaines roches poreuses. Extrait par forage, il est utilisé comme combustible fossile ou par la carbochimie, c'est l'hydrocarbure le plus simple qui existe dans la nature [1].

I.2.1 Propriétés physicochimiques du gaz naturel

I.2.1.1 Propriétés physiques

Les différentes propriétés physiques du gaz naturel sont présentées dans le tableau (I.1).

Tableau I.1. Propriétés physiques du gaz naturel [2].

Propriétés	Indications
Odeur et apparence	Gaz incolore et inodore mais contenant un produit odorant (mercaptan pour la détection des fuites)
Masse molaire	16,7 g/mol
Densité de vapeur à 15 °C	0,58 (plus léger que l'air =1)
Masse volumique	0,72 g/cm ³
Point de liquéfaction	109 K
Point de solidification	88 K
Solubilité dans l'eau	0,00023 g/mol
Pourcentage de substances volatiles (%)	100 %

I.2.1.2. Propriétés chimiques

- Le gaz naturel est le combustible fossile le moins polluant, La forme gazeuse du gaz naturel, lors de la combustion, libère une importante quantité de chaleur.
- Il est hautement combustible, capable d'enflammer spontanément lors de l'application des étincelles et sans elle à une certaine température.
- Il a toutes les propriétés chimiques de son constituant principal (le méthane).
- Entre dans des réactions de substitution, la pyrolyse subit une déshydrogénation réfraction.
- Comprimé et liquéfié à basse température et des pressions élevées.

I.3. Composition du gaz naturel

Le gaz naturel est un mélange du méthane, de l'éthane, du propane, des isomères du butane et des isomères du pentane. D'autres composés tels que le dioxyde de carbone, l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote peuvent également être trouvés. La composition du gaz naturel n'est jamais la même. Cependant, on peut dire que son composant principal est le méthane [3].

Sous sa forme commercialisable, Le gaz naturel est considéré comme un combustible propre. Il ne contient presque pas de soufre et ne produit pratiquement aucun dioxyde de soufre (SO₂). Ses émissions d'oxydes d'azote sont plus faibles que celles du pétrole ou du charbon et celles de gaz carbonique (CO₂) sont inférieures à celles des autres combustibles fossiles.

Tableau I.1. Composition du gaz naturel destiné à la liquéfaction au niveau de l'unité GLI/K [4].

Composant	% Molaire
Hélium	0,19
Azote	5,78
Méthane	82,49
Ethane	07,25
Propane	2,35
Isobutane	0,47
Normal-butane	0,68
Iso-pentane	0,15
Normal-pentane	0,19
Hexane	0,23
CO ₂	0,21
H ₂ O	0,01

I.4. Différents types de gaz naturel

Il existe plusieurs formes de gaz naturel, se distinguant par leur origine, leur composition et le type de couche géologique réservoirs dans lesquelles ils se trouvent (**Figure I.1**). Néanmoins, ce gaz est toujours composé principalement de méthane et issu de la désagrégation d'anciens organismes vivants.

I.4.1. Gaz conventionnel non associé

C'est la forme la plus exploitée de gaz naturel, son processus de formation est assez similaire à celui du pétrole. Le marché international du gaz naturel et ses réseaux de transport par gazoducs et méthaniers étaient principalement alimentés par ce type de gaz conventionnel non associé [5].

I.4.2. Gaz associé

Le gaz associé est le gaz présent en solution dans le pétrole, séparé de ce dernier lors de l'extraction. Longtemps considéré comme un déchet, de plus en plus soit réinjecté dans le gisement géologique (contribuant à y maintenir la pression afin de maximiser l'extraction du

pétrole), soit valorisé énergétiquement [6].

I.4.3. Gaz biogénique

Il est issu de la fermentation par des bactéries de sédiments organiques. Les gisements biogéniques (environ 20 % des réserves connues de gaz conventionnel) sont en général petits, dispersés et situés à faible profondeur. Il a moins de valeur énergétique (par mètre cube) que le gaz thermogénique, car contenant une part significative de gaz non combustibles (dioxyde de carbone notamment) et ne fournissant pas d'hydrocarbures plus lourds que le méthane [7].

I.4.4. Gaz de charbon

Le charbon contient naturellement du méthane et du dioxyde de carbone dans ses pores. Historiquement, ce gaz est surtout connu pour la menace mortelle qu'il présente sur la sécurité des mineurs, Cependant, son exploitation est en plein développement [8].

I.4.5. Gaz de schiste

Certains schistes contiennent du méthane issu de la dégradation du kérogène présent dans le schiste et piégé dans ses feuillets et microfissures. Mais, il existe deux grandes différences par rapport aux réserves de gaz conventionnel. La première est que le schiste est à la fois la roche source du gaz et son réservoir. La seconde est que l'accumulation n'est pas discrète (beaucoup de gaz réuni en une zone restreinte) mais continue (le gaz est présent en faible concentration dans un énorme volume de roche), ce qui exige une technique spécifique pour son exploitation [9].

I.4.6. Hydrates de méthane

Les hydrates de méthane (aussi appelés clathrates de méthane) sont des structures solides contenant du méthane prisonnier. Ils sont issus de l'accumulation de glace contenant des déchets organiques. On trouve ces hydrates dans le pergélisol ou sur le plancher ou fond océanique .

Ce schéma montre des différents types de source géologique du gaz naturel [10].

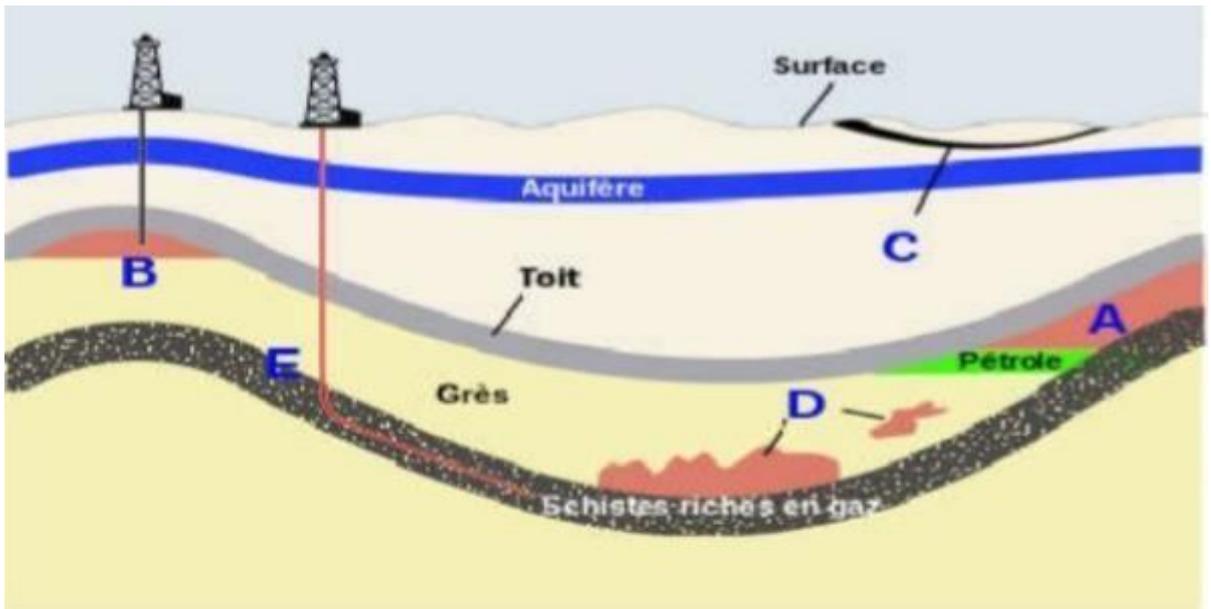


Figure. I.1. Différents types de source géologique du gaz naturel [10].

- A** : Gaz naturel associé (à un réservoir de pétrole).
- B** : Gaz naturel conventionnel non associé.
- C** : Gaz de couche (ou gaz de houille).
- D** : Gaz de réservoir ultracompact.
- E** : Gaz de schiste.

I.5. Le forage

Le pétrole et le gaz se trouvent dans les profondeurs du sous-sol depuis des millions d'année. Pour réaliser l'extraction des hydrocarbures, il faut creuser jusqu'aux gisements, enfouis jusqu'à plusieurs kilomètres sous terre. Des techniques de cartographie et de sismographie permettent d'identifier les réserves potentielles des gaz techniquement et économiquement exploitables. Les études peuvent se réaliser sur terre (onshore) (**Figure I.2**) et en mer (offshore) (**Figure I.3**), selon deux techniques différentes : chocs ou vibrations sonores pour le sol et production d'onde sismique pour repérer les gisements en mer [11].

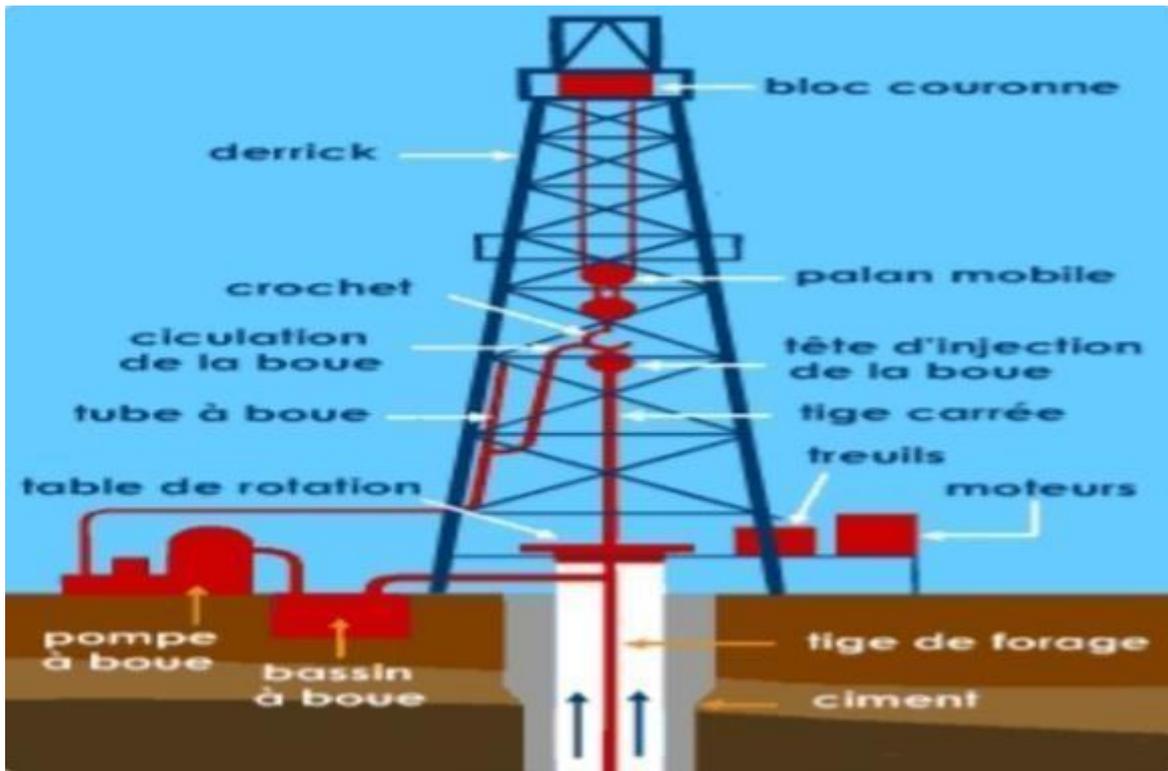


Figure I.2. Tour de forage (onshore) [12].

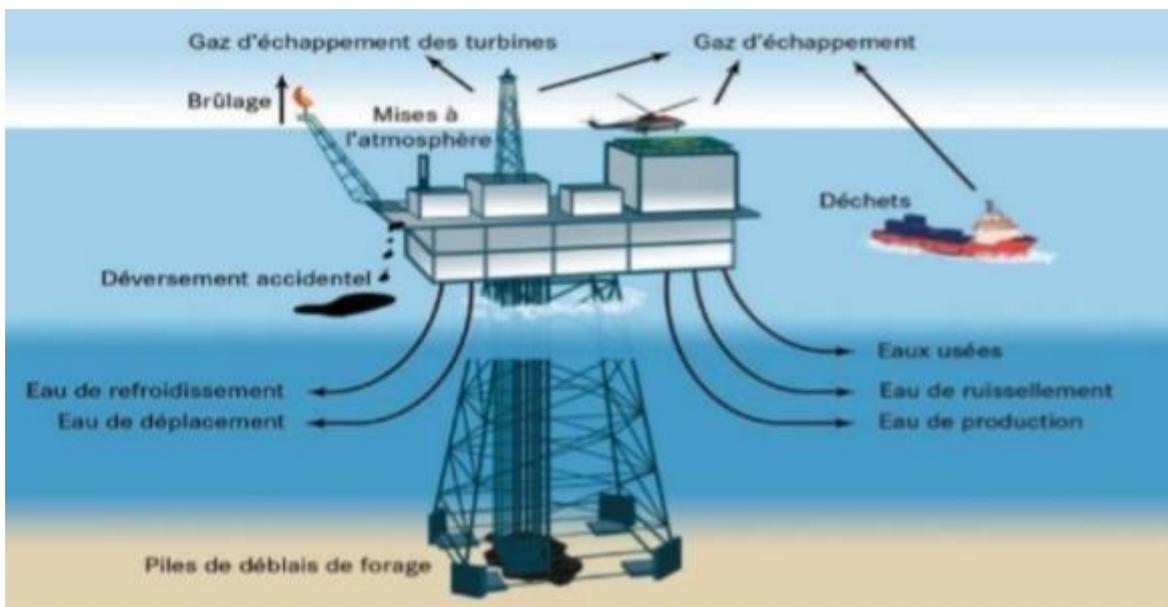


Figure I.3. Tour de forage (offshore) [11].

I.6. Stockage et transport du gaz nature

I.6.1. Stockage

Le stockage du gaz naturel tient un rôle stratégique dans son approvisionnement : il permet de le sécuriser et de pallier d'éventuelles ruptures. Il sert également de réserve de production lorsque le gaz naturel n'est pas utilisé immédiatement après production et transport. La consommation de gaz naturel étant très saisonnière (plus élevée l'hiver que l'été), les réservoirs souterrains sont donc indispensables pour stocker les excédents de gaz en été, qui sont ensuite soutirés sur les mois d'hiver. Le stockage permet ainsi de pallier une pointe de froid en urgence (**Figure I.4**).



Figure I.4. Stockage du gaz naturel [9].

Il existe trois techniques principales de stockage souterrain [13] :

- **Le stockage en nappe aquifère** : Consiste à reconstituer l'équivalent géologique d'un gisement naturel en injectant le gaz dans une couche souterraine de roche poreuse contenant de l'eau et recouverte d'une couche imperméable formant une couverture étanche, le tout ayant une forme de dôme.
- **Le stockage en cavité saline** : Consiste à créer par dissolution à l'eau douce une cavité souterraine artificielle de grande taille dans une roche sédimentaire

composée de sel gemme (cristaux de chlorure de sodium). L'imperméabilité naturelle du sel gemme permet le stockage du gaz.

- **Le stockage en gisement épuisé** : Du gaz sous pression est injecté dans des anciens gisements d'hydrocarbures naturellement imperméables, qui sont reconvertis pour le stockage.

I.6.2. Transport du gaz naturel

L'internationalisation des échanges rend la question de transport sensible, car il comporte des contraintes qui influent sur le développement.

✓ **Par gazoduc**

C'est l'option la plus répandue, et elle est quatre à cinq fois plus coûteuse que le transport du pétrole par pipeline. Le gaz doit être comprimé tous les 120 à 150 km par des stations de compression car c'est la différence de pression qui provoque le déplacement du gaz à une vitesse de 15 à 20 km/h.



Figure I.5. Transport du gaz naturel par gazoduc [9].

✓ **Par méthanier**

Dans le cas de longues distances ou de difficultés liées aux conditions géopolitiques ou géographiques des pays traversés, le transport est fait par méthanier. Cela nécessite de liquéfier le gaz naturel pour simplifier son transport. Le taux de progression des échanges par méthanier augmente de 7 % par an.



Figure I.6. Transport du gaz naturel par méthaniers [11].

I.7. Utilisations du gaz naturel

Le gaz naturel joue un rôle majeur dans l’approvisionnement énergétique,[14]

- Le Marché résidentiel

Il est connu surtout pour son usage domestique, le chauffage et la cuisson, et 30% de la consommation du gaz naturel au niveau mondial est destinée à ce secteur.

- Le secteur industriel

Le gaz naturel est utilisé comme matière première dans l’industrie chimique, notamment pour la pétrochimie et le raffinage. A titre d’exemple, on peut citer la synthèse de l’ammoniac et de l’urée, et la synthèse du méthanol utilisé comme base d’additif des essences. Au niveau mondial, la part du gaz utilisée comme matière première est très faible (4%) par rapport à son utilisation industrielle.

- La production d’électricité

Depuis une dizaine d’année, le secteur électrique est devenu le moteur principal de l’augmentation de l’utilisation du gaz naturel dans le monde, une tendance qui devrait se poursuivre .

I.8. Le gaz naturel en Algérie

I.8.1. Production de gaz naturel

L'Algérie est un pays fournisseur de gaz naturel à l'Europe depuis 1964, d'abord en Angleterre, puis en France, à travers les flux de GNL. SONATRACH joue un rôle important dans l'économie algérienne. Il convient de noter que la SONATRACH procure plus de 95% des recettes d'exportation du pays et qu'elle assure plus de 51 % des recettes budgétaires.

L'Agence internationale de l'énergie (AIE) classait l'Algérie au 10^{ème} rang mondial des producteurs de gaz naturel en 2018 avec 2,4 % de la production mondiale et au 7^{ème} rang mondial des exportateurs de gaz naturel avec 5,2 % du total mondial.

En 2019, l'Algérie a produit 86,2 milliards de m³ de gaz naturel, soit 3,10 EJ (exa joules), en baisse de 8,1 % en 2019 mais en progression de 12 % depuis 2009. Elle se classe au 10^{ème} rang mondial avec 2,2 % de la production mondiale et au 1^{er} rang en Afrique.

En 2019, les exportations de gaz naturel de l'Algérie par gazoduc ont atteint 26,7 Mds m³, destinées surtout à l'Espagne : 11,4 Mds m³ et à l'Italie : 9,7 Mds m³. Ses exportations par voie maritime sous forme de GNL ont atteint 16,6 Mds m³, destinées surtout à la Turquie : 5,8 Mds m³, à la France : 3,6 Mds m³ et à l'Italie : 2,9 Mds m³. Le total de ses exportations (42,3 Mds m³) la classe au 7^{ème} rang mondial avec 3,3 % du total mondial, derrière la Russie, le Qatar, les États-Unis, la Norvège, l'Australie et le Canada [15].

I.8.2. Consommation de gaz naturel

En 2019, l'Algérie a consommé 45,2 milliards de m³ de gaz naturel, soit 1,63 EJ (exa joules), en progression de 4,2 % en 2019 et de 73 % depuis 2009. Elle se classe au 19^{ème} rang mondial avec 1,2 % de la consommation mondiale. Sa consommation absorbe 52 % de sa production.

La consommation intérieure de gaz naturel est consacrée pour 44 % à la production d'électricité, pour 9 % aux besoins propres de l'industrie énergétique, pour 7,5 % aux usages non énergétiques (chimie) et pour 36 % à la consommation finale énergétique (secteur résidentiel ; 20,6 %, industrie : 11 %) [16].

I.9. Description du GL1/K (Nouveau train de liquéfaction de Skikda)

I.9.1. Situation géographique

Le nouveaux train de GNL (Méga-train) est situé à l'intérieur de complexe, au nord-ouest du train de liquéfaction actuel, le nouveau train vient pour réaliser la production en GNL qui permet de satisfaire toute la demande des clients, qui ne cesse d'augmenter d'une année à une autre, notamment avec l'arrêt des unités U20, U30 et U40 suite à l'incident du 19/01/2004.

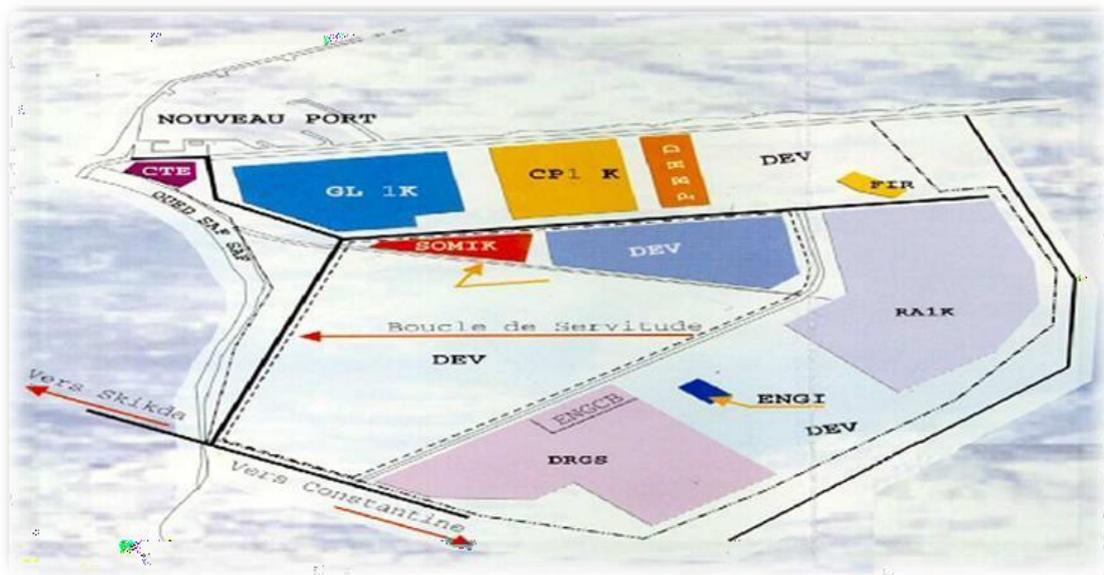


Figure I.7. Situation géographique du complexe GL1/K dans la zone industrielle de Skikda.

I.9.2. Caractéristiques de production

Le Nouveau Train de GNL a été conçu pour une capacité de production de **4,5 Millions** de tonnes de GNL par an, et peut fonctionner avec ou sans extraction des sous-produits (Ethane, Propane, Butane, 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, **52%** méthane).

Etant donné que l'usine Helison est aussi alimentée en gaz enrichi en hélium par les unités existantes de **GL1/K**, l'azote et le Fuel Gaz retournés sont aussi utilisés par ces unités.

I.9.3. Présentation des différentes unités

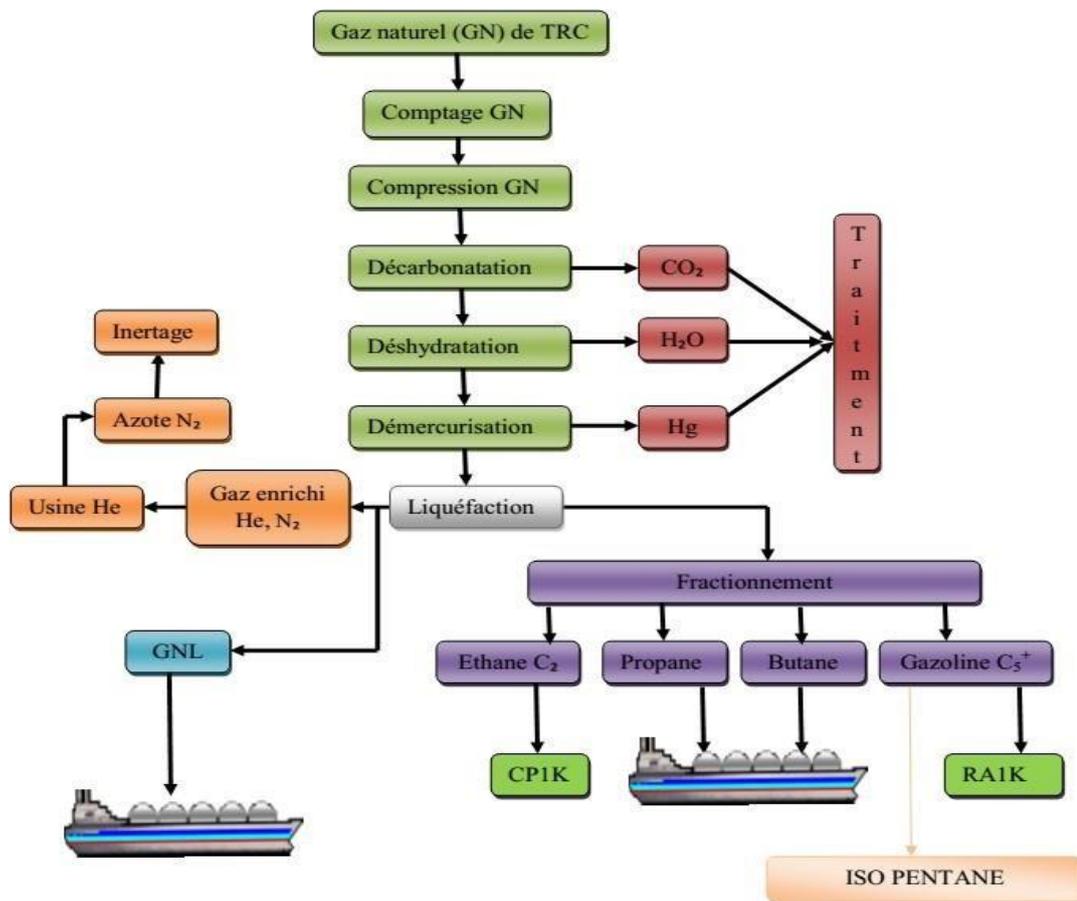


Figure I.8. Schéma synoptique du processus du MEGA-TRAIN.

Le schéma synoptique (Figure I.8) montre les unités suivantes :

I.9.3.1. Unité de comptage

Son rôle est de compter les quantités de GN consommées, le comptage sert à fournir les éléments nécessaires pour le calcul des divers bilans de l'usine ainsi que pour les besoins de facturation avec le fournisseur RTE.

I.9.3.2. Unité de compression

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

I.9.3.3. Unités de traitement

- **Unité de décarbonatation**

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**

L'élimination de l'eau contenue dans le gaz naturel est nécessaire car il se solidifie et provoque le bouchage de l'échangeur principal.

- **Unité de démercurisation**

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

I.9.3.4. Unité de liquéfaction

La liquéfaction constitue l'étape la plus importante dans le processus de production de GNL. Elle consiste à combiner entre l'abaissement de la température du gaz et l'augmentation de sa pression ; c'est-à-dire on comprime suffisamment le gaz puis on enlève sa chaleur par le biais d'un fluide réfrigérant (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 réfrigérant est le propane, la chaleur du gaz naturel est ainsi enlevée, le GN est liquéfié à une température de -162 °C sous la pression atmosphérique et stocké dans un bac de 150 000 m³.

I.9.3.5. Unité de fractionnement

Les constituants dits "lourds" du gaz naturel sont séparés au niveau de cette unité. Ceci afin de respecter les spécifications commerciales du **GNL**. Ces constituants sont :

- L'éthane
- Le propane
- Le butane
- La gazoline (C5+)

Le nouveau Train de GNL est dimensionné pour pouvoir aussi fonctionner avec réinjection totale de ces produits.

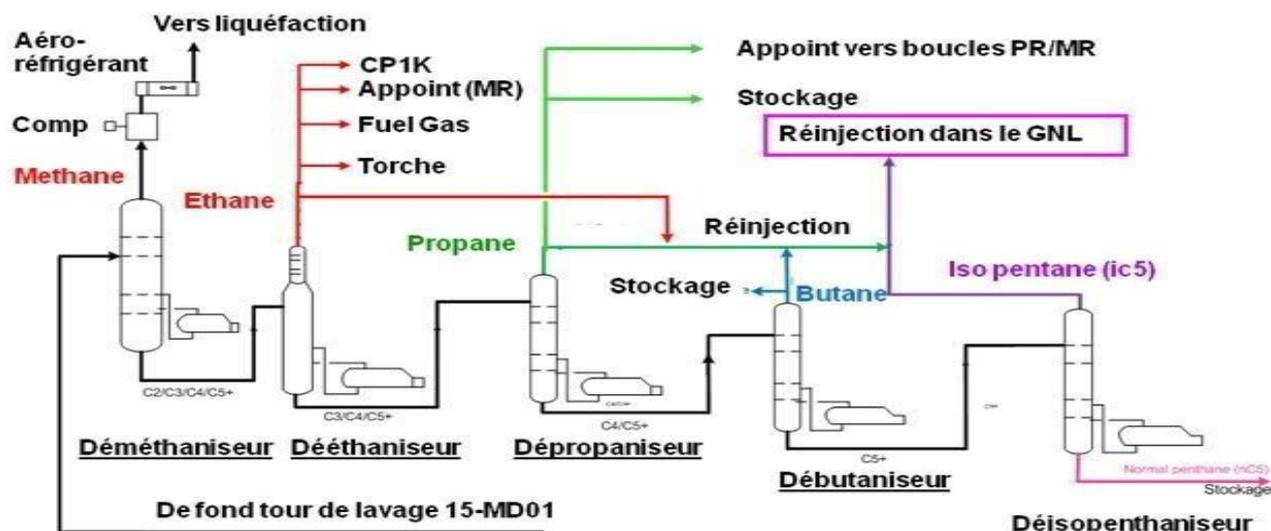


Figure I.9. Schéma simplifié de fractionnement.

- Les différentes utilisations de ces produits finis (produits Lourds du GN) sont montrées dans le tableau suivant : Alimentation CP-1/K.
- Réinjection dans le GNL.
- Réinjection dans le Fuel Gaz.
- Appoint dans la boucle.

Tableau I.3. Utilisation des produits finis du GN.

Ethane	MR
Propane	-Stockage et expédition -Réinjection dans le GNL Appoint dans la boucle PROPANE
Butane	- Stockage et expédition - Réinjection dans le GNL
Gazoline (iC ₅)	- Réinjection dans le GNL
Gazoline (nC ₅)	- Stockage et expédition vers RA1/K

I.9.3.6. Stockage des produits finis

- Un bac de stockage de GNL de 150000 m³, du type confinement integral avec une structure extérieure en béton armé précontraint à toit suspendu et une cuve interne en acier à 9 % de nickel.
- Une sphère de stockage de gazoline de capacité totale de 3760m³.
- Un bac de stockage de propane de capacité totale de 66000 m³ (type confinement intégral).
- Un bac de stockage de butane de capacité totale de 66000 m³ (type confinement intégral).
- Une unité de réfrigération de GPL (propane et butane).

Cette unité 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 renvoyé au stockage au Nouveau Train.
- Le butane et le propane chauds venant de la Raffinerie de Skikda (RA1K). Ces produits sont sous-refroidis puis renvoyés au stockage dans les bacs du nouveau train de GNL.

I.9.4. Utilités du méga-train

Ces installations fournissent les utilités nécessaires au fonctionnement du nouveau train de GNL.

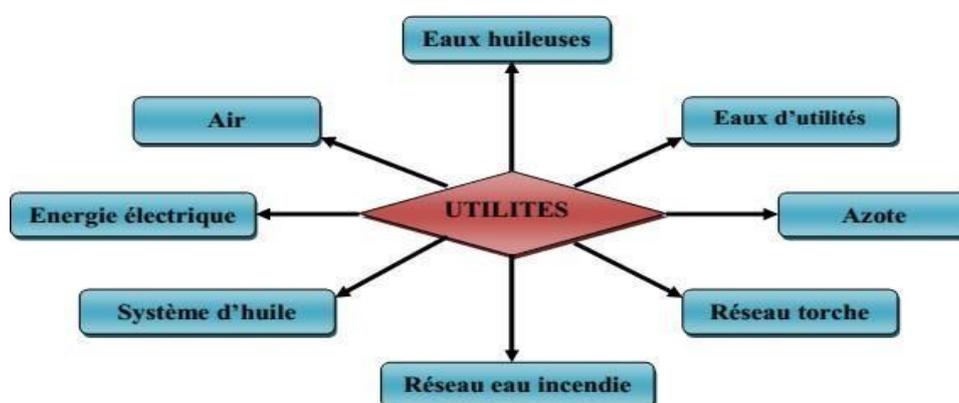


Figure I.10. Utilités du méga-train.

a. L'énergie électrique

- Cinq diesels Générateurs d'une puissance unitaire de 1,8 MW. Ces équipements servant à fournir l'énergie électrique nécessaire pour le démarrage et pour l'arrêt sécurisé des installations.
- Cinq turbos générateurs (turbines à gaz entraînant des alternateurs) d'une puissance unitaire de 25 MW.
- Six sous stations pour la distribution électrique.

b. Production d'air instrument et d'air service

Trois compresseurs d'une capacité unitaire de 3300 Nm³/h, munis d'une batterie, de sècheurs et de ballons de recette associés. Cette unité produit de l'air instrument sec pour les besoins de l'instrumentation (vannes, positionneurs....etc.) ainsi que de l'air service non séché pour les besoins utilitaires des installations (nettoyage par exemple).

c. Eaux huileuses

Le but de ce système est de récupérer les eaux contaminées ainsi que les eaux de pluie à partir de l'ensemble de l'usine. Les eaux contaminées sont séparées par différence de densité avant d'être rejetées comme eau propre dans le canal de rejet eau de mer existant. L'huile récupérée est brûlée à la torche chaude, la collecte d'eau se fait dans six bassins implantés dans l'ensemble de l'usine.

d. Eaux d'utilités

✓ **Eau industrielle ou de service**

Cette eau soutirée à partir du réseau du complexe GL1/K, est stockée dans un bac. Ce bac a une capacité de 610 m³. Il est équipé de deux tubulures de sortie placées l'une au-dessus de l'autre. La tubulure de fond alimente une pompe pour maintenir le réseau incendie en pression, et la tubulure supérieure alimente le réseau eau de service (nettoyage, échantillonneurs) et le package d'eau potable.

✓ **Eau déminéralisée**

Elle est utilisée pour alimenter :

- Les unités de décarbonatation et de stockage MDEA pour appoint et lavage.
- Le système de lavage des turbines à gaz.
- Le laboratoire.

- L'unité de refroidissement en appoint.

e. Le réseau d'azote

Le nouveau train de GNL ne dispose pas d'équipements de production d'azote, à l'exception d'une bouteille de stockage liquide et d'évaporateurs. Il est connecté sur le réseau de GL1/K qui est alimenté en azote gazeux par le Complexe MESSER ALGERIE où l'azote est extrait à partir de l'air.

f. Système torche et brûlot

- Une torche recevant les effluents gazeux des unités du nouveau train de GNL et du complexe existant. La hauteur de cette torche est de 150 mètres. Elle est montée sur un seul derrick comprenant trois futs (deux pour le nouveau train et une pour les unités existantes de **GL1/K**).
- Une torche à basse pression (torche confinée) recevant le torchage de boil off du nouveau train de GNL et du complexe **GL1/K** existant.
- Un brûlot recevant les liquides torchés à partir du nouveau train de GNL et du complexe existant.

g. Réseau anti incendie

Le réseau anti incendie du nouveau train de GNL est alimenté par une pompe électrique située à la pomperiez eau de mer du complexe **GL1/K**. Ce réseau est interconnecté à celui de **GL1/K** en trois points. En marche normale, ce réseau est maintenu en pression par de l'eau industrielle (de barrage).

h. Système d'huile chaude

Le rôle de ce système est 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 trois unités :

- Unité 08 : Stockage de l'huile et compensation des pertes par appoint aux unités.
- Unité 18 : Chauffage de l'huile pour les échangeurs du traitement du gaz et pour le réchauffeur de Fuel Gaz.
- Unité 58 : Chauffage de l'huile pour les échangeurs du fractionnement et pour le réchauffeur de gaz naturel.

I.10. Conclusion

Aussi bien que le pétrole, le gaz naturel est un hydrocarbure naturel. Il constitue une ressource énergétique économique, fiable et performante. Le gaz naturel est débarrassé de la plupart des sous-produits (de l'éthane, du propane, du butane et du pentane) et de tous les constituants non énergétiques, dans des usines de traitement, avant d'être mis sur le marché et introduit dans un gazoduc.

Chapitre II
La décarbonatation

II.1. Introduction

Le gaz naturel est aujourd'hui une principale source alternative en énergie avec moins d'impact environnemental. Il est acheminé aux consommateurs par voie classique (transport par canalisation – gazoduc). Cependant, la distance accrue du transport par pipeline rend cette alternative peu économique. Le transport liquide (gaz naturel liquéfié (GNL)) est la voie la plus avantageuse. Le gaz subit de multiples modes de transformation à très basse température, permettant au dioxyde de carbone des équipements énergétiques et des installations industrielles de geler en réduisant le rendement des installations. De plus, la présence de CO₂ peut entraîner la corrosion des équipements. Par conséquent, il est important d'éliminer les traces de CO₂ avant la liquéfaction du gaz naturel [17].

II.2. Décarbonatation du gaz naturel

Avant liquéfaction, le gaz naturel doit subir trois traitements pour éliminer trois éléments nuisibles au fonctionnement de la centrale : Le CO₂ (anhydride ou gaz carbonique), l'eau et le mercure.

Notre étude est focalisée sur l'élimination du gaz carbonique du gaz naturel au niveau de la section de décarbonatation (méga train). Dans ce chapitre nous décrivons le procédé d'absorption du CO₂ par des solutions d'amines et notamment le procédé de référence utilisant comme solvant le méthyle diéthanolamine activé (aMDEA) à 40 % massique [18].

II.2.1. Absorption aux amines

Il s'agit de procédés courants dans l'industrie chimique utilisant des solutions aqueuses alcanol amines pour le traitement de flux gazeux contenant du sulfure d'hydrogène (H₂S) et du dioxyde de carbone (CO₂). Cependant, selon la composition et les conditions de fonctionnement de gaz d'alimentation, différentes amines peuvent être choisis 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 les plus utilisées sont : la mono éthanol amine (MEA) et la di glycol amine (DGA).

L'amine secondaire la plus répandue est la diéthanol amine (DEA), alors que la diisopropanol amine (DIPA) est un autre exemple d'une amine secondaire, qui n'est plus répandue en tant que la DEA dans les procédés de traitement par l'amine.

Les exemples les plus fréquents des amines tertiaires sont la méthyle diéthanolamine (MDEA) et la méthyle diéthanol amine activée (aMDEA) [19].

II.2.1.1. Absorption du CO₂ par l'aMDEA

Un moyen très efficace de menacer les gaz résiduaire consiste à utiliser des colonnes d'absorption utilisant des solutions d'amine. Outre l'absorption physique, les amines réagissent également avec le CO₂ et l'élimine ainsi efficacement du gaz naturel.

La méthyle diéthanolamine, également connue sous le nom de N- méthyle diéthanolamine et plus communément sous le nom de MDEA, est le composé organique de formule CH₃ N (C₂ H₄ OH)₂. C'est un liquide incolore avec une odeur d'ammoniaque . Il est miscible à l'eau, à l'éthanol et au benzène . Une amine tertiaire, largement utilisée comme agent édulcorant dans les produits chimiques, les raffineries de pétrole, la production de gaz de synthèse et le gaz naturel [20].

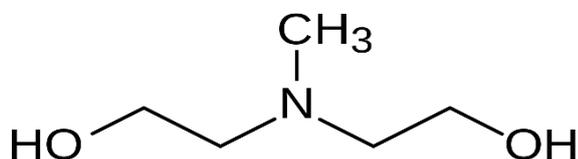


Figure II.1. Structure de la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA).

Dans l'industrie, les solutions MDEA activées (aMDEA) sont obtenues en ajoutant la pipérazine (PZ) aux solutions aqueuses de méthyle diéthanol amine (MDEA) afin d'obtenir une plus grande absorption de CO₂ [21].

II.2.1.2. Propriétés chimiques de l'aMDEA

L'aMDEA comprend un groupe hydroxyle (OH) qui sert à réduire la tension de vapeur et augmenter la solubilité dans l'eau et un groupe aminé qui donne au composé les caractéristiques d'élimination du CO₂.

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.

II.2.1.3. Propriétés physiques de l'aMDEA

Les principales caractéristiques physiques de l'aMDEA sont regroupées dans le tableau (II.1).

Tableau II.1. Propriétés physiques du solvant aMDEA [22].

Propriétés	aMDEA
Activateur	Piperizine
Masse moléculaire (g/mol)	119
Densité (g/cm ³)	1,04
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

II.2.2. Base de conception de la section de décarbonatation (méga train)

Cette section concerne la réduction des niveaux de CO₂ à 50 ppm pour éviter la solidification de la partie liquéfiée et limiter les émissions des composés organiques volatils (COV) à une valeur moins de 150 mg/Nm³. Le procédé utilisé est celui de BASF, activé avec le méthyle diéthanolamine (aMDEA) [23].

II.2.2.1. Colonne d'absorption

La colonne de décarbonatation 12-MD21 est conçue pour éliminer le CO₂ contenu dans le gaz naturel par absorption chimique par une solution de l'aMDEA pauvre (40 % de l'aMDEA massique). Cette solution aqueuse 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 mètre comprenant des distributeurs de liquides intermédiaires). De ce fait, la solution utilisée est mise en contact avec du gaz naturel circulant à contre-courant de bas en haut à travers le lit garni. Le gaz débarrassé du CO₂ quitte la tête de l'absorbeur pour être dirigé vers l'unité de déshydratation.

II.2.2.1.1. 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 les plus étudiés.
- **Les garnissages structurés** sont plus récents ; elles se présentent sous la forme de tissus métalliques laminés ou d'une combinaison de panneaux ondulés et perforés.

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) [23].

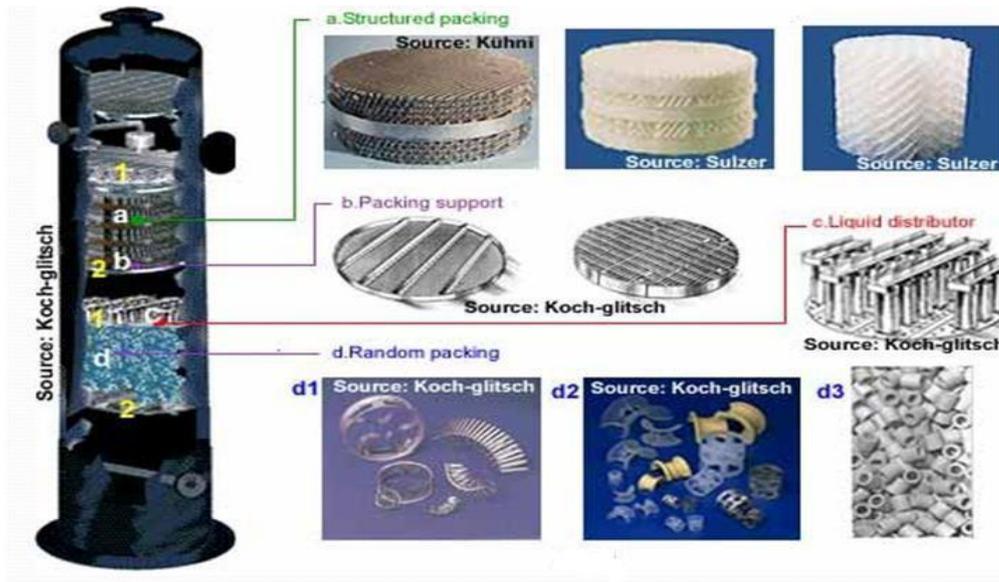


Figure II.2. Types de garnissage.

II.2.2.2. Aéro réfrigérant 12-MC35

Le rôle de cet équipement est de refroidir le gaz sortant en tête de l'absorbeur. Il est composé de trois caissons et comprend neuf 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. Pour une teneur habituelle 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.

II.2.2.3. Colonne de flash

Cette colonne contient un lit de garnissages en haut duquel l'amine riche est introduite pour subir une détente de 67 à 4,5 bars 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 [24].

II.2.2.4. Colonne de régénération du solvant

Le régénérateur 12-MD27 contient deux lits garnis. Il est conçu pour extraire le dioxyde de carbone contenu dans la solution d'amine, ce qui produira une solution diluée qui sera refroidie et acheminée vers l'absorbeur en boucle fermée. La solution riche est introduite dans le régénérateur par le haut et circule à travers le lit à garnissage contre le flux de solution vaporisée (principalement de la vapeur) circulant du bas vers le haut. La charge augmente la surface de contact entre l'amine et la vapeur, augmentant ainsi l'efficacité de capture du CO₂.

II.2.2.5. Echangeurs amine riche/amine pauvre

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

- Réchauffer la charge de l'amDEA riche entrant au régénérateur (124 °C).
- Refroidir la charge de l'amDEA pauvre qui sera dirigée vers l'absorbeur (48 °C).

Trois échangeurs 12-MC22-A/B/C du type à plaques sont conçus pour traiter chacun 50 % du débit total. En marche normale, deux échangeurs sont utilisés, le troisième étant en position de secours (standby). La Figure (II.3) montre l'échangeur 12-MC22 A/B/C de la section de décarbonatation.



Figure II.3. Schéma illustrant l'échangeur 12-MC22 A/B/C [25].

II.2.2.6. Stockage du solvant aMDEA

Deux bacs sont destinés au stockage de la solution, ils sont utilisés pour faire l'appoint de solvant pour le processus.

- 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 bac de mélange de solvants (02-MF21) a une capacité de 400 m³. Il est utilisé pour stocker l'amine diluée avec de l'eau déminéralisée à une concentration de 40 % d'amine.

II.2.2.7. Rebouilleurs

L'énergie est fournie à la colonne de régénération par les rebouilleurs 12-MC23-A/B qui utilisent de l'huile chaude en provenance de l'unité dix-huit 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 Ketteler, 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 débarrassent 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 [26].

II.2.2.8. Aéro réfrigérant 12-MC34

Cet aéro-réfrigérant comprend deux caissons, quatre faisceaux et six 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 le liquide et la vapeur sont séparés.

II.2.2.9. 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 (COV) rejetés vers l'atmosphère à 150 mg/Nm³. Le liquide condensé, essentiellement de l'eau, est pompé comme reflux vers le régénérateur par les pompes de reflux 12-MJ33/A.

II.2.2.10. Aéro réfrigérant 12-MC21

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.

II.2.2.11. Filtration de l'aMDEA

Les impuretés autres que les hydrocarbures peuvent aussi causer des moussages sur le circuit d'amine. Pour minimiser l'accumulation de ces impuretés, une partie du flux d'amine en circulation est traitée dans les systèmes de filtration suivants : pré filtres, filtre à charbon actif et post-filtre. L'amine filtrée est ensuite remplie à l'orifice d'aspiration de la pompe 12-MJ21 A/B/C ou au réservoir 02-MF21.

La figure ci-dessous illustre bien les différentes parties de la section de décarbonation.

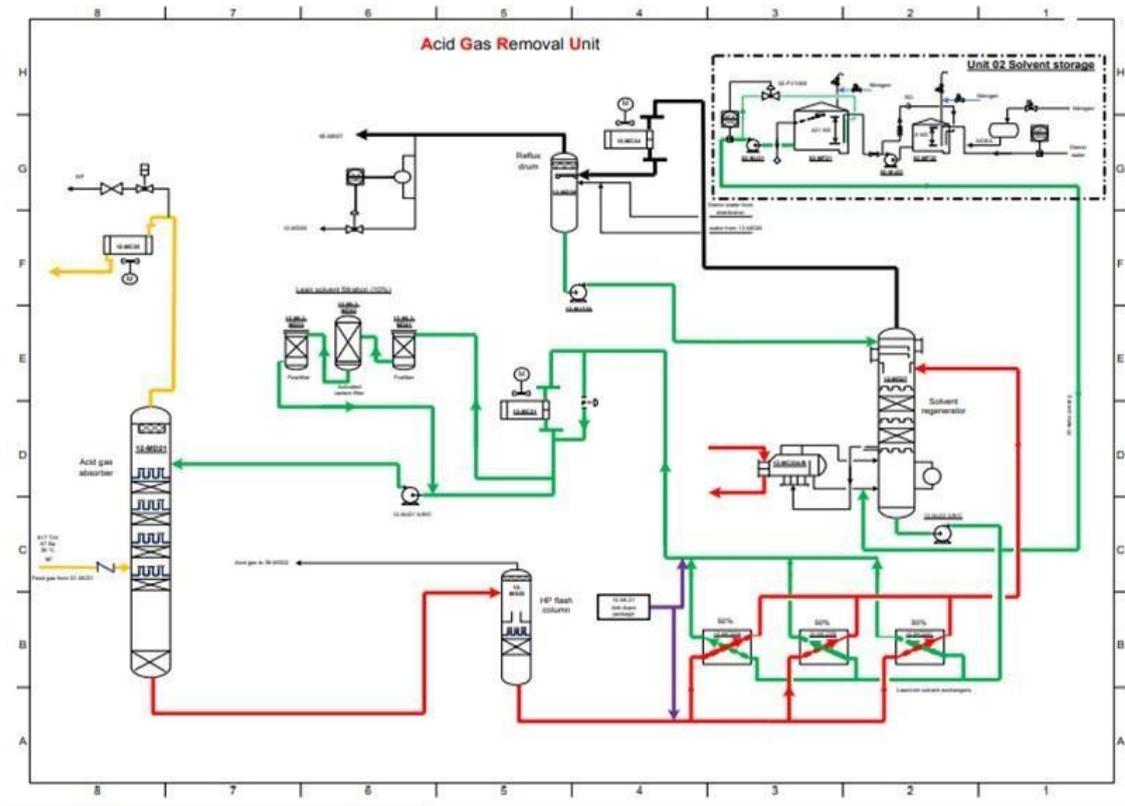


Figure II.4. Différentes parties de la section de décarbonation.

II.3. Conclusion

A la fin de ce chapitre on peut dire que la décarbonatation du gaz naturel par absorption passe par l'utilisation de solvants destinés à solubiliser préférentiellement le CO₂. Ainsi, on a principalement recours aux amines, en particulier la diméthyle éthanol amine activée (aMDEA) utilisée dans notre étude qui possède une capacité élevée d'absorption du CO₂, une faible pression de vapeur et une faible viscosité.

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à présenter en détail tout le nécessaire pour réaliser la partie expérimentale et celle théorique de ce travail en l'occurrence : matériels, produits, modes opératoires et méthodes de calcul et d'analyse.

III.2. Matériels

La conduite de ce travail a nécessité l'utilisation de différents matériels d'importance variée tels que :

- La verrerie usuelle de laboratoire.
- Papier filtre.
- Etuve (HERATHERM).
- Plaque chauffante.
- Balance analytique (METTLER TOLEDO).
- Densimètre.
- Agitateur magnétique.
- Chromatographe en phase gazeuse (CPG) du type Agilent, série US 10431051.
- Chromatographe en phase gazeuse (CPG) du type Agilent, série US 10432573.

III.3. Produits

- Solvant utilisé : Méthyle Diéthanol Amine activé (aMDEA).
- Gaz naturel (GN).
- Eau distillée.
- Indicateur TASHIRO.
- Acide chlorhydrique (HCl) 1,61 N.
- Chlorure de baryum (BaCl₂).

III.4. Principe de la décarbonatation

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

Le schéma ci-dessous illustre bien le principe de la décarbonatation.

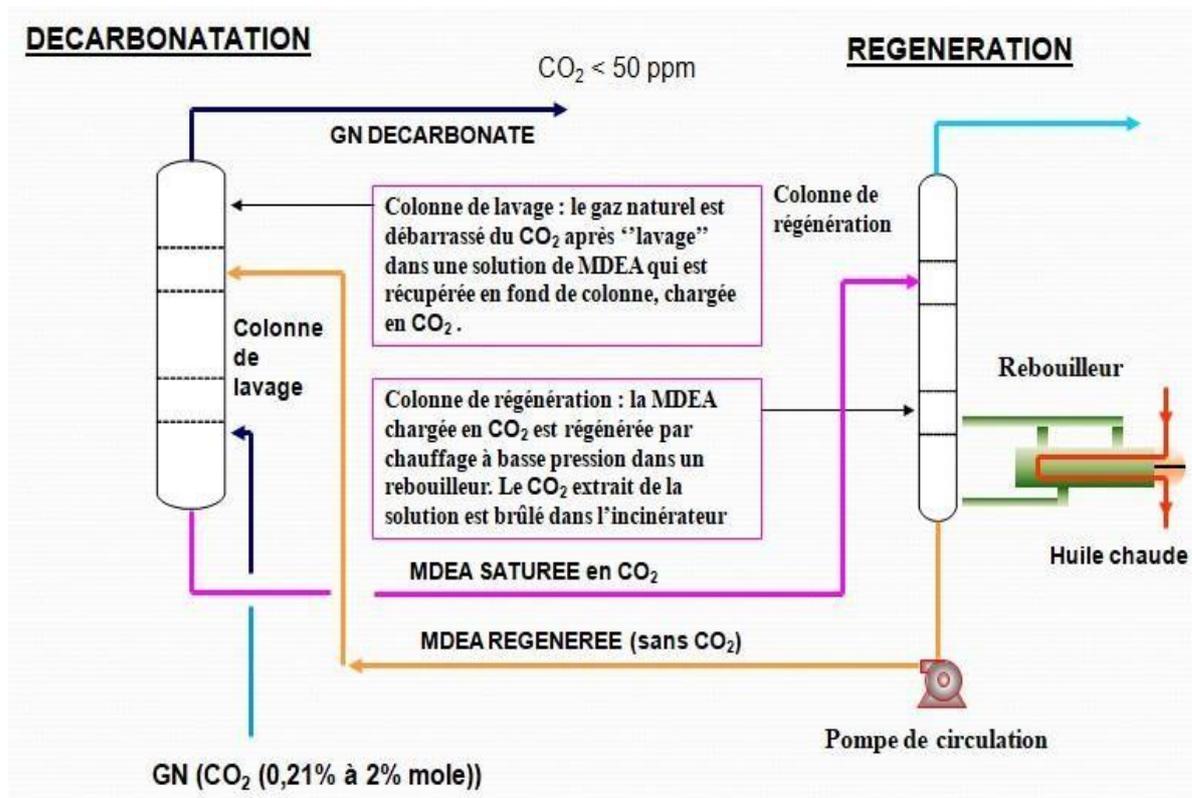


Figure III.1. Principe général de la décarbonatation.

III.5. Méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du gaz naturel alimenté et du gaz naturel décarbonaté

Le laboratoire d'analyse de GL1/K, permet de réaliser des analyses de quantités de gaz naturel à sa valeur naturelle à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse, et les analyses de l'aMDEA : La détermination de la concentration de l'aMDEA, et les analyses du CO_2 dans le solvant de l'aMDEA (à l'entrée et la sortie de la colonne de décarbonatation).

III.5.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie, un processus physique à travers lequel un mélange de composés chimiques peut être séparé, est rapidement devenue l'une des techniques d'analyse les plus répandues, à la fois dans les laboratoires et en analyse de processus en ligne. Elle est basée sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard des

deux phases, l'une stationnaire ou fixe capable d'attirer les molécules, l'autre mobile capable de les entraîner.

III.5.2. Appareillage (CPG)

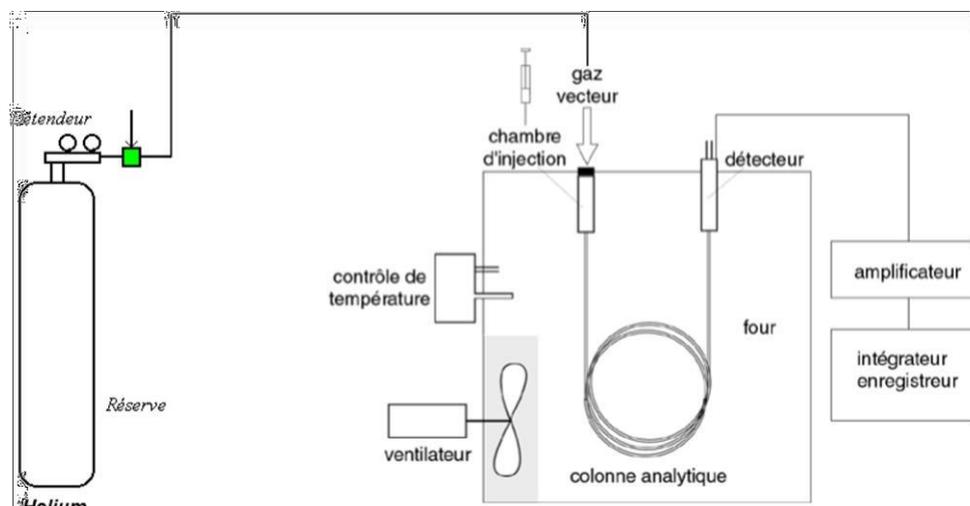


Figure III.2. Schéma d'appareillage d'un chromatographe.

Un chromatographe en phase gazeuse (CPG) (**Figure III.2**) est constitué de :

a) **Système de gaz vecteur** : servant à transporter le composant à travers la colonne à un débit constant. Le gaz vecteur est la phase mobile, son rôle est de véhiculer l'échantillon à travers la phase stationnaire jusqu'au détecteur. Ce dernier doit être : Inerte, pur, insoluble, et léger.

Le choix du gaz vecteur dépend du type de détecteur, il y a quatre types de gaz utilisés : Hélium (He), Hydrogène (H₂), Azote (N₂) et Argon (Ar).



Figure.III.3. Bouteilles du gaz vecteur.

L'injecteur : pour mesurer et injecter l'échantillon dans le gaz vecteur en amont de la colonne. Le choix de l'injecteur est dicté par :

- Le type de colonne utilisée.
- La nature des produits à séparer.
- La température de l'injecteur doit être suffisante pour permettre une vaporisation instantanée de l'échantillon.



Figure III.4. Injecteur de CPG (Laboratoire d'analyse de GLI/K (Skikda)).

b) Une colonne chromatographique : pour séparer l'échantillon en composants individuels, elle contient une phase stationnaire qui se présente sous forme des tubes fins enroulés en spirale placées dans la chambre à température. Elle doit toujours être parcourue par le gaz vecteur.

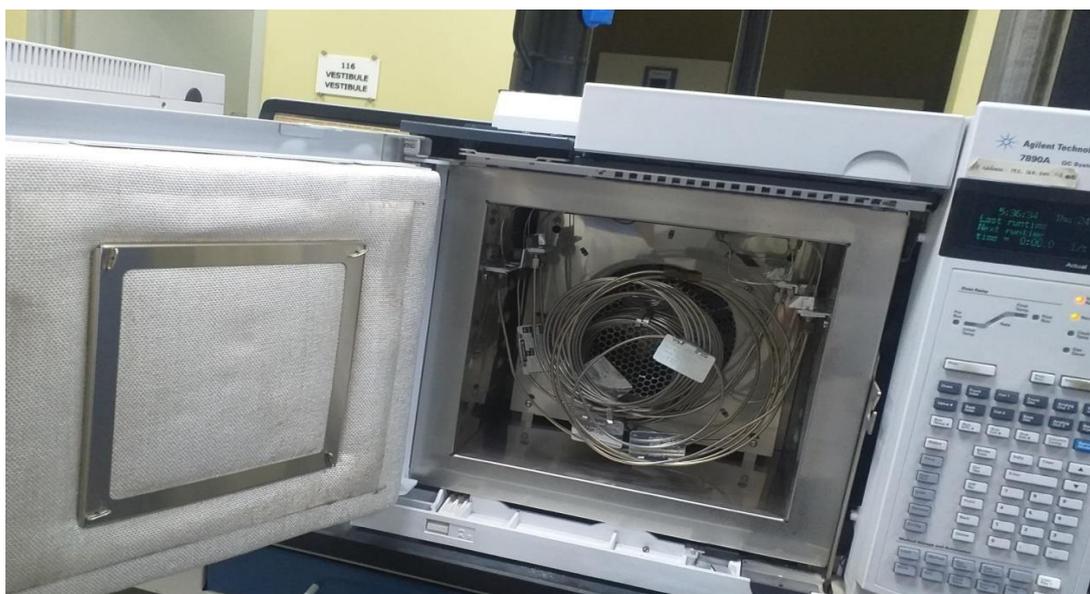


Figure III.5. Colonne de CPG (Laboratoire d'analyse de GL1/K).

c) **Détecteur** : Les détecteurs utilisés en CPG sont généralement des détecteurs différentiels qui donnent une réponse sous forme d'un pic d'allure gaussienne.

Détecteurs les plus couramment utilisés :

- FID : Détecteur d'ionisation de flamme.
- TCD : Détecteur de conductivité thermique.
- ECD : Détecteur de capture d'électrons.
- NPD : Détecteur d'azote phosphoreux.
- MSD : Détecteur de spectromètre de masse.

Les figures (III.6a) et (III.6b), élucident les détecteurs utilisés dans ce travail.



Figure III.6a. Détecteur (FID) de CPG (Laboratoire d'analyse de GL1/K).



Figure III.6b. Détecteur(TCD) de CPG (Laboratoire d'analyse de GLI/K).

- d) **Un intégrateur/contrôleur** : Pour mesurer les concentrations des composants.
- e) **Enregistreur** : Qui permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme, tel que le montre la figure (III.7).

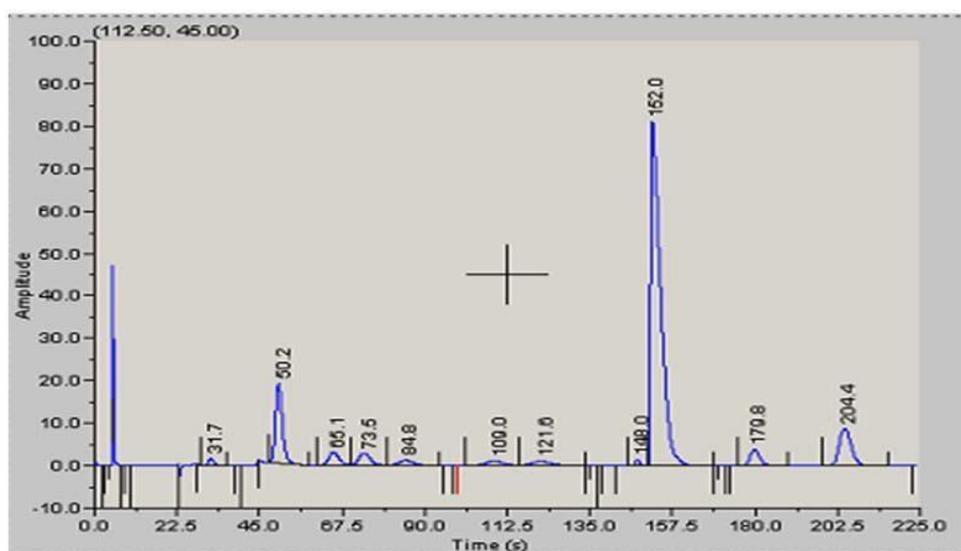


Figure III.7. Chromatogramme de CPG.

III.5.3. Principe de fonctionnement

Le schéma ci- dessous résume le principe de fonctionnement d'un chromatographe (CPG).



Figure III.8. Processus analytique de la chromatographie.

- L'échantillon est introduit par l'intermédiaire d'un système d'injection.
- Il est vaporisé et mélangé au gaz vecteur dans l'injecteur.
- Les constituants de l'échantillon sont entraînés par le gaz vecteur dans la colonne de séparation thermostatée qui contient la phase stationnaire.
- A la sortie, ils sont détectés par un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur.
- Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics.

III.5.4. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du gaz naturel alimenté

III.5.4.1. Constituants de l'appareil

En vue de contrôler les concentrations de CO₂ dans le mélange gazeux pendant la période du 13/03/2022 jusqu'au 24/03/2022, le gaz naturel entrant (01-AX-3005) a été analysé par CPG (Agilent 7890 A, série US 10431051), dans le laboratoire d'analyse de GL1/K (**Figure III.9**), cet appareil est muni de :

- Bouteilles contenant la phase mobile (N₂ et He).
- Six colonnes:
 - Colonne 1 de type : UCW982 sur chromosorb PAW 80/100 mesh, 15 feet.
 - Colonne 2 de type : DC 200 sur chromosorb P 60/80, 33 feet.
 - Colonne 3 de type : HayeSep Q, 10 feet.
 - Colonne 4 de type : Molesieve 13X, 10 feet.
 - Colonne 5 de type : Molesieve 5A ,8 feet.
 - Colonne 6 de type : HayeSep Q, 3 feet.
- Deux détecteurs de types TCD1 et TCD2.

Les données ont été analysées en utilisant le logiciel de chromatographie ChemStation.



Figure III.9. Appareil CPG (Agilent, série US 10431051) utilisé (Laboratoire d'analyse de GLI/K).

III.5.4.2. Conditions d'analyse

L'analyse du mélange gazeux entrant a été réalisée pendant 15,50 min dans les conditions regroupées dans le tableau (III.1).

Tableau III.1. Conditions des analyses chromatographiques.

Colonne	
Flux	28 ml/min
Température	200 °C
Détecteur (TCD 1)	
Flux	7 ml/min
Température	150 °C
Injecteur	
Volume injecté	1 µl
Température	100 °C
Gaz vecteur (He)	
Pression	10 psi

III.5.5. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du gaz naturel décarbonaté

III.5.5.1. Constituants de l'appareil

Le gaz naturel sortant (12-SC-003) est analysé pour la détermination de la teneur en CO_2 par CPG (Agilent 7890 A, série 10432573), dans le laboratoire d'analyse de GL1/K. Cet appareil se distingue du premier par le type de détecteurs utilisés qui sont destinés pour la détection des concentrations en ppm.

III.5.5.2. Conditions d'analyse

Dans ce cas, deux détecteurs de type FID 1 et FID 2 ont été utilisés pour l'analyse des traces de CO_2 dans le gaz décarbonaté en gardant les mêmes conditions d'analyse qu'auparavant.

III.6. Analyse de l'aMDEA

III.6.1. La détermination de la densité de l'aMDEA

Une éprouvette graduée de 250 ml a été remplie par la solution pauvre de l'amine afin de mesurer la densité de l'aMDEA à l'aide d'un densimètre (Figure III.10a et III.10b). La valeur de la densité a été prise chaque jour durant notre stage.



Figure III.10a. Densimètre utilisé.



Figure III.10b. Mesure de la densité de l'aMDEA.

III.6.2. La détermination de la concentration de l'aMDEA pauvre dans la solution aqueuse

- **Principe**

La solution aqueuse de l'aMDEA se comporte comme une base forte et donc dosée par la méthode volumétrique qui est la neutralisation. Elle est donc titrée par une solution de l'acide chlorhydrique (HCl) en présence de l'indicateur TASHIRO.

- **Mode opératoire**

A l'aide d'une balance analytique un volume de 5 ml de l'aMDEA a été pesé dans un bécher de 250 ml, un peu d'eau distillée est ensuite additionnée. Trois gouttes de l'indicateur TASHIRO ont été ajoutées. Une solution de d'acide chlorhydrique (HCl) 1,61 N a été utilisée pour le titrage de l'aMDEA dans la solution aqueuse jusqu'au virage au bleu violet (**Figure III.11**).



Figure III.11. Dosage de l'aMDEA.

$$\text{aMDEA \% poids} = (V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \times F_{\text{solvent}}) / m.$$

III.1. [27].

- **m** : Masse pesé dans 5 ml de MDEA.
- **F** : Facteur de solvant (aMDEA) = 9,25.
- **N** : normalité

III.6.3. Analyse du CO₂ dans les solvants de l'aMDEA

- **Principe**

Le gaz carbonique CO₂ contenu dans la solution de l'aMDEA est précipité sous la forme de carbonate de baryum BaCO₃ par une solution de chlorure de baryum BaCl₂ et le précipité est pesé soigneusement après filtration.

- **Mode opératoire**

Une quantité de 5,25 gramme de l'aMDEA est pesée, puis 20 ml d'une solution de BaCl₂ a été ajoutée à la solution qui a été ensuite ajustée à 100 ml avec de l'eau distillée.

Le tout est porté en ébullition pour dégager le CO₂ contenu dans l'eau. Après refroidissement, le mélange est filtré. Le filtrat est ensuite séché dans une étuve (HERATHERM) à une température de 105 °C puis pesé précisément.

$$P \% = (m_2 - m_1) \times 22,34 / m_{p0}$$

III.2 [28]

P % : masse de gaz carbonique CO₂ dans aMDEA en pourcentage massique.

m₁ : masse en gramme du filtre avant filtration.

m₂ : masse en gramme du filtre après filtration.

m_{p0} : masse en gramme de l'échantillon.

III.7. Simulation du procédé de la section de décarbonatation par Aspen HYSYS V12

Pour enrichir le travail de laboratoire on va utiliser le simulateur Aspen HYSYS V12 qui est l'un des plus performants logiciels de simulation très utilisé dans les procédés industriels et en particulier dans les procédés de l'industrie gazière [15] pour simuler le procédé de la décarbonatation où on va étudier l'influence de la variation de la teneur en CO₂ dans le gaz d'alimentation (GN) sur celle de la sortie de la colonne d'absorption et par

conséquent sur la performance de l'unité de décarbonatation qui se traduit par des niveaux en CO₂ inférieurs à 50 ppm et comparer le résultat obtenu avec le cas design de la décarbonatation (0,21 % molaire en CO₂ entrant). Et pour cela on va varier la teneur en CO₂ dans le gaz naturel à l'entrée de l'absorbeur de 0,21 % à 2 %. Les tableaux (III.2) et (III.3) Regroupent les conditions de la colonne de lavage ainsi que la composition du (GN) et celle de (l'aMDEA) respectivement.

Tableau.III.2. Conditions de la colonne de lavage.

	Gaz à l'entrée	aMDEA à l'entrée
Pression molaire, bar-a	67,00	66,90
Température, °C	39,00	40,00
Débit totale, kg/h	817189	199177

Tableau.III.3. Composition du (GN) et de l'aMDEA.

Composant	% molaire (design) du gaz à traiter	% molaire (design) de l'aMDEA
He	0,19	0,00
N ₂	5,78	0,00
CH ₄	82,49	0,00
C ₂ H ₆	7,25	0,00
C ₃ H ₈	2,35	0,00
iC ₄ H ₁₀	0,47	0,00
nC ₄ H ₁₀	0,68	0,00
iC ₅ H ₁₂	0,15	0,00
nC ₅ H ₁₂	0,19	0,00
C ₆ ⁺	0,23	0,00
CO ₂	0,21	0,31
H ₂ O	0,01	91,20
MDEA	0,00	8,49
Pz	0,00	1,19

III.7.1. Les principales étapes de fonctionnement de Aspen HYSYS V12

Le calcul effectué par le logiciel Aspen HYSYS V12 a nécessité les étapes suivantes :

- a) Le démarrage de HYSYS ; double clic sur l'icône de Aspen HYSYS V12, donne accès à la fenêtre suivante (**Figure III.12**).

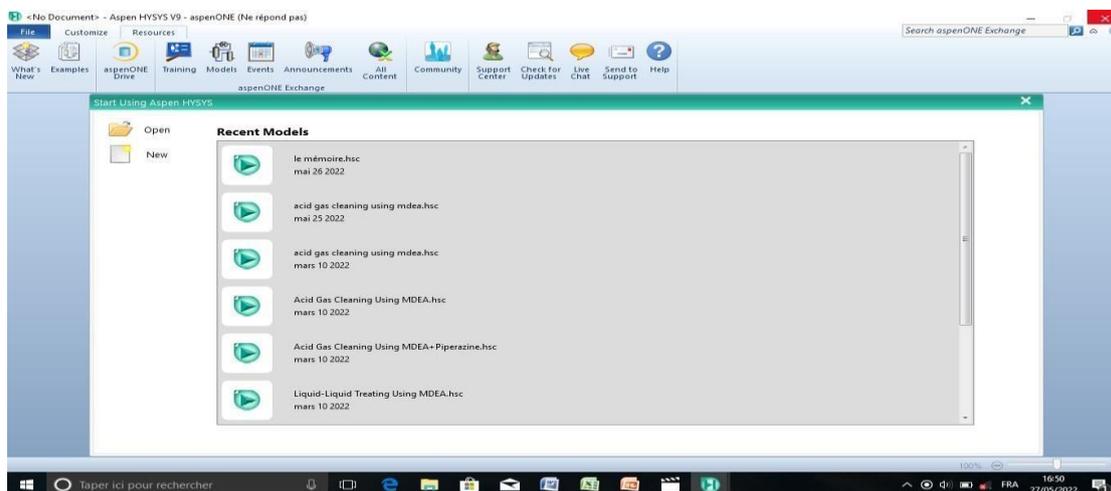


Figure III.12. Le démarrage de Aspen HYSYS V12

- b) Spécification des constituants du gaz naturel et du solvant utilisée ; le mélange gazeux est constitué de Hélium, Azote, Méthane, Ethane, Propane, Isobutane, Butane, Isopentane, Pentane, Hexane et Gaz carbonique. Le solvant est composé de : l'eau, Méthyle Diethanol Amine et piperizine.

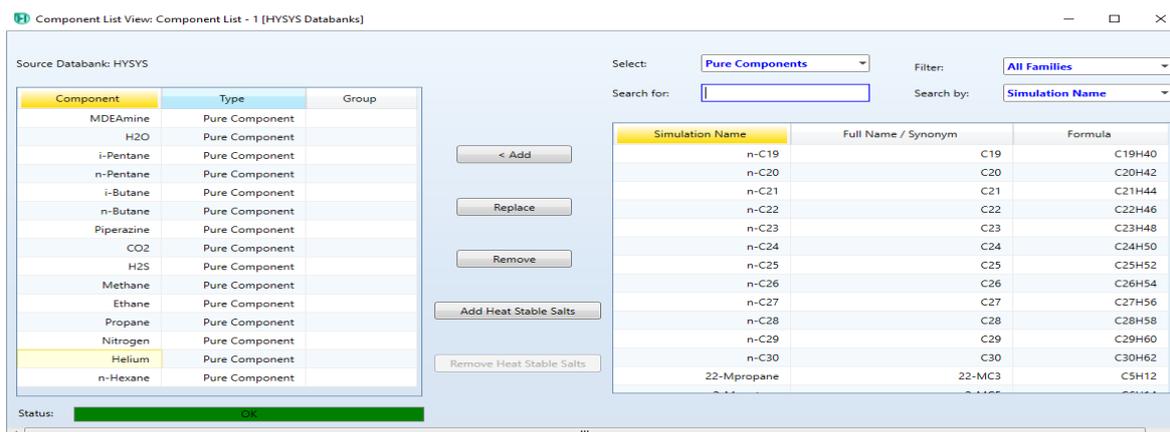


Figure III.13. Constituants du gaz et du liquide.

- c) Choisir un modèle thermodynamique ; Coté gaz le modèle choisi est celui basé sur l'équation de Ping Robinson (PR) car elle utilise des coefficients d'interaction

binaires et les conditions de température et de pression qui sont compatible avec le cas design (**Tableau III.14**), et le model (Acid Gas - Chemecal solvant) coté liquide (aMDEA).

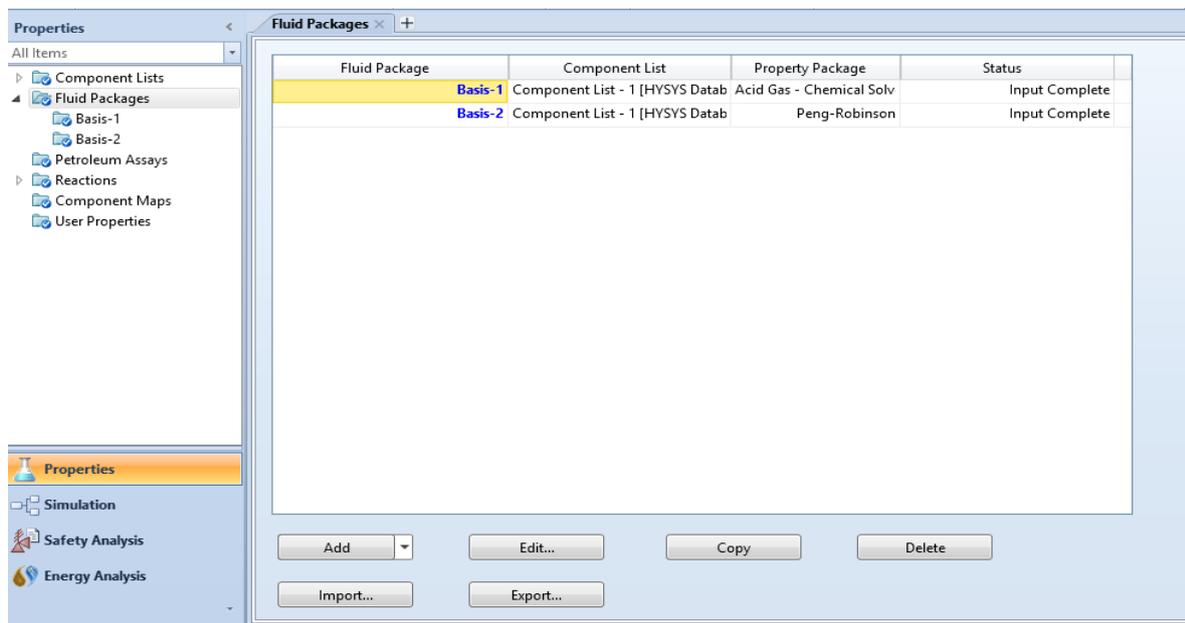


Figure III.14. Choix du model thermodynamique

d) Etablir le schéma de procédé de la décarbonatation (PFD).

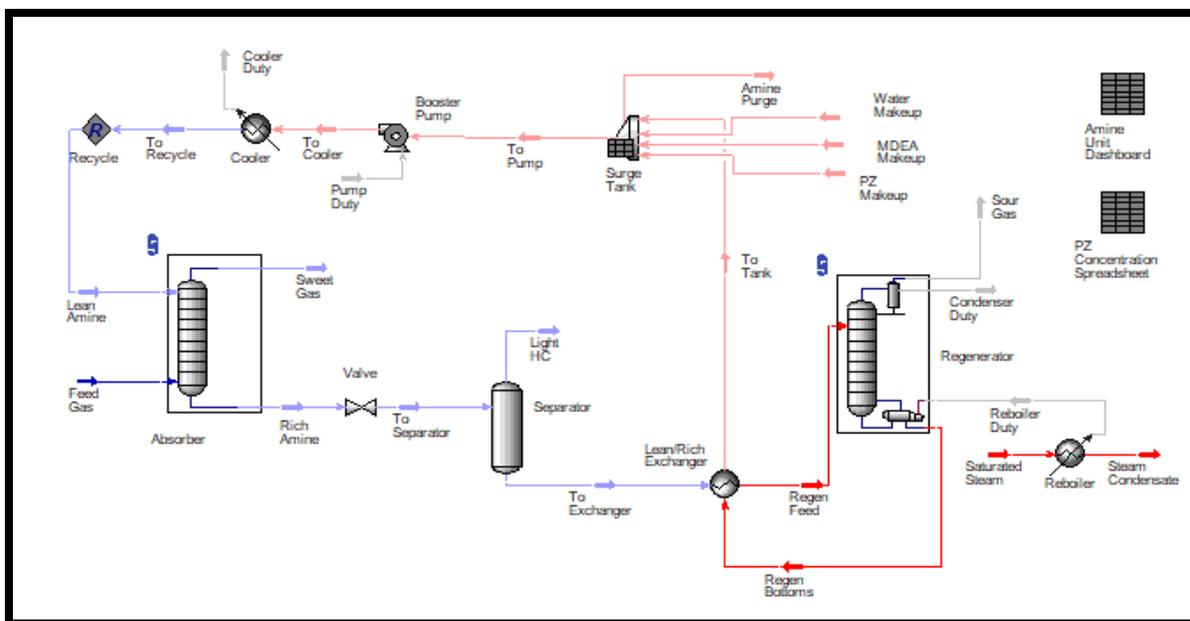


Figure III.15. Schéma de la simulation de procédé de la décarbonatation par le HYSYS.

e) Spécification des paramètres nécessaires pour le calcul dans l'opération de décarbonation.

	Mole Fractions	Vapour Phase
Methane	0,8249	0.8249
Ethane	0,0725	0.0725
Propane	0,0235	0.0235
i-Butane	0,0047	0.0047
n-Butane	0,0068	0.0068
i-Pentane	0,0015	0.0015
n-Pentane	0,0019	0.0019
n-Hexane	0,0023	0.0023
Nitrogen	0,0578	0.0578
Helium	0,0019	0.0019
CO2	0,0021	0.0021
H2O	0,0001	0.0001
MDEAmine	0,0000	0.0000
Piperazine	0,0000	0.0000
H2S	0,0000	0.0000

Total: 1,00000

Figure III.16. La composition du gaz alimenté.

Stream Name	2	Vapour Phase
Vapour / Phase Fraction	1,0000	1,0000
Temperature [C]	39,00	39,00
Pressure [kPa]	6701	6701
Molar Flow [kgmole/h]	4,238e+004	4,238e+004
Mass Flow [kg/h]	8,172e+005	8,172e+005
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	2438	2438
Molar Enthalpy [kJ/kgmole-C]	-7,411e+004	-7,411e+004
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	-122,9	-122,9
Heat Flow [kJ/h]	-3,141e+009	-3,141e+009
Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	4119	4119
Fluid Package	Basis-7	
Utility Type		

Figure III.17. Les conditions du gaz d'alimentation.

	Mole Fractions	Aqueous Phase
Methane	0,0000	0.0000
Ethane	0,0000	0.0000
Propane	0,0000	0.0000
i-Butane	0,0000	0.0000
n-Butane	0,0000	0.0000
i-Pentane	0,0000	0.0000
n-Pentane	0,0000	0.0000
n-Hexane	0,0000	0.0000
Nitrogen	0,0000	0.0000
Helium	0,0000	0.0000
CO2	0,0031	0.0031
H2O	0,9012	0.9012
MDEAmine	0,0839	0.0839
Piperazine	0,0119	0.0119
H2S	0,0000	0.0000

Total: 1,00000

Figure III.18. Composition de l'aMDEA pauvre.

		Aqueous Phase
Vapour / Phase Fraction	0,0000	1,0000
Temperature [C]	40,00	40,00
Pressure [kPa]	6691	6691
Molar Flow [kgmole/h]	7272	7272
Mass Flow [kg/h]	1,992e+005	1,992e+005
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	200,0	200,0
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-2,976e+005	-2,976e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	-223,9	-223,9
Heat Flow [kJ/h]	-2,164e+009	-2,164e+009
Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	191,2	191,2
Fluid Package	Basis-1	
Utility Type		

Figure III.19. Conditions de l'aMDEA pauvre.

- f) HYSYS résout le schéma de procédé et donne des résultats des teneurs en CO₂ dans le gaz naturel (tête de la colonne) et celles de la solution riche (fond de la colonne) à la sortie de l'absorbeur.

III.8. Conclusion

Après le détail du matériels et des méthodes mises en œuvre dans ce chapitre, nous pouvons constater que la CPG est une méthode d'analyse simple, efficace et adéquate ; en fait elle a permis d'analyser avec une grande précision le gaz naturel et quantifier la teneur en CO₂ dans le gaz entrant et sortant de l'absorbeur. En revanche la simulation qui joue un rôle primordial dans la chimie industrielle a permis d'étudier l'impact de la variation de la teneur en CO₂ dans le gaz naturel alimenté sur la performance de la section de décarbonatation.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous commençons par la présentation des principaux résultats auxquels cette étude a mené. En l'occurrence, les chromatogrammes obtenus par (CPG) du gaz naturel à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur, les concentrations de CO₂ dans les deux phases (gaz et liquide), ainsi que l'étude de l'effet de l'augmentation de la teneur en CO₂ sur la performance de la section de décarbonatation.

IV.2. Résultats des analyses effectuées par (CPG)

Les figures (IV.1) et (IV.2) montrent les chromatogrammes obtenus par (CPG) avant et après absorption du CO₂ à partir du mélange gazeux (GN) contenant 0,21 % en CO₂ des analyses réalisées le **13 mars 2022**.

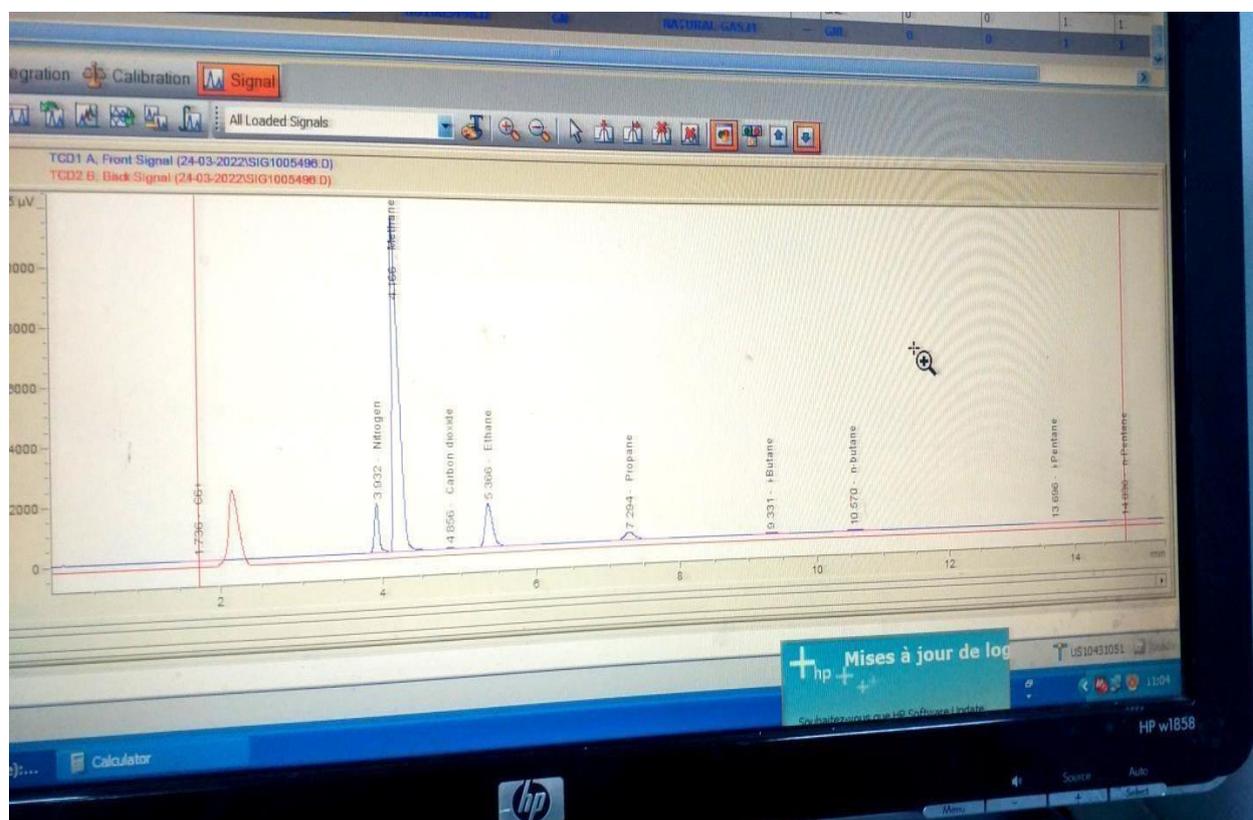


Figure IV.1. Chromatogramme du mélange gazeux (GN) de l'alimentation.

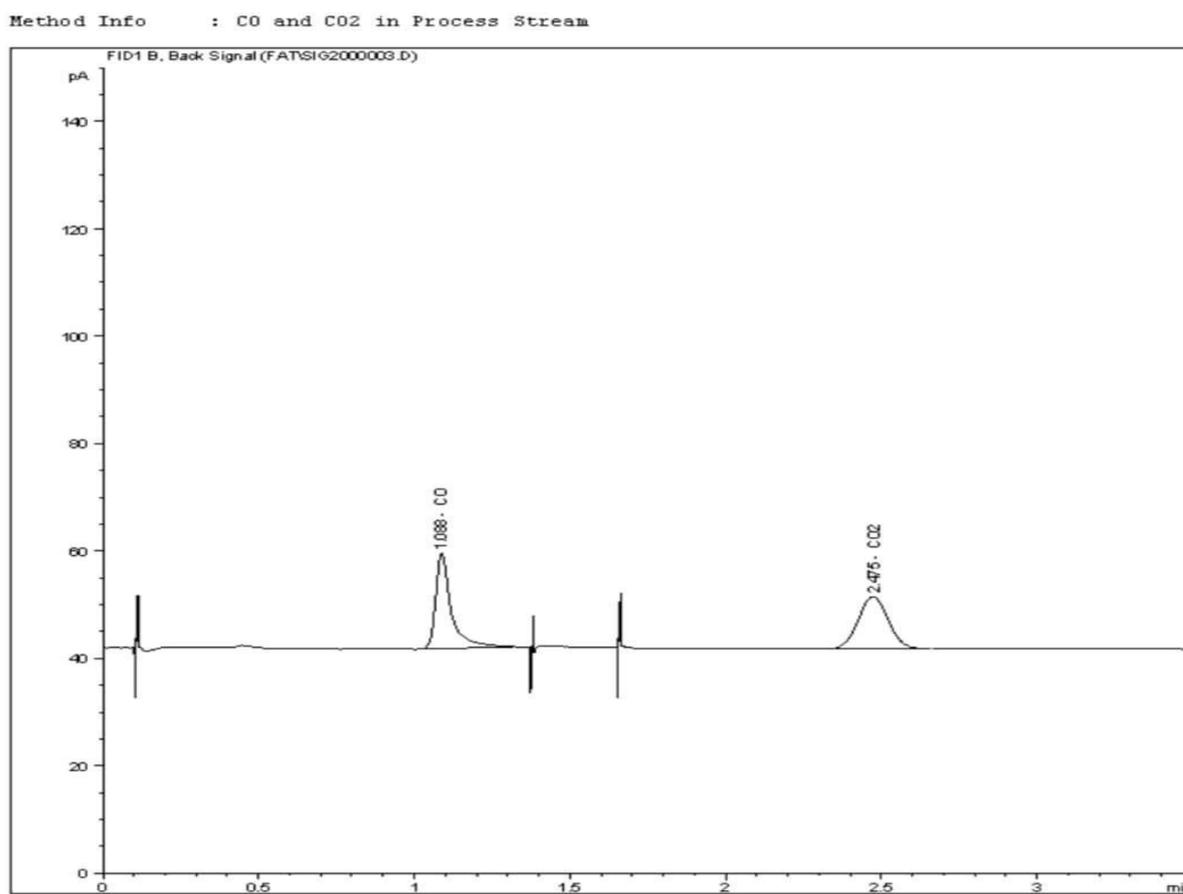


Figure IV.2. Chromatogramme du gaz naturel (GN) traité.

Les analyses du gaz naturel ont été faites par deux appareils de chromatographie différents avec des détecteurs distincts. Par ailleurs le pic correspondant au soluté étudié (CO₂) se détecte à des temps de rétention différents (4,856 min) avant lavage, et (2,475 min) après lavage. Le tableau ci-dessous montre les temps de rétention ainsi que les aires de pics obtenus avant et après absorption.

Tableau IV.1. Temps de rétention et aires de pic de CO₂ avant et après absorption.

Temps de rétention de CO ₂ entrée (min)	4,856
Temps de rétention de CO ₂ sortie (min)	2,475
Aire de pic de CO ₂ avant absorption	228,24
Aire de pic de CO ₂ après absorption	$2,21 \cdot 10^{-5}$

IV.2.1. Teneurs en CO₂ dans le gaz naturel à l'entrée et à la sortie

Le tableau (IV.2) regroupe les différents résultats des essais effectués du **13 mars 2022** au **24 mars 2022** par chromatographie en phase gazeuse (CPG) à l'entrée et à la sortie respectivement.

Tableau IV.2. Teneurs en CO₂ dans le gaz naturel (Entrée/ Sortie).

Date	CO ₂ (moy en % mol)	
	à l'entrée	à la sortie
13/03/2022	0,220	2,374
14/03/2022	0,220	2,376
15/03/2022	0,220	2,373
16/03/2022	0,230	2,379
17/03/2022	0,220	2,375
20/03/2022	0,200	2,365
21/03/2022	0,220	2,374
22/03/2022	0,210	2,370
23/03/2022	0,220	2,374
24/03/2022	0,220	2,375

IV.3. Résultats des analyses de l'aMDEA

IV.3.1 La densité de l'aMDEA

Le tableau (IV.3) regroupe les différents résultats des essais effectués du **13 mars 2022** au **24 mars 2022** par les analyses de la densité d'aMDEA.

Tableau IV.3. Densité de l'aMDEA.

Date	Densité de l'aMDEA
13/03/2022	1,070
14/03/2022	1,068
15/03/2022	1,067
16/03/2022	1,065
17/03/2022	1,065
20/03/2022	1,070
21/03/2022	1,070
22/03/2022	1,068
23/03/2022	1,071
24/03/2022	1,065

IV.3.2. Dosage de l'aMDEA dans la solution aqueuse

Etant une base forte, l'aMDEA a été titré par un acide fort (HCl) en utilisant TASHIRO comme indicateur coloré comme il a été déjà mentionné dans le chapitre III.

La figure suivante illustre le résultat du dosage après virage au bleu violet à l'équivalence.

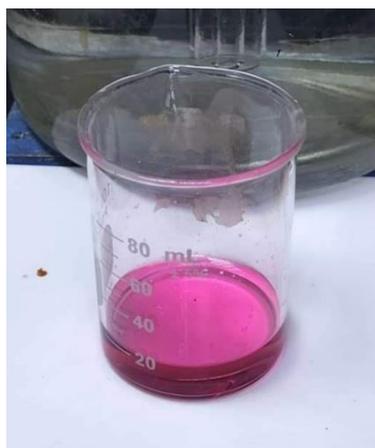


Figure IV.3. Le résultat du dosage.

Les concentrations de l'aMDEA obtenues du 13 mars 2022 au 24 mars 2022 sont récapitulées dans le tableau (IV.4).

Tableau IV.4. Résultats du dosage de l'aMDEA pauvre.

Date	aMDEA (% massique)
13/03/2022	40,61
14/03/2022	41,10
15/03/2022	40,78
16/03/2022	40,72
17/03/2022	41,20
20/03/2022	41,35
21/03/2022	41,13
22/03/2022	41,30
23/03/2022	41,87
24/03/2022	41,39

• Exemple de calcul effectué le : 21/03/2022.

$$m_{\text{aMDEA}} = 5,25 \text{ g.}$$

$$f = 9,25.$$

$$V_{\text{HCl}} = 14,5 \text{ ml.}$$

$$\text{MDEA \% poids} = \frac{14,5 \times 1,61 \times 9,25}{5,25} = 41,13 \text{ \% massique}$$

$$N_{\text{HCl}} = 1,61 \text{ N}$$

- m : Masse pesé dans 5 ml de MDEA.
- F : Facteur de solvant (aMDEA) = 9,25.
- N : normalité

IV.3.3. Résultats des analyses du CO₂ dans les solvants de l'aMDEA

Les résultats du dosage du CO₂ dans l'aMDEA à l'entrée et à la sortie sont résumés dans le tableau (IV.5).

Tableau IV.5. Résultats du dosage de CO₂ dans l'aMDEA à l'entrée et à la sortie.

Date	CO ₂ dans l'aMDEA (% massique) à l'entrée	CO ₂ dans l'aMDEA (% massique) à la sortie	CO ₂ dans l'aMDEA (% molaire) à l'entrée	CO ₂ dans l'aMDEA (% molaire) à la sortie
13/03/2022	0,3992	1,7910	0,3354	1,5050
14/03/2022	0,3856	1,8245	0,2403	1,5331
15/03/2022	0,4216	1,8685	0,3542	1,5701
16/03/2022	0,4002	1,8654	0,3363	1,5675
17/03/2022	0,3958	1,8599	0,3326	1,5629
20/03/2022	0,4225	1,8361	0,3550	1,5429
21/03/2022	0,4515	1,8484	0,3794	1,5532
22/03/2022	0,4359	1,7987	0,3663	1,5115
23/03/2022	0,4136	1,8100	0,3475	1,5210
24/03/2022	0,4127	1,8354	0,4680	1,5420

- Exemple de calcul effectué le : 22/03/2022.

a) A l'entrée

$$m_{p0} = 5,0317 \text{ g}$$

$$m_1 = 0,7147 \text{ g}$$

$$m_2 = 0,8129 \text{ g}$$

$$P \% = \frac{(0,8129 - 0,7147) \times 22,34}{5,0317} = 0,4359 \% \text{ massique.}$$

b) A la sortie

$m_{p0} = 5,0709$ g

$m_1 = 0,7531$ g

$m_2 = 1,1614$ g

$$P \% = \frac{(1,116 - 0,7531) \times 22,34}{5,0709} = 1,7987 \% \text{ massique}$$

P % : masse de gaz carbonique CO₂ dans MDEA en pourcentage massique.

m₁ : masse en gramme du filtre avant filtration.

m₂ : masse en gramme du filtre après filtration.

m_{p0} : masse en gramme de l'échantillon.

IV.4. Discussions

IV.4.1. Analyses effectuées par (CPG)

L'analyse du mélange gazeux a été réalisée en 15,5 min, la ligne de base pour tous les échantillons était linéaire et la séparation et la résolution de pics étaient acceptables.

D'après le tableau (IV.1) l'aire de pic correspondant au dioxyde de carbone entrant est de 228,24 alors pour celle du gaz sortant est $2,21 \cdot 10^{-5}$, c'est à dire le gaz naturel est presque dépourvu de CO₂ après l'opération de l'absorption.

En revanche les concentrations moyennes en CO₂ dans le mélange gazeux à l'entrée de la colonne varient entre 0,20 % et 0,23 % mol. Ces valeurs sont conformes à ceux de design. Celles de la sortie varient entre 2,365 et 2,379 ppm. La valeur la plus élevée (2,379) est trouvée le **16/03/2022** pour une teneur en CO₂ dans l'alimentation de 0,23 % mol.

Il également été remarqué que le **14/03/22**, la teneur en CO₂ en tête de la colonne est de 2,376 ppm, elle est légèrement supérieure à celle trouvée le **23/03/22** (2,374 ppm) pour la même quantité de CO₂ (0,22 %), ceci est peut être dû à la différence de CO₂ dans le solvant régénéré. Les résultats chromatographique donnent une teneur en CO₂ en tête de la colonne de 2,370 ppm pour une fraction molaire de 0,21 % mol qui est similaire à celle du design (2,350 ppm).

IV.4.2. Analyses de l'aMDEA

Le dosage de l'aMDEA dans la solution aqueuse donne des concentrations moyennes comprises entre 40,61 % et 41,87 % massique. Ces valeurs sont très proches de celle du design (40 %).

Les résultats du tableau (IV.5) montrent que les concentrations en CO₂ dans l'aMDEA pauvre et dans celui riche, diffèrent d'un jour à l'autre, mais restent proches du cas design (0,31 % et 1,5 % molaire respectivement).

IV.5. Résultats de la simulation du procédé de la section de décarbonation

Dans le but de réduire la teneur en CO₂ dans la sortie à 50 ppm pour éviter la solidification dans la section liquéfaction. Le procédé BASF utilise le methyl diethanol amine activée (40 % massique).

L'unité de décarbonation de GL1/K est conçue pour traiter jusqu'à 2 % mol de CO₂ dans le GN. L'effet de l'augmentation de la teneur en CO₂ dans le gaz naturel entrant de 0,21 % à 2 % mol, sur les concentrations de sortie a été simulé par le logiciel Aspen HYSYS V12.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.6. Teneurs en CO₂ entrées/sorties de l'absorbeur.

CO ₂ (% mol) dans le GN à l'entrée	CO ₂ (% mol) dans le GN à la sortie	CO ₂ (% mol) dans l'aMDEA à la sortie	CO ₂ (ppm) dans le GN à la sortie
0,2100	0,0103	1,3000	2,371
0,3000	0,0119	1,8200	2,773
0,4000	0,0307	2,4600	7,041
0,5000	0,0669	3,0800	15,33
0,6000	0,1243	3,7000	28,46
0,7000	0,2548	4,3000	58,33
0,8000	0,8198	4,8700	187,7

Tableau IV.7. Fractions molaires de l'aMDEA dans la solution aqueuse (à la sortie).

CO ₂ dans le GN à l'entrée	aMDEA
0,21	8,21
0,30	8,17
0,40	8,14
0,60	8,07
0,70	8,04
0,80	8,00

Les figures (IV.4a) et (IV.4b) élucident respectivement les variations du CO₂ (% mol) dans le (GN) décarbonaté et dans l'amine riche en fonction du CO₂ (mol) dans le (GN) entrée.

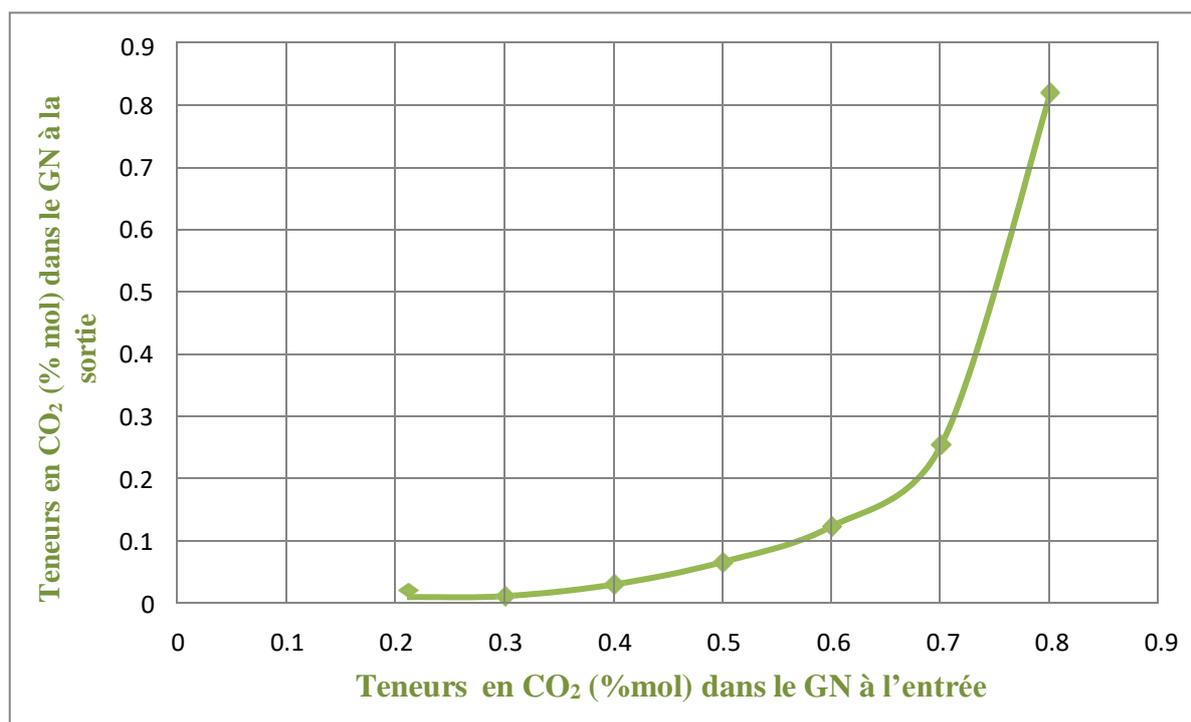


Figure IV.4a. Variation du CO₂ (% mol) dans le (GN) à la sortie en fonction de CO₂ (% mol) dans le (GN) à l'entrée.

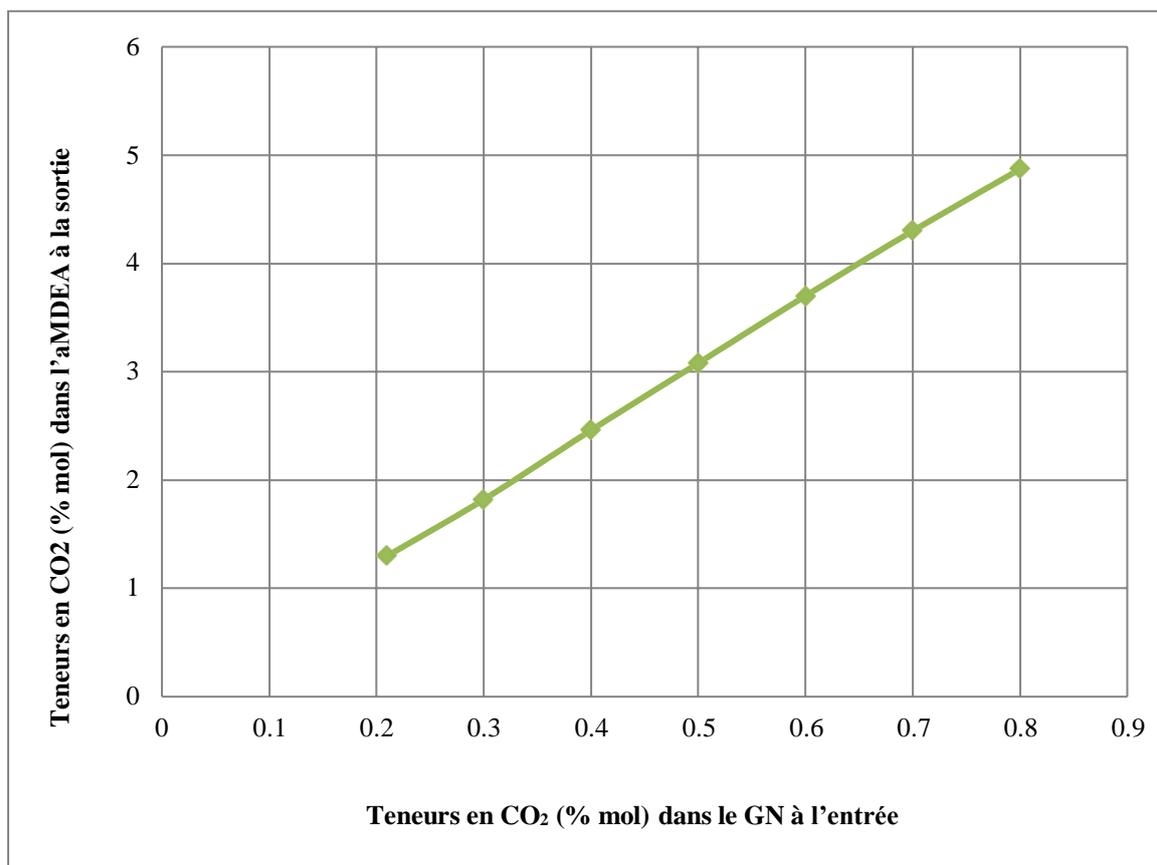


Figure IV.4b. Variation du CO₂ (% mol) dans l'aMDEA à la sortie en fonction de CO₂ (% mol) dans le (GN) à l'entrée.

- Exemple d'application

1^{ère} valeur introduite (Cas design).

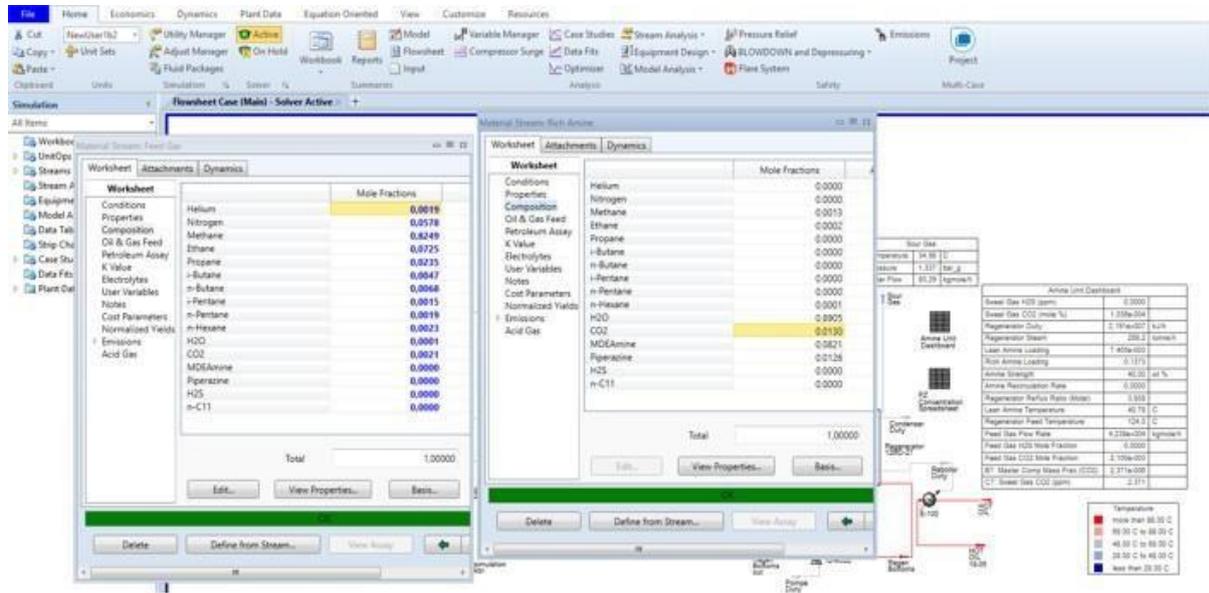


Figure IV.5. Résultats de la colonne d'absorption.

D'après le tableau (IV.7), la fraction molaire de l'aMDEA est inversement proportionnel avec l'augmentation de la teneur en CO₂ dans le gaz entrant, ceci est dû ; d'une part à la consommation progressive du solvant dédiée au captage de CO₂ et au fonctionnement continu de la décarbonatation. Et d'autre part aux pertes en aMDEA lors de la régénération.

La teneur en CO₂ du GN en tête de l'absorbeur (**Tableau IV. 6**) varie entre 0,0103 % et 0,8198 % molaire. Elle est directement proportionnelle avec l'augmentation de celle du pied de l'absorbeur (Figure IV.4a).

On constate que pour une fraction molaire de 0,70 %, la concentration en CO₂ est supérieure à 50 ppm ce qui va affecter la performance de la section de décarbonatation et celle de liquéfaction parce que durant ce processus, le gaz naturel est refroidi progressivement de (+35°C à -162°C). Durant la même étape, le CO₂ contenu dans le gaz naturel, s'il n'était pas extrait, se solidifierait et provoquerait le bouchage de l'échangeur principal où est réalisée la liquéfaction. Si le passage de CO₂ est momentané, cela pourra se traduire par une baisse de rendement de l'installation, étant donné la diminution des échanges thermiques au niveau de l'échangeur principal de la liquéfaction, du fait de la fixation du CO₂ à l'intérieur des tubes.

Une élévation de la concentration de l'amine (l'aMDEA) dans le liquide pourra être une solution, vu sa performance du captage du CO₂, néanmoins ceci augmentera le coût de la production. Cependant, On préfère de commencer par l'augmentation du débit de solvant.

Il est à signaler que pendant le calcul par le logiciel HYSYS, la concentration en CO₂ en tête de l'absorbeur a continué à augmenter pour une valeur introduite supérieure à 0,7 %. Nous nous sommes donc arrêtées à une concentration en CO₂ de 0,8 % au lieu de 2 %.

VI.5.1. Comparaison entre les paramètres donnés par la simulation et le design de la tête, et du pied de la colonne

Pour confirmer l'efficacité du modèle thermodynamique on compare les résultats donnés par le logiciel HYSYS aux résultats du design, en termes de température, pression, débit ainsi que la composition du haut de la colonne.

Tableau IV.8. Comparaison entre les paramètres donnés par la simulation et le design de la tête, et du pied de la colonne.

	Simulation (HYSYS)		Design	
	Tête	Fond	Tête	Fond
T (°C)	38,03	44,09	40,00	42.46
P (bar-a)	65,33	66,18	66.90	67.00
Q (kmol/h)	7200	7242	7220	7247

On constate que les concentrations du gaz épuisé et de l'amine riche (**Tableau IV.6**) obtenues par simulation sont tout à fait cohérentes avec celle du design (0,21 % molaire en CO₂). Le même constat est observé pour les différents paramètres (température, pression, débit molaire) obtenus par la simulation en tête et en bas de la colonne qui sont très proches à ceux donnés par le design ce qui confirme l'efficacité du modèle thermodynamique de la simulation.

IV.6. Calcul de la composition de CO₂ dans l'aMDEA riche

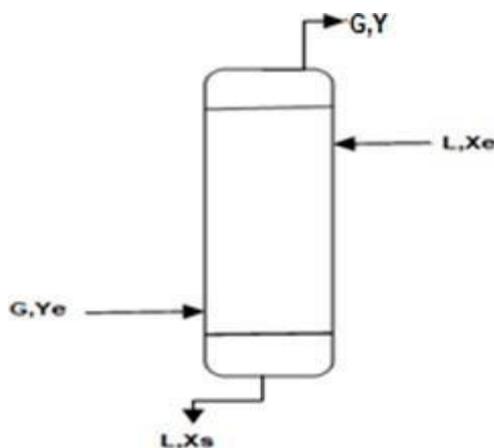


Figure IV.6. Bilan matière au niveau de l'absorbeur.

La concentration en CO₂ dans l'amine riche a été calculée à diverses teneurs (de 0,21 % à 0,6 %) en dioxyde de carbone (bas de la colonne), en se basant sur les résultats de simulation où la teneur en CO₂ dans la solution riche est de 3,7 % molaire pour une alimentation contenant 0,6 %.

Selon le design du nouveau train de GNL :

- La fraction molaire de CO₂ dans l'amine pauvre est : X_e = 0,31 %.
- La teneur en CO₂ dans le gaz naturel décarbonaté est : Y_s = 50 ppm.

Et selon les résultats obtenus par Aspen HYSYS.

- X_{s1} = 1,30 % et X_{sn} = 3,7 % fractions molaires de CO₂ dans l'amine riche correspondantes aux valeurs extrêmes (Y_{e1} = 0,21 % et Y_{en} = 0,6 %) respectivement.

La fraction molaire de CO₂ dans l'amine riche X_S est déterminée par la méthode d'interpolation linéaire suivante basée sur les bilans matières :

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

$$X_{si} = (i - 1) - (Y_{ei} - y_{e(i-1)}) \times \frac{X_{sn}-X_{s1}}{Y_{en}-Y_{e1}} \quad (IV.2)$$

- X_{si} désigne la fraction molaire de CO₂ (sortie de l'absorbeur) qu'on désire déterminer.
- Y_{ei} désigne la fraction molaire proposée de CO₂ (entrée de l'absorbeur).
- Y_{e(i-1)} fraction molaire de CO₂ (entrée de l'absorbeur) pour le cas de calcul précédent.
- X_{S(i-1)} fraction molaire de CO₂ dans l'amine riche correspondante à Y_{e(i-1)}.

Les résultats obtenus à partir de l'équation (VI.2) sont présentés dans le tableau (IV.9).

Tableau IV.9. Fractions molaires de CO₂ entrées/sorties de l'absorbeur.

Y _e CO ₂	X _s aMDEA
0,0021	0,0130
0,0030	0,0186
0,0040	0,0305
0,0050	0,0486
0,0060	0,0525

On remarque que la première valeur de l'amine riche dans le tableau (IV.9) est identique à celle trouvée par le logiciel HYSYS ainsi qu'à celle du design.

Un accroissement de la fraction molaire de CO₂ dans l'amine riche est constaté en faisant augmenter celle du gaz introduit. Cette élévation 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.7. Calcul du débit de solvant (aMDEA) pour Y_s = 50 ppm

En effectuant un bilan matière pour le CO₂ au niveau de l'absorbeur (**Figure IV.6**), on obtient :

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

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.

D'après le design on a :

$$G_{GN} = 42379 \text{ kmol/h.}$$

$$Y_{ECO_2} = 0,0021.$$

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

$$X_{ECO_2} = 0,0031.$$

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

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

$$L_{aMDEA} = G_{GN} \times (Y_{ECO_2} - Y_{SCO_2}) \div (X_{SCO_2} - X_{ECO_2}) \quad (IV.4).$$

$$L_{aMDEA} = 42379 \times \frac{(0,0021 - 0,00005)}{(0,0150 - 0,00310)} = 7300 \text{ kmol/h}$$

Tableau VI.10. Débits du solvant calculés (kmol/h).

Y_{eCO_2}	Débit du solvant (kmol/h)
0,21	7300,58
0,30	8203,16
0,40	14066,97
0,50	17628,23
0,60	21850,76
0,70	24750,76
0,80	28312,02

Le débit du solvant a été calculé de 0,21 % à 0,8 % mol pour une concentration constante de CO₂ en haut de la colonne (50 ppm). On constate que, la valeur trouvée (7300,58 kmol/h) pour une concentration de 0,21 % molaire en CO₂ est proche de celle du design (7220 kmol/h)

Les résultats obtenus révèlent que le débit calculé qui varie de 7300,58 à 28312,02 kmol/h est directement proportionnel à la teneur en CO₂ introduite dans le gaz. Ceci confirme notre proposition de l'augmentation de débit de solvant comme solution pour une bonne performance de l'unité de décarbonatation qui exige une teneur en CO₂ inférieure à 50 ppm.

IV.8. Conclusion

Cette étude est menée dans un premier temps sur l'analyse qualitative et quantitative par CPG de CO₂ dans le gaz naturel en pied et en tête de la colonne, ainsi que le dosage de CO₂ dans la solution aqueuse de l'aMDEA. En deuxième temps, l'étude de l'impact de l'augmentation de la concentration de CO₂ introduite sur la performance de la section de décarbonatation par le logiciel Aspen HYSYS. Les résultats obtenus sont cohérents avec les données du design.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude a été réalisée au nouveau méga train de production de GNL, au complexe de Skikda suite à un stage pratique qui nous a permis d'approfondir les connaissances théoriques et de maîtriser le fonctionnement des unités du complexe notamment l'unité de décarbonatation.

Cette étude avait comme objectif principal l'étude de l'impact de l'augmentation de la teneur en CO₂ sur la performance de l'unité de décarbonatation et de liquéfaction.

La première partie est focalisée sur l'analyse qualitative et quantitative par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du CO₂ dans le gaz naturel ainsi que le dosage acido-basique de CO₂ dans l'aMDEA pauvre et riche.

La deuxième partie est consacrée à la simulation par Aspen HYSYS de l'effet de l'augmentation de la teneur en CO₂ de l'alimentation sur les concentrations en ce gaz obtenues après l'opération de l'absorption (scrubing) et par la suite sur la décarbonatation et la liquéfaction. En outre les résultats de simulation ont été exploités dans les calculs des fractions molaires de CO₂ dans l'amine riche pour chaque teneur de CO₂ par la méthode d'interpolation linéaire en se basant sur le bilan massique au tour de l'absorbeur.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les analyses précises par CPG indiquent que le gaz naturel est presque dépourvu de CO₂ après l'opération de l'absorption et les concentrations moyennes en CO₂ dans le mélange gazeux à l'entrée et à la sortie de la colonne sont conformes à ceux de design.
- Les concentrations du CO₂ dans l'aMDEA pauvre et dans celui riche, diffèrent d'un jour à l'autre, mais restent proches du cas design (0,31 % et 1,5 % molaire respectivement).
- Le dosage de l'aMDEA dans la solution aqueuse donne une concentration moyenne d'environ 40 % massique qui est cohérente avec celle de design.
- Les résultats de simulation indiquent que dans les conditions données par le constructeur (KBR), la valeur maximale qui donne un gaz naturel contenant une teneur en CO₂ inférieure à 50 ppm pour un bon fonctionnement de la section de liquéfaction et une bonne performance de l'unité de décarbonatation est de 0,6 % molaire. Au-delà

Conclusion générale

de cette valeur, une augmentation de débit de solvant sera nécessaire.

Références

Références

[1] [https : //www.liberation.fr](https://www.liberation.fr). 14/04/2022.

[2] **S, Bassam**, Etude des propriétés Thermodynamique, Structurales et de transport du méthane liquide et du mélange d'hydrocarbures par dynamique moléculaire de corps flexible, mémoire de magister. Université d'Oran département de Chimie. 2008.

[3] GNL101 Initiation au Gaz Naturel Liquéfié, SNC. LAVALIN. 2016.

[4] Présentation du complexe de liquéfaction GL1K, manuel de formation.

[5] <https://particuliers.engie.fr>. 02/03/2022.

[6] <http://www.worldbank.org>. 20/03/2022.

[7] <https://www.clarke-energy.com>. 12/04/2022.

[8] <https://www.lenergeek.com>. 19/04/20122.

[9] <https://www.connaissancedesenergies.org>. 15/03/2022.

[10] Colineaux, Distillation, Absorption colonnes garnies, Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédé.

[11] <https://total.direct-energie.com>. 13/05/2022.

[12] <http://www.economiedenergie.fr>. 02/05/2022.

[13] <https://www.planete-energies.com>. 02/06/2022.

[14] **A, Mohamed. B, Salah Eddine**. Etude du processus de liquéfaction du gaz naturel / Mémoire de fin d'étude, Université Kasdi Merbah Ourgla. 2019.

[15] <https://fr.m.wikipedia.org>.13/06/2022.

[16] [http : www.energy.gov.dz](http://www.energy.gov.dz) .10/05/2022.

[17] **S.Y, Ilhem**. Mémoire magister modélisation et simulation d'une unité de décarbonatation du gaz naturel au niveau de complexe d'Adrar.

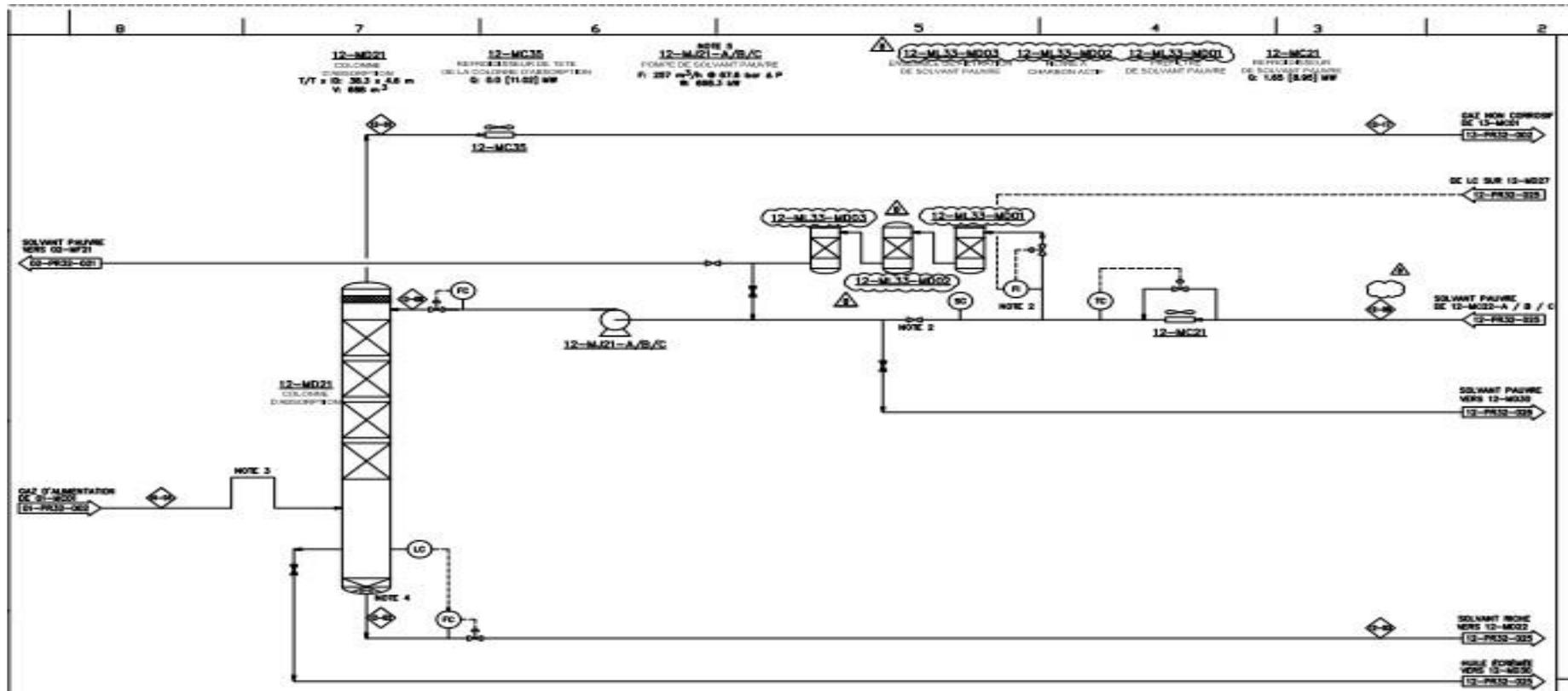
[18] **Mr, B, Mourad**. Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur spécialisé en GNL option : Process. 2010.

[19] **M, Saeid. A, William. G, James**. Speight « Handbook of Natural Gas Transmission and Processing ».2006.

Références

- [20] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/N-M%C3%A9thyl-di%C3%A9thanolamine>.12/05/2022.
- [21] INERIS DRA- PREV – 46059/Tox_Proc_Colonnes à Garnissage.2004.
- [22] Manuel opératoire volume, section 2-1 (Décarbonatation et stockage de l'aMDEA).
- [23] **B, Salah Eddine.** Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur enGNL option : Production Académique.2019.
- [24] **B, Mourad. O, Abdelouheb.** Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'IngénieurSpécialisé en GNL option : process .2010.
- [25] <https://www.factoryfuture.fr>.13/06/2022.
- [26] INERIS DRA- PREV – 46059/ Tox _ Proc _ Colonnes à Garnissage.2004.
- [27] IAP«Initiation au simulateur HYSYS » école de Boumerdès UFR : UFR Drilling, production & Réservoir Engineering.
- [28] Process Technology Client Sonatrach LNG Project, Skikda. Project No: BASF ref.3056.

Annexes



Nom du flux	01-04	02-01	12-02	12-03	12-05	12-06	12-17
Composition, mol %							
Ethane	0.16%	0.16%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.16%
Propane	5.76%	5.76%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	5.76%
Méthane	82.49%	82.52%	0.18%	0.18%	0.00%	0.00%	82.52%
Butane	7.25%	7.25%	0.02%	0.02%	0.00%	0.00%	7.25%
Propane	2.38%	2.38%	0.01%	0.01%	0.00%	0.00%	2.38%
Isobutane	0.47%	0.47%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.47%
Butane	0.68%	0.68%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.68%
Isopentane	0.15%	0.15%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.15%
Pentane	0.18%	0.18%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.18%
Hexane	0.23%	0.23%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.23%
Gaz carbonique	0.21%	0.01%	1.50%	1.50%	0.31%	0.31%	0.01%
Eau	0.01%	0.18%	89.86%	89.86%	91.20%	91.20%	0.18%
N ₂ O ₂ CO ₂	0.00%	0.00%	0.46%	0.46%	0.49%	0.49%	0.00%
Débit total matière, kmole/hr	42379	42352	7247	7247	7220	7220	42352
Pression, bara	07.00	06.50	07.00	4.50	10.70	06.50	06.00
Température, °C	39.00	41.02	42.99	42.30	49.09	41.00	42.10
Débit total, kg/hr	817189	814430	201943	201943	188177	188177	814430
Liquide, kg/hr			201943	201943	188177	188177	
Vapeur, kg/hr	817189	814430		0			814430
Débit liquide, kg/hr			1046.70	1046.70	1026.23	1026.26	
Débit vapeur, kg/hr	07.96	86.54		3.66			86.31
Solide résidu, kg/hr	19.28	19.23	27.87	27.87	27.90	27.90	19.25

6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

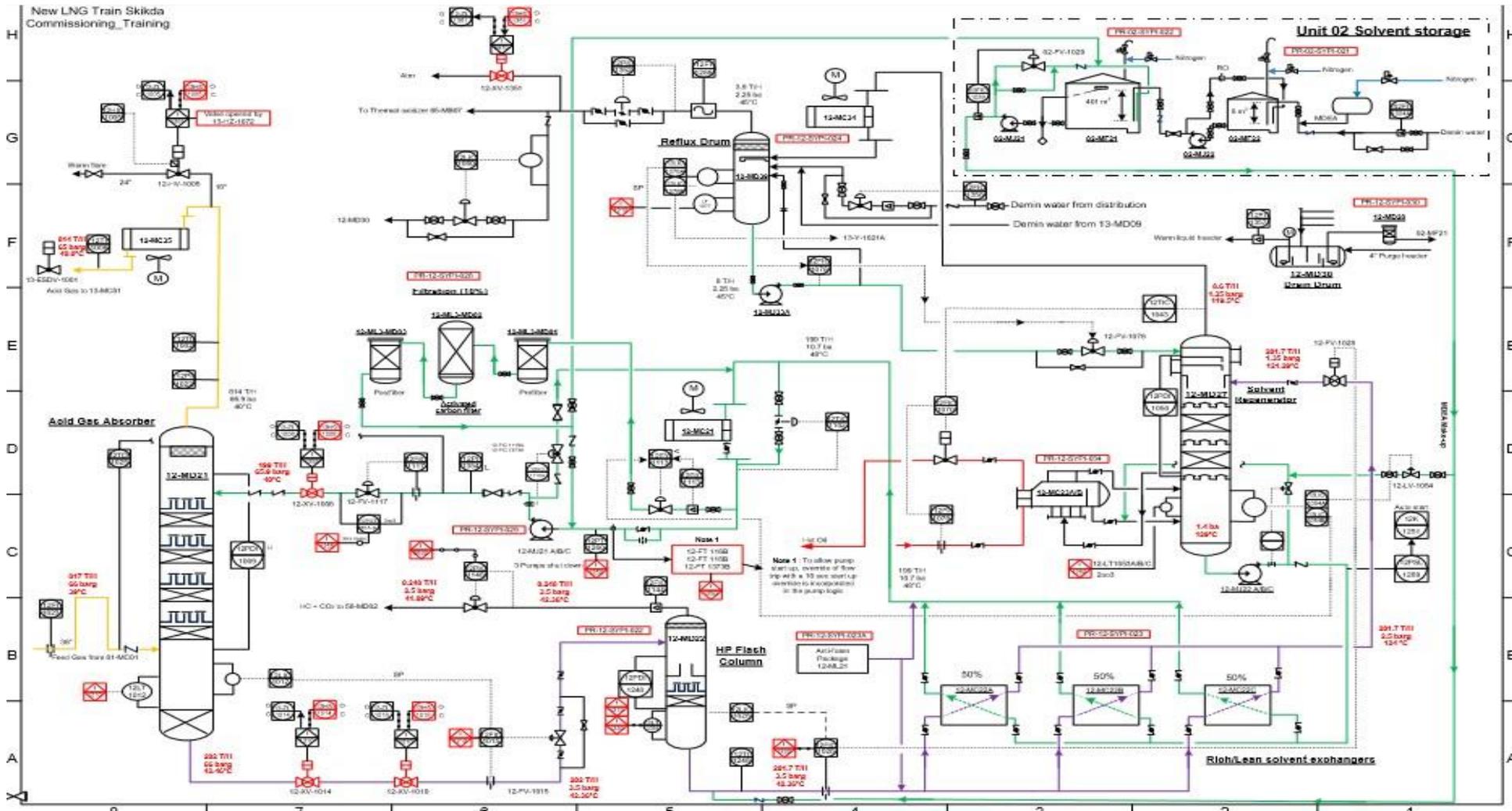
Numéro du flux		01-04	12-01	12-02	12-03	12-08	12-09	12-17
Composition, mole %	Hélium	0.19%	0.19%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.19%
	Azote	5.78%	5.78%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	5.78%
	Méthane	82.49%	82.52%	0.15%	0.15%	0.00%	0.00%	82.52%
	Ethane	7.25%	7.25%	0.02%	0.02%	0.00%	0.00%	7.25%
	Propane	2.35%	2.35%	0.01%	0.01%	0.00%	0.00%	2.35%
	Isobutane	0.47%	0.47%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.47%
	Butane	0.68%	0.68%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.68%
	Isopentane	0.15%	0.15%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.15%
	Pentane	0.19%	0.19%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.19%
	Hexane	0.23%	0.23%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.23%
	Gaz carbonique	0.21%	0.01%	1.50%	1.50%	0.31%	0.31%	0.01%
	Eau	0.01%	0.18%	89.86%	89.86%	91.20%	91.20%	0.18%
	mDEA	0.00%	0.00%	8.46%	8.46%	8.49%	8.49%	0.00%
Débit total molaire, kmole/hr		42379	42352	7247	7247	7220	7220	42352
Pression, bar-a		67.00	66.90	67.00	4.50	10.70	66.90	66.00
Température, C°		39.00	40.02	42.46	42.36	48.06	40.00	40.02
Débit total, kg/hr		817189	814430	201943	201943	199177	199177	814430
Liquide, kg/hr				201943	201695	199177	199177	
Vapeur, kg/hr		817189	814430		248			814430
Densité liquide, kg/m3				1046.70	1046.78	1025.23	1030.38	
Densité vapeur, kg/m3		57.96	55.64		3.44			55.31
Poids moléculaire, kg/kmole		19.28	19.23	27.87	27.87	27.59	27.59	19.23

A1

0

7

2



- Workbook
- UnitOps
- Streams
- Stream Analysis
- Equipment Des
- Model Analysis
- Data Tables
- Strip Charts
- Case Studies
- Data Fits
- Plant Data

Material Stream: Feed Gas

Worksheet		Mole Fractions
Conditions	Helium	0.0019
Properties	Nitrogen	0.0577
Composition	Methane	0.8233
Oil & Gas Feed	Ethane	0.0724
Petroleum Assay	Propane	0.0235
K Value	i-Butane	0.0047
Electrolytes	n-Butane	0.0068
User Variables	i-Pentane	0.0015
Notes	n-Pentane	0.0019
Cost Parameters	n-Hexane	0.0023
Normalized Yields	H2O	0.0001
Emissions	CO2	0.0040
Acid Gas	MDEAmine	0.0000
	Piperazine	0.0000
	H2S	0.0000
	n-C11	0.0000
Total		1.00000

Buttons: Edit... View Properties... Basis...

Material Stream: Rich Amine

Worksheet		Mole Fractions
Conditions	Helium	0.0000
Properties	Nitrogen	0.0000
Composition	Methane	0.0013
Oil & Gas Feed	Ethane	0.0002
Petroleum Assay	Propane	0.0000
K Value	i-Butane	0.0000
Electrolytes	n-Butane	0.0000
User Variables	i-Pentane	0.0000
Notes	n-Pentane	0.0001
Cost Parameters	n-Hexane	0.0002
Normalized Yields	H2O	0.6797
Emissions	CO2	0.0246
Acid Gas	MDEAmine	0.0814
	Piperazine	0.0125
	H2S	0.0000
	n-C11	0.0000
Total		1.00000

Buttons: Edit... View Properties... Basis...

Feed Gas

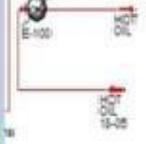
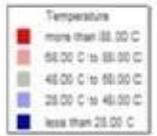
32.01	C
1.337	bar_g
175.8	kgmole/h

Amine Unit Dashboard

F2 Concentration Spreadsheet

Reboiler Duty

Amine Unit Dashboard	
Sweet Gas H2S (ppm)	0.0000
Sweet Gas CO2 (mole %)	3.019e-004
Regenerator Duty	2.191e+007 kJ/h
Regenerator Steam	209.2 tonneh
Lean Amine Loading	1.952e-002
Rich Amine Loading	0.2917
Amine Strength	40.00 wt %
Amine Recirculation Rate	0.0000
Regenerator Reflux Ratio (Molar)	2.725
Lean Amine Temperature	40.79 C
Regenerator Feed Temperature	124.3 C
Feed Gas Flow Rate	4.218e+004 kgmole/h
Feed Gas H2S Mole Fraction	0.0000
Feed Gas CO2 Mole Fraction	3.993e-003
BT Master Comp Mass Fra. (CO2)	1.041e+008
CT Sweet Gas CO2 (ppm)	7.941



- ▶ UnitOps
- ▶ Streams
- ▶ Stream Analysis
- ▶ Equipment Design
- ▶ Model Analysis
- ▶ Data Tables
- ▶ Strip Charts
- ▶ Case Studies
- ▶ Data Fits
- ▶ Plant Data

Material Stream: Feed Gas

Worksheet Attachments Dynamics

Worksheet		Mole Fractions
Conditions	Helium	0.0019
Properties	Nitrogen	0.0575
Composition	Methane	0.8201
Oil & Gas Feed	Ethane	0.0721
Petroleum Assay	Propane	0.0234
K Value	i-Butane	0.0047
Electrolytes	n-Butane	0.0068
User Variables	i-Pentane	0.0015
Notes	n-Pentane	0.0019
Cost Parameters	n-Hexane	0.0023
Normalized Yields	H2O	0.0001
Emissions	CO2	0.0080
Acid Gas	MDEAmine	0.0000
	Piperazine	0.0000
	H2S	0.0000
	n-C11	0.0000

Total 1,00000

Edit... View Properties... Basis...

OK

Delete Define from Stream... View Assay

Material Stream: Rich Amine

Worksheet Attachments Dynamics

Worksheet		Mole Fractions
Conditions	Helium	0.0000
Properties	Nitrogen	0.0000
Composition	Methane	0.0013
Oil & Gas Feed	Ethane	0.0002
Petroleum Assay	Propane	0.0000
K Value	i-Butane	0.0000
Electrolytes	n-Butane	0.0000
User Variables	i-Pentane	0.0001
Notes	n-Pentane	0.0001
Cost Parameters	n-Hexane	0.0003
Normalized Yields	H2O	0.8570
Emissions	CO2	0.0487
Acid Gas	MDEAmine	0.0800
	Piperazine	0.0123
	H2S	0.0000
	n-C11	0.0000

Total 1,00000

Edit... View Properties... Basis...

OK

Delete Define from Stream... View Assay

Amine Unit Dashboard

Sweet Gas H2S (ppm)	0,0000
Sweet Gas CO2 (mole %)	8,198e-003
Regenerator Duty	2,191e+007 kJ/h
Regenerator Steam	289,2 tonne/h
Lean Amine Loading	4,038e-002
Rich Amine Loading	0,5273
Amine Strength	40,00 wt %
Amine Recirculation Rate	0,0000
Regenerator Reflux Ratio (Molar)	2,268
Lean Amine Temperature	40,80 C
Regenerator Feed Temperature	124,0 C
Feed Gas Flow Rate	4,238e+004 kgmole/h
Feed Gas H2S Mole Fraction	0,0000
Feed Gas CO2 Mole Fraction	7,984e-003
BT: Master Comp Mass Frac (CO2)	1,877e-004
C7: Sweet Gas CO2 (ppm)	187,7

Temperature

- more than 88.00 C
- 68.00 C to 88.00 C
- 48.00 C to 68.00 C
- 28.00 C to 48.00 C
- less than 28.00 C

- Workbook
- UnitOps
- Streams
- Stream Analysis
- Equipment Design
- Model Analysis
- Data Tables
- Strip
- Case
- Data I
- Plant

Material Stream: Feed Gas

Worksheet Attachments Dynamics

Worksheet		Mole Fractions
Conditions	Helium	0.0019
Properties	Nitrogen	0.0576
Composition	Methane	0.8217
Oil & Gas Feed	Ethane	0.0722
Petroleum Assay	Propane	0.0234
K Value	i-Butane	0.0047
Electrolytes	n-Butane	0.0068
User Variables	i-Pentane	0.0015
Notes	n-Pentane	0.0019
Cost Parameters	n-Hexane	0.0023
Normalized Yields	H2O	0.0001
Emissions	CO2	0.0060
Acid Gas	MDEAmine	0.0000
	Piperazine	0.0000
	H2S	0.0000
	n-C11	0.0000

Total 1,00000

Edit... View Properties... Basis...

Material Stream: Rich Amine

Worksheet Attachments Dynamics

Worksheet		Mole Fractions
Conditions	Helium	0.0000
Properties	Nitrogen	0.0000
Composition	Methane	0.0013
Oil & Gas Feed	Ethane	0.0002
Petroleum Assay	Propane	0.0000
K Value	i-Butane	0.0000
Electrolytes	n-Butane	0.0000
User Variables	i-Pentane	0.0000
Notes	n-Pentane	0.0001
Cost Parameters	n-Hexane	0.0002
Normalized Yields	H2O	0.8680
Emissions	CO2	0.0370
Acid Gas	MDEAmine	0.0807
	Piperazine	0.0124
	H2S	0.0000
	n-C11	0.0000

Total 1,00000

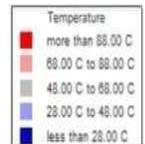
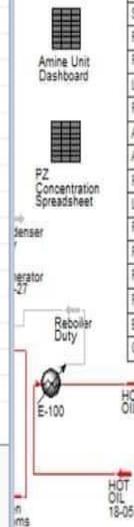
Edit... View Properties... Basis...

Sour Gas

e	35.01	C
	1.337	bar_g
	282.7	kgmole/h

Amine Unit Dashboard

Sweet Gas H2S (ppm)	0,0000
Sweet Gas CO2 (mole %)	1,245e-003
Regenerator Duty	2,191e+007 kJ/h
Regenerator Steam	289,2 tonne/h
Lean Amine Loading	2,894e-002
Rich Amine Loading	0,3977
Amine Strength	40,00 wt %
Amine Recirculation Rate	0,0000
Regenerator Reflux Ratio (Molar)	2,424
Lean Amine Temperature	40,79 C
Regenerator Feed Temperature	124,0 C
Feed Gas Flow Rate	4,238e+004 kgmole/h
Feed Gas H2S Mole Fraction	0,0000
Feed Gas CO2 Mole Fraction	5,988e-003
B7: Master Comp Mass Frac (CO2)	2,846e-005
C7: Sweet Gas CO2 (ppm)	28,46



ems

- Workbook
- UnitOps
- Streams
- Stream Analysis
- Equipment Design
- Model Analysis
- Data Tables
- Strip Charts
- Case Studies
- Data Fits
- Plant Data

Material Stream: Feed Gas

Worksheet	Mole Fractions
Helium	0.0019
Nitrogen	0.0575
Methane	0.8209
Ethane	0.0721
Propane	0.0234
i-Butane	0.0047
n-Butane	0.0068
i-Pentane	0.0015
n-Pentane	0.0019
n-Hexane	0.0023
H2O	0.0001
CO2	0.0070
MDEAmine	0.0000
Piperazine	0.0000
H2S	0.0000
n-C11	0.0000

Total: 1,00000

Buttons: Edit..., View Properties..., Basis...

Material Stream: Rich Amine

Worksheet	Mole Fractions
Helium	0.0000
Nitrogen	0.0000
Methane	0.0013
Ethane	0.0002
Propane	0.0000
i-Butane	0.0000
n-Butane	0.0000
i-Pentane	0.0001
n-Pentane	0.0001
n-Hexane	0.0002
H2O	0.8623
CO2	0.0430
MDEAmine	0.0804
Piperazine	0.0124
H2S	0.0000
n-C11	0.0000

Total: 1,00000

Buttons: Edit..., View Properties..., Basis...

Sour Gas

Temperature	35,01	C
-------------	-------	---

Amine Unit Dashboard

Sweet Gas H2S (ppm)	0,0000
Sweet Gas CO2 (mole %)	2,548e-003
Regenerator Duty	2,191e+007 kJ/h
Regenerator Steam	289,2 tonne/h
Lean Amine Loading	3,466e-002
Rich Amine Loading	0,4643
Amine Strength	40,00 wt %
Amine Recirculation Rate	0,0000
Regenerator Reflux Ratio (Molar)	2,334
Lean Amine Temperature	40,80 C
Regenerator Feed Temperature	124,0 C
Feed Gas Flow Rate	4,238e+004 kgmole/h
Feed Gas H2S Mole Fraction	0,0000
Feed Gas CO2 Mole Fraction	6,993e-003
B7: Master Comp Mass Frac (CO2)	5,833e-005
C7: Sweet Gas CO2 (ppm)	58,33

Temperature Legend

- more than 88.00 C
- 68.00 C to 88.00 C
- 48.00 C to 68.00 C
- 28.00 C to 48.00 C

HOT OIL