



UNIVERSITE  
ABDELHAMID IBN BADIS  
DE MOSTAGANEM

**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM**

**FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : M.../2010

## **Mémoire**

Présenté pour l'obtention du

DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE CHIMIQUE

OPTION : TRAITEMENT DU PETROLE ET DU GAZ

Par

**HAFANI Mustapha**

# **Problèmes Rencontrés dans le Séchage du Gaz Naturel**

Soutenu le 03/11/2011, devant le jury suivant :

Président :	M. GHOMARI Abdelhamid	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	M. BELHAKEM Ahmed	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem
Examineur :	M. AZIZ Zoubir	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M. BELLOUL Mohamed	Maitre de conférence/A	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2010-2011

# DEDICACES

**Je dédie ce modeste travail de fruit des années  
*d'étude :***

*A l'être le plus cher de ma vie, ma mère.*

**A mon frère et mes *sœurs***

**A tous mes amis et particulièrement:**

**MALAININE CHEIKH MALAINIE**

**Aussi mes *dédicaces à tous ceux qui m'ont aidé de  
près ou de loin à réaliser ce travail.***

***HAFANI MUSTAPHA***

## خلاصة:

بعد مرحلة إزالة غاز ثاني اوكسيد الكربون من الغاز الطبيعي, يمر الغاز الطبيعي إلى المجفف من اجل إزالة كل اثر للماء قد يتجمد في المعدات الباردة بعد تمرير الغاز عبر الفاصل يتم تثبيت المجففات, ويتم القضاء على نسب الماء المتبقية في الغاز إلى 1 ppm المجففات تعمل بمبدأ الامتصاص الكيميائي على مستوى GNL1/Z وهي عبارة عن منخلات جزئية من نوع 4A° DG-TRISIV ونسبة الضياع يجب أن لا تتجاوز 0,5 bars خلال 12 ساعة من العملية, وعلى مستوى وحدة GNL1/Z تصل نسبة الضياع إلى 0,9 bar وهذا يعني تشبع المنخلات الجزئية قبل 12 ساعة, ومن خلال هذا البحث نعمل على خفض نسبة الضياع انطلاقا من خفض درجة الحرارة على مستوى الفاصل.

كلمات البحث: الغاز الطبيعي, الامتصاص الكيميائي, المنخلات الجزئية.

## Résumé :

Après avoir éliminé le CO<sub>2</sub> dans l'étape de décarbonatation, le gaz passe à la section de déshydratation dans le but de retirer toute trace d'eau susceptible de se solidifier dans les équipements cryogéniques. Après passage du gaz naturel a travers le séparateur, deux sécheurs sont installés dans chaque train de liquéfaction, ses rôles sont d'éliminé la quantité d'eau restante dans le gaz jusqu'à 1 ppm. Les desséchants utilisés pour éliminer l'eau par le principe d'adsorption au niveau de GNL1/Z sont des tamis moléculaires de types 4A° DG-TRISIV, La perte de charge, à la sortie des sécheurs ne doit pas dépasser 0,5 bars pendant de 12 h d'adsorption, a l'unité de GNL1/Z, la perte de pression atteint 0,9 bar au bout d'un cycle d'adsorption, ce qui explique la saturation de tamis moléculaires avant 12 h d'adsorption.

Notre travail fait résoudre le problème d'augmentation de pression par abaissement de température au niveau de séparateur.

**Mot clé : gaz naturel, hydrates, hydratation du gaz, adsorption, zéolites**

## Abstract:

After removing the CO<sub>2</sub> in the decarbonization section, the gas passes to the dehydration section in order to remove all traces of water that may solidify in the cryogenic equipment. After passing the gas through the separator, two dryers are installed in each train liquefaction, roles are eliminated the remaining water in the gas to 1 ppm.

The desiccants used to remove water by the adsorption principle at GNL1 / Z are 4A ° DG-TRISIV of molecular sieves type, the pressure drop at the outlet of the dryers should not exceed than 0.5 bar during 12 h of adsorption, on the unit of GNL1 / Z, the pressure drop reaches to 0.9 bar after one cycle of adsorption, which explains the saturation of molecular sieves for 12 h of adsorption. Our job is to solve the problem of pressure increasing by lowering the temperature at the separator.

**Keyword: natural gas, hydrate, hydration of gas adsorption, zeolites**

# REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon encadreur **M<sup>R</sup> BELLOUL.M** *pour ses conseils et l'aide qu'il ma apportée.*

Je voudrais aussi exprimé toute ma gratitude et mes remerciements au responsable de la poste graduation **M<sup>R</sup> BENEDDRA.A** pour sa contribution à cette formation.

Mes vifs remerciements vont aux membres du jury pour avoir accepté *d'évaluer* ce travail.

Ma profonde gratitude va aussi au directeur de la zone *industriel d'Arzew* (DRIZ/Sonatrach) et le chef département de sécurité. Chef division exploitation Statoil/Bp/Sonatrach à In Amenas.

Merci à tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin à *l'élaboration de ce mémoire.*

*HAFANI MUSTAPHA*

## Liste des tableaux :

Tableau.1 - Offre potentielle de gaz - Scénario haut (en.Gm <sup>3</sup> ).....	5
Tableau.2 - Offre potentielle de gaz - Scénario de référence (en Gm <sup>3</sup> ).....	6
Tableau 3 -Demande mondiale de gaz par région (Cas de base).....	9
Tableau 4 - Demande mondiale de gaz par région (Scénario Alternatif).....	10
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du glycol.....	38
Tableau 6 : Avantages et les inconvénients des procédés d'adsorption.....	43
Tableau 7 : Caractéristiques générales de l'alumine activée.....	47
Tableau 8 : Caractéristiques générales du Gel de silice.....	47
Tableau 9 : Caractéristiques générales du Charbon actif.....	48
Tableau 10 : Composition chimique du tamis UOP UI 94.....	50
Tableau 11 : Caractéristiques générales des tamis moléculaires.....	51
Tableau 12 : Types des zéolithes synthétiques dans les applications commerciales.....	71
Tableau 13 : Applications des tamis moléculaires dans les procédés d'adsorption industriels.....	75

# Liste des figures :

Figure 1 : Production du gaz naturel en Algérie.....	13
Figure 2 : La répartition des réserves gazières en Algérie.....	14
Figure 3 : Structure des hydrates.....	29
Figure 4 :Variation des viscosités des solutions de tri Ethylène glycol avec la température .....	39
Figure 5 : Variation de la conductivité thermique des solutions de tri Ethylène glycol avec la température.....	40
Figure 6 : Structure des tamis moléculaires.....	50
Figure 7 : Evolution de la zone de transfert de matière au cours du temps.....	54
Figure 8 : Evolution de la concentration de l'adsorbat au cours de l'adsorption.....	55
Figure 9 : Représentation d'une courbe de perçage.....	55
Figure 10 : Unités de construction primaire de zéolithe, tétraèdre.....	60
Figure 11 : Pont d'oxygène entre deux tétraèdres de silice ou d'alumine.....	60
Figure 12 : (a) 6-anneaux contiennent 2 atomes Al et 4 atomes Si, (b) modèle informatique de 6-anneaux, (c) version abrégée de la même 6-anneaux.....	61
Figure 13 : Unité de sodalite, cage $\beta$ .....	61
Figure 14 : Relation entre un octaèdre, un octaèdre tronqué, un cuboctaèdre, et un cuboctaèdre tronqué.....	62

Figure 15 : Charpente de zéolite construite à partir d'unités sodalite : (a) sodalite (SOD), (b) zéolithe A (LTA), et (c) faujasite (zéolithe X et zéolithe Y) (FAU).....62

Figure 16 :(a) Charpente de zéolithe; (b) unité de sodalite dans la zéolithe A, illustrant le lien vers la cavité de cuboctaèdre tronqué.....64

Figure 17 : Représentation informatique des ions de sodiums adsorbés dans les pores de la zéolithe A.....66

Figure 18 : Modèles informatiques des différentes tailles de fenêtres dans les zéolithes: (a) 4-anneau, (b) 8-anneau, (c) 10-anneau, et (d) 12- anneau.....68

Figure 19 : Formes de cristaux de zéolithes naturelles avec leurs dates de la découverte.....69

Figure 20 : Effet de l'échange de calcium avec le sodium dans la zéolithe sur l'adsorption des hydrocarbures. Remplacement de quatre ions de sodium par deux ions de calcium permet d'une diffusion facile de n alcanes dans les canaux de la zéolite.....76

Figure 21 : Section de pré-refroidissement du gaz brut.....78

# Sommaire :

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur le gaz naturel</b>	
I. Introduction .....	3
II. Gaz naturel dans le monde .....	3
II.1. Réserves de gaz .....	3
II.2. Durée de vie des réserves gazières .....	4
II.3. Production mondiale du gaz naturel .....	4
II.4. Demande mondiale en gaz naturel.....	7
II.4.1. Demande actuelle du gaz .....	7
II.4.2. Demande potentielle d'énergie et du gaz .....	7
III. Gaz naturel en Algérie .....	11
III.1. Richesse Algérienne en gaz naturel .....	12
III.2. Réserves gazières en Algérie .....	13
IV. Caractéristique du gaz naturel .....	14
IV.1. Densité .....	14
IV.2. Pouvoir calorifique .....	14
V. Composition chimique d'un gaz naturel .....	15
VI. Types du gaz naturel .....	16
VII. Traitement du gaz naturel .....	16
VII.1. Procédé Hudson .....	17
VII.2. Procédé Pritchard .....	17
VII.2. Procèdes mixtes .....	17
VIII. Techniques du traitement du gaz naturel .....	18

IX. Techniques de la réinjection du gaz .....	19
IX.1. Objectif de la réinjection .....	19
IX.2. Principe de la réinjection .....	20
X. Caractéristiques du gaz naturel .....	20
X.1. Contrôle de la qualité du gaz .....	20
X.2. Critères de la qualité .....	20
XI. Les principaux produits du traitement du gaz naturel .....	21
XI.1. Gaz sec .....	21
XI.2. Gaz pétrole liquéfié GPL .....	22
XI.3. Condensât .....	24
XII. Conclusion .....	25

## **Chapitre II: Les hydrates**

I) Introduction.....	26
II) Eaux du gisement.....	26
III) Hydrates et conditions de leur formation .....	27
IV) Teneur en eau dans le gaz naturel.....	27
V) Mesure de la teneur.....	28
VI) Structures des hydrates.....	28
VI.1) Structure de la base.....	28
VII) Prévention des hydrates.....	31
VII.1) Chauffage.....	31
VII.2) Réduction de pression.....	31
VII.3) Utilisation des inhibiteurs.....	32
VIII) Abaissement de la température de la formation des hydrates par les inhibiteurs.....	33
IX) Déshydratation par absorption.....	33
IX.1) principe.....	33
IX.2) Type d'absorbants.....	34

IX.3) Pourquoi le glycol?.....	35
IX.4) Différents types de glycol.....	35
IX.5) Fabrication des glycols.....	36
IX.6) Propriétés physico-chimiques du glycol.....	38
X) Déshydratation par adsorption.....	41
X.1) Propriétés de l'adsorbant.....	41
X.2) Différents adsorbants.....	41
X.3) Caractéristiques de procédé.....	42
X.4) Avantages et les inconvénients des procédés d'adsorption.....	43
XI) Déshydratation par permeation gazeuses.....	43
XII) Conclusion.....	44
<b>Chapitre III:L'adsorption</b>	
I) Introduction.....	45
II) Facteurs influençant sur l'adsorption.....	45
III) Désorption.....	45
IV) Adsorbants industriels.....	46
IV.1) Historique.....	46
IV.2) Caractéristiques des adsorbants.....	46
IV.2) Adsorbants utilisés industriellement.....	46
V) Influence de quelques paramètres sur une unité d'adsorption.....	53
V.1) Zone de transfert de masse « ZMT » .....	53
V.2) Température.....	56
V.3) Pression.....	56
V.4) Concentration.....	56
V.5) Phase.....	56
V.6) Vitesse de passage.....	57

## **Chapitre IV: Zéolites**

Introduction.....	58
II) Composition et structure de zéolithe.....	59
II.1) Structure.....	59
II.2) Nomenclature.....	64
a. Rapport Si/Al.....	65
b. Cations échangeables.....	65
c. Canaux et cavités.....	67
III. Zéolithe naturelle.....	68
IV) Zéolithes synthétiques.....	70
V) Utilisations de zéolithes.....	72
V.1) Agents déshydratants.....	72
V.2) Zéolithes comme échangeurs d'ions.....	72
V.3) Zéolithes comme adsorbants.....	73
V.4) Zéolithes comme catalyseurs.....	76
VI) Conclusion.....	77

## **Problématique**

I) Problématique.....	78
II) Causes probables à cette augmentation de la perte de pression.....	78
III) But.....	79

## **Partie calcule**

I) Traitement des causes proposées à l'augmentation de la perte de pression.....	80
I.1) Traitement de cause 1.....	80
I.2) Traitement de cause 2.....	84
II) Proposition de solution.....	84
II.1) Le choix de la température optimale.....	84
III) Dimensionnement du sécheur avec la nouvelle température.....	87

III.1) Préparation des données de calcul à partir des paramètres opératoires.....	89
III.2) Calcul de la densité relative du gaz.....	91
III.3) Calcul de la masse volumique du gaz.....	92
III.4) Calcul la viscosité du gaz.....	92
III.5) Calcul de la vitesse massique admise.....	93
III.6) Calcul de la vitesse superficielle admise.....	94
III.7) Calcule le diamètre minimal.....	94
III.8) Détermination de la hauteur totale du lit du tamis moléculaire.....	95
III.9) Calcul de la perte de charge.....	99
III.10) Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour les températures.....	101

**Conclusion et recommandation.....103**

**Bibliographie**

**Nomenclature**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

**Annexe**

### I) Introduction :

Le gaz naturel est un mélange de gaz d'hydrocarbures combustibles. Les constituants principaux du gaz naturel varient en fonction de leur source, ils sont généralement du méthane jusqu'à l'heptane ( $C_7H_{16}$ ), et parfois des traces d'octane ( $C_8H_{18}$ ), et d'autres hydrocarbures de masse moléculaire élevées. Certains composés aromatiques [BTX-benzène ( $C_6H_6$ ), toluène ( $C_6H_5CH_3$ ), et xylène ( $CH_3C_6H_4CH_3$ )] peuvent également être présents, ce qui soulève des questions de sécurité en raison de leur toxicité [1]. Le gaz naturel contient aussi des composés non-hydrocarbures tels que, l'azote ( $N_2$ ), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), l'hélium (He), l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ), la vapeur d'eau ( $H_2O$ ), et d'autres composés sulfurés comme le sulfure de carbone ( $COS$ ), mercaptans (par exemple,  $CH_3SH$ ) et d'autres traces des gaz. Le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène sont généralement appelés « les gaz acides », car ils forment des composés corrosifs en présence d'eau. L'azote, l'hélium et le dioxyde de carbone sont aussi appelés diluants, car aucun de ces composés brûle, donc ils n'ont pas de pouvoir calorifique. Le mercure peut également être présent soit comme un métal en phase vapeur ou comme un composé organométallique dans les fractions liquides. Les niveaux de concentration sont généralement très faibles, mais même à des niveaux de concentration très faible, le mercure peut être nocif en raison de sa toxicité et ses propriétés corrosives (réaction avec d'alliages d'aluminium).

Les contrats de vente du gaz naturel sont toujours passés par des spécifications de celui du gaz, par conséquent pour répondre à ces spécifications, le gaz naturel doit être traité par plusieurs procédés de purification. L'un des plus importants de ces procédés est le procédé de déshydratation du gaz naturel par adsorption. En général, La déshydratation du gaz naturel est le processus d'élimination de la vapeur d'eau à partir du gaz pour abaisser le point de rosée et donc d'empêcher la formation des hydrates. L'eau est le contaminant le plus commun des hydrocarbures. Elle est toujours présente dans les mélanges du gaz de pétrole qui se produit à partir des puits.

Parfois, les unités de déshydratation par adsorption rencontrent plusieurs problèmes d'un côté technico-économique, peut être un grand problème économique au niveau des sécheurs

(l'absence des adsorbant locaux), peut être un problème technique au niveau du séparateur,...etc. Pour atteindre la spécification exigée, il faut bien résoudre les problèmes rencontrés dans l'unité de déshydratation du gaz naturel en particulier dans les sécheurs.

**Chapitre I**  
**Généralités sur le gaz**  
**naturel**

**I. Introduction :**

Le gaz naturel est une énergie primaire non renouvelable bien répartie dans le monde, propre et de plus en plus utilisée. Dispose de nombreuses qualités : abondance relative, souplesse d'utilisation, qualités écologiques, prix compétitifs. La mise en œuvre de cette énergie repose sur la maîtrise technique de l'ensemble de la chaîne gazière, qui va de l'extraction aux utilisateurs, en passant par le stockage et le transport, la distribution.

Le gaz naturel est une énergie fossile comme la houille, le charbon ou le lignite. C'est un mélange dont le constituant principal, de **75 % à 95 %**, est le méthane (**CH<sub>4</sub>**). Il est donc composé majoritairement d'hydrogène et de carbone, d'où son nom d'hydrocarbure. [1]

**II. Gaz naturel dans le monde :****II.1. Réserves de gaz :**

La comparaison des taux d'épuisement des ressources d'hydrocarbures constate que le gaz naturel est une ressource énergétique relativement peu exploitée par rapport au pétrole brut.

En **janvier 2004** les réserves totales de gaz dans le monde sont estimées à **202.404 Gm<sup>3</sup>** plus de **2,2%** par rapport à l'année de **2000** dont **146.800 Gm<sup>3</sup>** de réserves récupérables prouvées. Les réserves prouvées de gaz représentent, en équivalent énergétique, plus de **95 %** des réserves prouvées de pétrole brut. [1.2]

La plus forte part (**40%**) des réserves totales se trouve en Europe de l'Est, Asie du Nord. En ce qui concerne les réserves prouvées, elles se situent pour **38%** en Europe de l'Est, Asie du Nord et **31%** au Proche-Orient, les parts des autres régions étant toutes inférieures à **10%**.

Par comparaison avec le pétrole brut, dont les deux tiers des réserves prouvées se trouvent au Proche-Orient, le gaz naturel représente une diversification géographique des sources d'énergie dans le monde. [1]

Après trois années de production, les réserves estimées ont encore augmenté de **4%** par rapport à celles du **janvier 1999**. L'augmentation est particulièrement importante dans les régions d'Europe de l'Est et Asie du Nord et d'Amérique du Nord.

Cette augmentation suit et confirme celle de **22%** constatée en **1996** et **1999** et tient en grande partie à l'impact des nouvelles technologies sur le niveau de récupération des réserves avec des prix des énergies quasiment stables : l'essentiel de l'évolution est dû à de nouvelles estimations des ressources des champs de gaz déjà connus. [1]

### **II.2. Durée de vie des réserves gazières :**

La durée de vie (rapport des réserves à la production d'une année donnée) des réserves totales mondiales de gaz est actuellement de **187 ans**. Elle est de **68 ans** sur la base des seules réserves prouvées, chiffre sensiblement supérieur à celui de **45 ans** pour le pétrole. Selon le scénario, la durée de vie des réserves totales connues sera comprise entre **99** et **124** ans en **2010** après déduction des quantités consommées d'ici là. [2]

Les réserves mondiales de gaz sont donc abondantes; leur accroissement a couvert deux fois la production intervenue ces trois dernières années. Elles permettront de fournir les quantités de gaz nécessaires durant le siècle prochain et au-delà.

### **II.3. Production mondiale du gaz naturel :**

La concentration de la production de gaz naturel dans deux pays CEI (communions des états indépendants) et les Etats Unis qui contribuent pour plus de **50%** à la production annuelle est très frappante.

Le classement des pays producteurs illustre surtout les problèmes liés au coût élevé du transport du gaz naturel hors CEI et USA. Les principaux producteurs sont proches des grandes marchés consommateurs : Canada (USA) Pays- Bas, Royaume-Uni et Algérie. [2]

L'offre mondiale était dans l'intervalle **2520-2890 Gm<sup>3</sup>/an** en **2000**, puis dans l'intervalle **2960-3640 Gm<sup>3</sup>/an** en **2010**. Cette croissance se ralentit ensuite dans les deux scénarios, le niveau d'offre potentielle en **2030** étant compris entre **3110** et **4130 Gm<sup>3</sup>/an**. [1]

La répartition géographique de l'offre potentielle est présentée dans les tableaux I et II

**Tableau.1 - Offre potentielle de gaz - Scénario haut (en.Gm<sup>3</sup>) [1]**

Unité : Gm <sup>3</sup> (10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup> )	Réalisé	Potentiel			
		1995	2000	2010	2020
Année					
Afrique	82	136	199	229	230
Asie Centrale & de l'Est	77	142	187	224	255
Asie du Sud Est & Océanie	125	180	219	269	305
Europe de l'Est - Asie du Nord	698	984	1289	1397	1400
Proche-Orient	143	242	373	476	552
Amérique du Nord	714	746	880	943	1026
Amérique du Sud	75	117	163	181	199
Europe Centrale & Occidentale	250	344	330	269	166
Monde	2,164	2,891	3,640	3,988	4,133

Tableau.2 - Offre potentielle de gaz - Scénario de référence (en Gm<sup>3</sup>) [1]

Unité : Gm <sup>3</sup> (10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup> )	Réalisé	Potentiel			
		1995	2000	2010	2020
Afrique	82	134	168	189	192
Asie Centrale & de l'Est	77	116	142	155	165
Asie du Sud Est & Océanie	125	171	200	204	210
Europe de l'Est - Asie du Nord	698	714	893	947	950
Proche-Orient	143	232	331	408	464
Amérique du Nord	714	734	801	833	854
Amérique du Sud	75	101	131	149	155
Europe Centrale & Occidentale	250	318	290	203	117
Monde	2,164	2,520	2,956	3,088	3,107

L'offre potentielle augmente régulièrement en toutes régions, sauf en Europe Centrale & Occidentale où elle commence à décliner lentement après l'an **2000**. Cette baisse n'est significative qu'après **2010** ce qui est une évolution favorable par rapport au précédent rapport où la chute entre **2000** et **2010** fût assez rapide. On notera en outre que des réserves importantes se trouvent à des distances de transport moyennes dans les régions environnant l'Europe Centrale & Occidentale. Les prévisions relatives à l'offre enregistrent des variations mineures comparées à celles des études précédentes. [2]

#### **II.4. Demande mondiale en gaz naturel :**

##### **II.4.1. Demande actuelle de gaz :**

Entre **1985** et **1995**, la demande mondiale d'énergie a augmenté à un rythme moyen de **1,6 %** par an pour atteindre **338 EJ**. Durant la même période, la croissance a été de **2,2%** par an pour le gaz naturel dont la consommation a atteint **2120 Gm<sup>3</sup> (78 EJ)** en **1996**, soit presque **23 %** de la demande d'énergie. Cette croissance de la demande de gaz est proche des prévisions à court terme des études réalisées au triennat précédent. Elle est observée en toutes régions, sauf toutefois en Europe de l'Est, Asie du Nord où une diminution importante a été enregistrée durant le dernier triennat. [2]

##### **II.4.2. Demande potentielle d'énergie et de gaz :**

La consommation mondiale d'énergie a atteint **475 EJ** en **2010** et atteindre **680 EJ** vers **2030**. La croissance sera modérée dans les pays développés qui continueront à investir pour améliorer l'efficacité des usages de l'énergie. Au contraire, une forte augmentation est attendue dans les nouveaux pays industrialisés et les pays en voie de développement, en particulier en Asie et en Afrique, en raison de la croissance de la population et de l'implantation d'activités grosses consommatrices d'énergie aujourd'hui localisées dans les pays développés. [2]

Le scénario de référence pour la demande potentielle de gaz se place dans ce contexte. Selon ce scénario, la demande mondiale a atteint **2550 Gm<sup>3</sup> (93 EJ)** en **2000**, **3200 Gm<sup>3</sup> (117 EJ)** en **2010** et atteindra **4100 Gm<sup>3</sup> (150 EJ)** en **2030**.

La part du gaz dans la demande mondiale d'énergie a dépassé **24 %** en **2010**.

Les estimations sont très proches des prévisions de l'étude précédente pour l'an **2000**. Elles sont par contre plus optimistes pour le long terme (supérieures à **10%** en **2030**).

L'Amérique du Nord, l'Europe et l'Asie du Nord resteront les principaux marchés gaziers, mais la demande de gaz croîtra plus modérément dans ces régions que dans d'autres.

Le gaz sera néanmoins l'énergie ayant la plus forte croissance dans ces régions avec de nouvelles perspectives notamment dans les domaines de la production d'électricité et du transport (**GNV**). Dans tous les secteurs de consommation, le gaz naturel contribuera à l'amélioration de l'environnement.

C'est dans les autres régions du monde, et en particulier dans les régions Afrique, Asie Centrale & de l'Est et Proche-Orient que les taux de croissance les plus élevés seront observés. Ces régions verront leur part dans la demande mondiale de gaz passer de **16 %** aujourd'hui à **26 %** en **2030**. Ces prévisions sont en évolution par rapport à celles de **1994**.

La croissance attendue en Europe Centrale & Occidentale est légèrement plus modérée alors qu'elle est au contraire revue nettement à la hausse au Proche-Orient, en Asie Centrale & de l'Est.

[1.2.3]

Tableau 3 -Demande mondiale de gaz par région (Cas de base). [1]

Unité : Gm <sup>3</sup> (10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup> )	Réalisé	Potentiel				
	1994	1995	2000	2010	2020	2030
Afrique	43	49	68	105	145	177
Asie Centrale & de l'Est	139	145	233	342	441	526
Asie du Sud Est & Océanie	68	74	103	132	157	185
Europe de l'Est - Asie du Nord	548	522	614	740	812	883
Proche-Orient	128	144	203	278	337	388
Amérique du Nord	698	727	760	899	980	1,082
Amérique du Sud	68	75	99	134	164	197
Europe Centrale & Occidentale	356	384	467	560	614	650
Monde	2,048	2,120	2,547	3,190	3,650	4,088

Tableau 4 - Demande mondiale de gaz par région (Scénario Alternatif). [1]

Unité : Gm <sup>3</sup> (10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup> )	Réalisé	Potentiel/TD>				
Année	1994	1995	2000	2010	2020	2030
Afrique	43	49	64	98	138	168
Asie Centrale & de l'Est	139	145	201	265	322	373
Asie du Sud Est & Océanie	68	74	89	103	115	131
Europe de l'Est - Asie du Nord	548	522	570	652	685	720
Proche-Orient	128	144	191	247	283	313
Amérique du Nord	698	727	730	755	773	784
Amérique du Sud	68	75	96	121	141	163
Europe Centrale & Occidentale	356	384	437	494	524	543
Monde	2,048	2,120	2,378	2,735	2,981	3,195

La sensibilité de ces prévisions au jeu d'hypothèses est importante.

En Amérique du Nord notamment, l'hypothèse d'une croissance économique réduite pèse fortement sur la demande d'énergie; dans ce cas, la consommation de gaz croît très lentement au-dessus du niveau actuel. En Europe de l'Est Asie du Nord, le potentiel du marché gazier est réduit de presque **20%** si l'on suppose que l'évolution économique générale conduira à une stagnation de la production industrielle.

### **III. Gaz naturel en Algérie :**

L'Algérie a une importante industrie du gaz naturel, et est un important producteur de gaz au niveau mondial

A la fin de **1953**, plusieurs compagnies de sismiques aboutirent à la mise en évidence d'une zone haute pouvant constituer un anticlinal, notamment dans la région de Hassi R'Mel, un premier forage (HR1) a été réalisé en **1956**. Huit puits sont alors réalisés, délimitant ainsi une structure anticlinale constituant un grand réservoir de gaz.

Quatre puits sont reliés à un centre de traitement permettant l'exploitation commerciale du champ, dès février **1961** deux unités livrent du gaz à GL4-Z à travers un gazoduc reliant Hassi-R'Mel à Arzew, le condensât était évacué à Haoudh El Hamra via l'oléoduc «N°8 ».

Depuis la mise en exploitation, plusieurs étapes ont été marquées avant d'atteindre la phase actuelle de développement.

De **1961** à **1971**, la production annuelle de gaz brut passe de 0,8 à 3,2 milliards de m<sup>3</sup> et celle du condensât passe de **126 000** à **623 000 tonnes**.

De **1971** à **1974** : des études des réservoirs permettent de définir le mode d'exploitation du champ.

En **1974**, parallèlement à ces études, une extension du centre de traitement était réalisée par l'adjonction de six nouvelles unités d'une capacité totale de **300.10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/j**. Un programme de forage complémentaire était porté sur 23 nouveaux puits réalisés entre **1971** et **1974**.

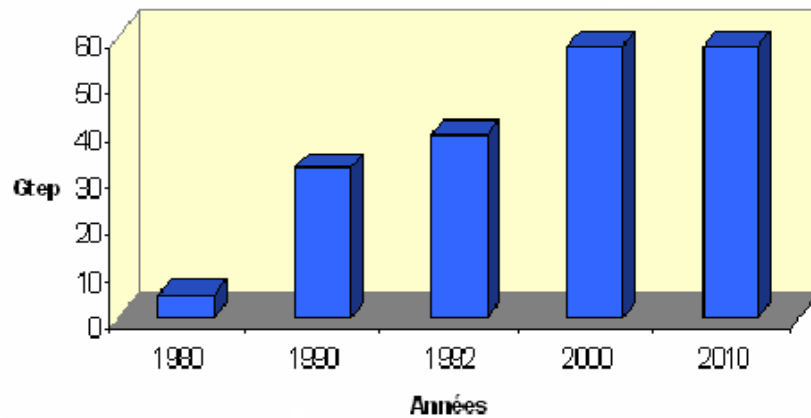
Depuis **1980**, l'Algérie est devenue l'un des grands exportateurs mondiaux de gaz naturel. Une particularité à souligner est que l'Algérie a pu réaliser diverses installations de liquéfaction de gaz naturel qui lui permettent de le commercialiser sous forme liquide et le transporter dans des méthaniers vers le marché extérieur (Etats-Unis, Europe.. etc.).

Parallèlement à ce mode de transport l'Algérie a pu transporter son gaz par des gazoducs reliant directement Hassi R'mel à l'Europe, c'est ainsi qu'elle exploite actuellement le fameux gazoduc trans-méditerranéen qui relie l'Algérie à l'Italie et la Slovénie via la Tunisie. [2]

### **III.1. Richesse Algérienne en gaz naturel :**

L'Algérie possède des réserves immenses en gaz naturel à savoir le champ de Hassi R'mel, qui est le plus grand à l'échelle mondiale et celui de Ain- Salah qui a été exploité en **2002**. L'Algérie est placée au quatrième rang avec **10%** environ des réserves mondiales.

L'exploitation de gaz naturel en provenance de l'Algérie atteindra **80 milliards m<sup>3</sup>** de production (voir figure-1). Autrement dit l'Algérie deviendra le premier exportateur dans ce secteur. [2]

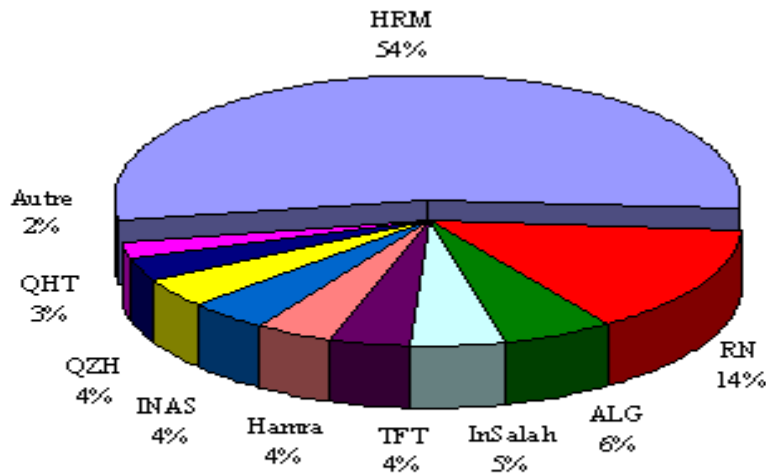


**Figure-1- : Production de gaz naturel en Algérie**

### III.2. Réserves gazières en Algérie :

En **janvier 2003** les réserves prouvées de gaz naturel sont estimées à **4,077.10<sup>9</sup>m<sup>3</sup>**. Au cours des dix dernières années les bassins de Berkine et d'Ilizi ont enregistré les taux de réussite les plus élevées dans l'exploration, avec respectivement **51%** et **50%**. Parmi les autres bassins de Berkine qui se classent comme les plus fructueux figure le bassin d'Oued Mya ou ils ont effectué une autre découverte de gaz et de pétrole en **2002**, ainsi que les bassins de Timimoun et Hassi Messaoud (voir figure-2)

Il est estimé actuellement que des investissements de l'ordre de **7Milliards** de \$ devront être débloqués les prochaines années afin de développer toutes les découvertes réalisées. [2]



**Figure-2: La répartition des réserves gazières en Algérie**

#### IV. Caractéristiques du gaz naturel :

Au stade final de son exploitation, le gaz naturel peut être caractérisé par les propriétés suivantes : [3]

##### IV.1. Densité :

Un gaz est défini par le rapport de sa masse volumique à celle de l'air dans les conditions déterminées de température et de pression.

##### IV.2. Pouvoir calorifique :

C'est la quantité dégagée par la combustion d'une unité de volume du gaz, mesurée dans les conditions de référence. Le pouvoir calorifique pour le gaz naturel s'exprime en ( $\text{J/m}^3$ )

Il existe deux valeurs de pouvoir calorifique :

- **Pouvoir calorifique supérieur : (PCS)**

C'est la quantité de chaleur dégagée lorsque tous les produits de combustion sont ramenés à la température ambiante, l'eau formée étant liquide.

- **Pouvoir calorifique inférieur : (PCI)**

C'est la quantité de chaleur dégagée lorsque tous les produits de combustion sont ramenés à la température ambiante, l'eau restée est à l'état vapeur.

### **V. Composition chimique d'un gaz naturel : [3.4]**

La composition chimique d'un gaz c'est la nature des hydrocarbures et les autres constituants qu'il renferme, leur importance relative dans le mélange et leur fraction volumique ou moléculaire.

La composition chimique d'un gaz est utilisée pour étudier la vaporisation et calculer certaines de ces propriétés en fonction de la pression et la température.

On peut classer les gaz naturels selon leur origine en :

- **Gaz naturel bactérien : (biochimique)**

C'est un gaz formé par l'action des bactéries sur les débris organiques qui s'accumulent dans les sédiments.

- **Gaz naturel thermique :**

C'est un gaz formé par la dégradation thermique des sédiments qui portés à des températures et pressions croissantes au cours de l'évolution des bassins sédimentaires, est donné à côté des hydrocarbures une large gamme de composés non hydrocarbures.

- **Gaz naturel inorganique :**

C'est un gaz inorganique qui se forme au cours de formation des gaz hydrocarbures à faible proportion, les gaz volcaniques et les sources hydrothermales contiennent parfois du méthane et des inclusions fluides des minéraux des roches métamorphiques ou magmatiques.

**VI. Types de gaz naturel :**

La présence et l'apparition d'une phase liquide avec le gaz selon les conditions de pression et la température dans le réservoir de gisement et en surface conduit à distinguer : [4]

- **Gaz sec :**

Dans les conditions de production de ce gaz, il n'y a pas une formation de phase liquide et le gaz est concentré en méthane et contient très peu d'hydrocarbures plus lourds que l'éthane.

- **Gaz humide :**

Dans les conditions de production de ce gaz, il y'a une formation de phase liquide dans les conditions de surface et le gaz est moins concentré en méthane.

- **Gaz a condensât :**

Dans les conditions de production de ce gaz, il y'a une formation de phase condensée riche en constituants lourds dans le réservoir.

- **Gaz associé :**

C'est un gaz de couverture qui coexiste avec la phase d'huile dans un réservoir d'huile (Gisement de pétrole).

**VII. Traitement de gaz naturel : [3.4]**

Il faut noter que le gaz qui sort du réservoir par les puits producteurs est de forme d'un mélange de : gaz, condensât, GPL, eau du gisement. Cet effluent est acheminé par un réseau de collecte vers les modules.

Le traitement consiste en la séparation des différents constituants du gaz brut au niveau des modules de traitement. Ces derniers sont munis d'équipements spécifiques, pour assurer cette séparation conformément à des techniques et à des procédés appropriés.

**VII.1. Procédé Hudson:**

Il est basé sur le refroidissement du gaz par échange thermique et par une série de détentes complétées d'une détente à travers une machine appelée « Turbo-Expander » qui permet d'atteindre un niveau de température de  $-38^{\circ}\text{C}$ .

Le procédé Hudson est très performant car il permet une grande récupération des hydrocarbures liquides.

**VII.2. Procédé Pritchard :**

Il est basé sur le refroidissement du gaz par échange thermique et par détente avec utilisation d'une boucle de propane comme système réfrigérant pour atteindre enfin de cycle une température voisine à  $-23^{\circ}\text{C}$ .

**VII.3. Procédés mixtes :**

Ils sont les plus performants, car ils utilisent le turbo-expander, la vanne de Joule Thomson et la boucle de propane, ou on atteint les  $(-66^{\circ}\text{C})$ .

Les procédés mixtes sont plus performants, car ils permettent une meilleure récupération des hydrocarbures liquides.

Le gaz en provenance des puits producteurs est un mélange (gaz et hydrocarbures liquides) contenant une faible proportion d'eau du gisement.

Il se présente à une pression de 140 bars et une température de  $65^{\circ}\text{C}$ . [5]

**VIII. Techniques du traitement du gaz naturel :**

Le traitement du gaz s'effectue globalement en 5 étapes: [5.6]

**a-Séparation de l'eau de gisement :**

Cette opération s'effectue dans des ballons séparateurs par simple décantation sous l'effet de différence des densités. Cette eau est envoyée vers un système de séparation Eau-Hydrocarbures puis vers les installations de déshuilage et enfin injectée dans un puits borbier foré dans une formation géologique étendue.

**b-Déshydratation du gaz :**

Elle est réalisée afin d'éliminer l'eau se trouvant à l'état vapeur dans le gaz et pouvant subir un changement de phase avec le changement de la pression ou de la température.

Pour cela, on injecte en continu un produit chimique ayant le pouvoir d'absorber l'eau, ce produit est le diéthylène Glycol. Cette injection se fait dans différents points des circuits pour éviter la formation de givre (hydrates) au niveau des sections de refroidissement du procédé.

**c-Séparation des hydrocarbures gazeux et liquides :**

Elle est basée sur le principe de refroidissement progressif du gaz pour condenser tous les hydrocarbures liquides (condensables) contenus dans le gaz. Ces liquides sont récupérés dans des ballons séparateurs puis envoyés vers la section de stabilisation et de fractionnement.

Le refroidissement de gaz est obtenu en trois étapes :

Refroidissement dans des échangeurs de chaleur par échange thermique avec un fluide froid.

Refroidissement par détente (chute de pression) à travers une vanne qui entraîne une chute de température.

Refroidissement supplémentaire par échange thermique en utilisant un fluide réfrigérant tel que le propane.

#### **d-Stabilisation et fractionnement des liquides en condensât et GPL :**

Elle consiste à faire passer tous les liquides récupérés au niveau des ballons séparateurs à travers une colonne de rectification appelée « Dééthaniseur » afin de les débarrasser de tous les gaz dissous dans ces liquides.

Le fractionnement consiste à faire passer le liquide à travers une 2<sup>ème</sup> colonne de rectification appelée « Débutaniseur » afin de séparer ces liquides en GPL et condensât produit.

#### **E-Récupération des gaz à moyenne et basse pression :**

Ces gaz proviennent respectivement des ballons séparateurs et du dééthaniseur ou ils se dégagent des liquides suite à la détente ou au chauffage.

Ils sont collectés et comprimés par un turbo-compresseur jusqu'à une pression permettant de les expédier avec le gaz sec produit vers le CNDG.

### **IX. Techniques de la réinjection du gaz : [7.8]**

#### **IX.1. Objectif de la réinjection :**

La récupération des hydrocarbures liquides. Elle est limitée par suite de la condensation au niveau des réservoirs et permet de :

- Réduire cette condensation par le maintien de pression.
- Maximiser l'extraction des hydrocarbures liquides en balayant les gaz humides.
- Produire un potentiel optimal en condensât et GPL sans avoir recours au torchage des gaz excédentaires, d'où une meilleure flexibilité d'exploitation des unités de traitement de gaz.

**IX.2. Principe de la réinjection :**

Pour pouvoir réinjecter le gaz sec dans le gisement, il faut le porter à une pression suffisante qui puisse vaincre la pression naturelle de gisement. Ceci revient à fournir une certaine énergie au gaz à réinjecter en le comprimant à 350 bars. Ce transfert d'énergie est réalisé par des compresseurs centrifuges tournants à une vitesse de 10000 tr/mn, et entraînés par des turbines à gaz d'une puissance unitaire de 33500 CV.

Cette compression est réalisée en deux étapes : [8]

- Compression du gaz sec à 150 bars, par des compresseurs à basses pressions avec refroidissement à travers des aéroréfrigérants et séparation dans des ballons pour une éventuelle récupération des liquides.
- Compression du gaz à 350 bars par des compresseurs de hautes pressions avec refroidissement final à travers des aéroréfrigérants avant son acheminement vers les puits injecteurs. [3]

**X. Caractéristiques du gaz naturel :****X.1. Contrôle de la qualité du gaz :**

Le gaz naturel doit correspondre à des exigences de qualité pour être transporté, distribué et utilisé dans les meilleures conditions de sécurité des personnes et des ouvrages, la continuité des services et d'optimisation des performances chez l'utilisateur. [8.9]

**X.2. Critères de la qualité :****IX.2.1. Concernant le transport et la distribution du gaz : [9]****a- Point de rosée « eau » :**

Le point de rosée « eau » est la température à laquelle se produit le début du changement de phases pour une température donnée. C'est une fonction croissante de la pression et de la teneur en eau dans le gaz. Cette variable est utilisée pour apprécier les risques associés à la présence d'eau. Cette dernière peut se condenser ou former de la glace ou des hydrates.

**b-Teneur en H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> :**

Ces impuretés provoquent une corrosion acide de l'acier et du cuivre, en cas de condensation aqueuse, H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> existants naturellement dans certains gaz. On limite leur concentration dans le gaz pour rendre la corrosion négligeable.

**IX.2.2. Concernant l'utilisation :****a- Indice de Wobbe :**

Ce paramètre est fondamental pour le fonctionnement des brûleurs de gaz à induction atmosphérique dont le débit calorifique est proportionnel à l'indice de Wobbe. Il permet aussi pour ce type de brûleurs de vérifier l'interchangeabilité des gaz naturels de qualités différentes.

**b- Teneurs en produits odorants :**

Les risques liés aux fuites de gaz exigent que celles-ci soient détectables, naturels contiennent des Mercaptans « R-SH » qui sont des odorants naturels. Les gaz naturels dont le niveau d'odeur naturel est nul ou insuffisant doivent subir une odorisation complémentaire, et on utilise généralement le « Tetrahydrothiophene »THT. Ces derniers sont nécessaires pour la sécurité de l'utilisateur.

**c-Teneur en mono oxyde de carbone :**

La présence du « CO » peut entraîner des effets physiologiques très graves, mais aussi la formation de métaux carbonyles en présence de métaux tels que le fer, le nickel présents dans les réservoirs souterrains.

**d-Teneur en Soufre totale :**

Elle doit être limitée pour minimiser les émissions d'oxydes de soufre dans l'atmosphère et pour éviter les condensations acides des produits de combustion.

**XI. Principaux produits du traitement du gaz naturel :****XI.1. Gaz sec : [9.10]**

Un gaz sec ne forme pas de phase liquide, dans les conditions de production, c'est-à-dire que les points représentant la condition dans le réservoir et en surface se trouvent tous deux en dehors du domaine bi-phasique.

Au cours de la production d'un tel gaz, il ne se forme jamais de phase liquide, ceci reste applicable lorsque la pression décroît dans le réservoir avec le temps. Pendant l'exploitation du gisement, cette situation implique un domaine biphasique relativement étroit, le gaz doit être concentré en méthane et contenir très peu d'hydrocarbures plus lourds que l'éthane.

**Caractéristiques** : [10]

Pouvoir calorifique supérieur PCS : 9350 à 9450 Kcal / m<sup>3</sup>.

Teneur en C<sub>5</sub><sup>+</sup> : ≤ 0.5 % molaire.

Teneur en eau : ≤ 50ppm.

Point de rosée : -5 °C à une pression de 75 Kgf / cm<sup>2</sup>.

**XI.2. Gaz pétrole liquéfié GPL** : [10.11]

Le GPL est un mélange d'hydrocarbures ayant un poids moléculaire peu élevé. Contenant principalement le propane et le butane, ayant une température de vaporisation respectivement de -42°C et 0°C à pression normale permettant de les maintenir liquides à une température ordinaire sous une pression modérée 14 et 5 Kpa respectivement

**Caractéristiques** : [11]

Odeur :

Les GPL sont inodores à l'état naturel, mais on doit ajouter un odorant pour des raisons de sécurité, dans des limites à des fins de commercialisation.

Tension de vapeur :

Les GPL ont une tension de vapeur à 20°C égale à 2 bars pour le butane et 8 bars pour le propane.

Dilatation :

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

Densité :

Aux conditions normales de température et pression, les GPL sont plus lourds que l'air. La densité du propane commercial en est une fois et demie plus lourde et le butane commercial en phase vapeur est deux fois plus lourd que l'air

De petites quantités de GPL vapeur dans l'eau peuvent former un mélange inflammable. C'est pour cela qu'il n'est pas toléré de négliger la moindre consigne de sécurité dans l'industrie du gaz.

Température d'ébullition :

A la pression atmosphérique : la température d'ébullition du propane est de  $-42^{\circ}\text{C}$  . Celle de butane est de  $-6^{\circ}\text{C}$ .

Pouvoir calorifique :

C'est la propriété la plus intéressante étant que les GPL sont traditionnellement utilisés pour les besoins domestiques :

Butane = 29460 ( i-C<sub>4</sub> ) ; 29622 ( n-C<sub>4</sub> )

Propane = 22506

Impuretés :

Les plus importants sont le soufre dans le GPL, la teneur en soufre est inférieure ou égale à 0.005% en masse. Et pour le propane l'eau constitue la plus importante impureté.

Il est intéressant de citer que les GPL sont :

non corrosif à l'acier et généralement au cuivre, alliage de cuivre ou aluminium.

Ils n'ont aucune propriété de lubrification et cet effet doit être pris en considération lors de la conception des équipements de GPL, pompes et compresseurs.

Les GPL sont incolores, que ce soit en phase liquide ou vapeur [7].

### **XI.3. Condensât :**

Le condensât est constitué d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, de ( $iC_5H_{12}$ ) jusqu'au ( $C_{12}H_{26}$ ) et plus, généralement extrait des gisements du gaz à condensât. Il est sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression. [9.12]

#### **Caractéristiques :** [9.10]

Les principales caractéristiques du condensât sont :

- Aspect : C'est un liquide incolore, avec une odeur d'essence.
- Poids spécifique : Poids spécifique du condensât est compris entre 0,7 à 0,8.
- Point d'éclair : Son point d'éclair est inférieur à  $-40^{\circ}C$ .
- Limites d'inflammabilités : Il est très inflammable, car il a un point d'éclair inférieur à zéro, ses limites d'inflammabilités sont approximativement : 1,4 et 7,6% (dans l'air).
- Densité de vapeur : Les vapeurs du condensât sont plus lourdes que l'air, la densité de ces vapeurs est de 3 à 4 plus grande que celle de l'air. [7]
- Explosivité et d'inflammabilité : Le condensât est un fluide hautement inflammable et évaporable à une température et pression normales, du fait qu'il n'est pas électroconducteur, présente un danger d'inflammation ou explosion du fait de l'étincelage électrostatique amorcé par coulage, filtration, chute, pulvérisation,...etc.

On devra faire attention car les vapeurs du condensât constituent un mélange gazeux explosif se répendant par terre du fait de sa densité plus élevée que celle de l'air. [8].

Toxicité physiologique : Les vapeurs du condensât sont toxiques. Lorsqu'un homme s'y expose le premier symptôme constaté sera l'irritation des yeux ce qui sera suivi de symptômes névropathiques (étourdissement).

La victime peut éventuellement se mettre à crier, rire stupidement et finir à avoir du mal à marcher.

Précautions hygiéniques : Pour prévenir l'intoxication, on doit réaliser une ventilation convenable des locaux de travail et maintenir la concentration des vapeurs du condensât à moins de 300 ppm.

## **XII. Conclusion :**

Le pétrole brut et le charbon sont les meilleurs combustibles fossiles, 35% et 24% successivement en 2003 selon le rapport d'EAI (**Energy Information Administration**), mais l'énergie contribue à un certain nombre de problèmes environnementaux. Le gaz naturel est le plus propre des combustibles fossiles, il a moins de polluants nocifs dans l'atmosphère, par conséquent il peut être utilisé de plusieurs façons pour aider à réduire les émissions de polluants dans l'atmosphère. En brûlant du gaz naturel à la place des autres combustibles fossiles [12,7].

# **Chapitre II: Hydrates**

**I) Introduction :**

L'exploitation du gaz naturel s'est heurtée à des difficultés liées au bouchage des canalisations par dépôt de cristaux, d'abord considérés comme étant de la glace ces cristaux sont en fait, constitués par des hydrates de gaz naturel apparaissant bien au-dessus de la température de formation de la glace. Il s'agit de composés d'inclusion qui forment avec l'eau certains des constituants du gaz naturel et en tout premier lieu le méthane.

Pour éviter le bouchage des canalisations des installations de production et de transport doivent être protégées des risques de formation d'hydrates une première façon d'y arriver consiste à déshydrater le gaz naturel.

Lorsque ce n'est pas possible, il faut se placer dans des conditions de température et de pression pour éviter la formation des hydrates ou introduire des inhibiteurs. Au cours de ces dernières années il existe des gisements très importants de gaz naturel sans forme d'hydrates. [1]

**II) Eaux du gisement :**

Les eaux de gisement proviennent de l'aquifère sous-jacent au cours de l'exploitation d'un gisement la mise en mouvement de l'aquifère (poussée des eaux ou water drive) contribue à ralentir le déclin de pression du réservoir.

Il peut même être nécessaire de restreindre le régime de production de certains puits de production par cristallisation des sels. Les eaux de gisement peuvent être d'origine marine elles sont alors caractérisées par des teneurs élevées en chlorures particulièrement en chlorure de sodium quelque fois très supérieures à la teneur dans l'eau de mer dissous. [1,2]

**III) Hydrates et conditions de leur formation : [2]**

Les hydrates sont des combinaisons physiques d'eau et d'hydrocarbures dans certaines conditions, ils présentent des structures cristallines et se forment avec les hydrocarbures suivants  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  et également  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

Il existe deux formes d'hydrates :

- Des hydrates avec les hydrocarbures à chaîne courte ( $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) ;
- Des hydrates avec les hydrocarbures plus longs ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ) ;

Les conditions de formations des hydrates sont :

- Présence d'eau dans le gaz naturel;
- Les Basses températures;
- Les haute Pression;

Les autres paramètres qui favorisent la formation d'hydrates, mais qui sont d'ordre moins important sont :

- ✓ L'augmentation de la turbulence de l'écoulement, tels que la vitesse d'écoulement élevée, pulsation de pression et toutes types d'agitation ;
- ✓ La présence des fines particules jouant le rôle de germes de cristallisation tels que microcristaux d'hydrates et particules solides (poussières, oxydes de corrosion) « jouent un rôle catalytique dans la réaction de formation ».

**IV) Teneur en eau dans le gaz naturel :**

La teneur en eau dans le gaz naturel dépend essentiellement de la température et de la pression. Les sels en solution dans l'eau réduisent sa pression partielle en phase vapeur et la teneur en eau du gaz se trouve donc diminuée.

**V) Mesure de la teneur :**

La teneur en vapeur d'eau peut être mesurée par trois méthodes par observation du point de rosée, par rétention d'eau sur un adsorbant et par adsorption dans un liquide (karl-Fisher).

La méthode du point de rosée consiste à observer au moyen d'un miroir refroidi la température de condensation de l'eau .le point de rosée –hydrocarbure.

La teneur en eau peut être également mesurée après adsorption sur du perchlorate de magnésium, la quantité d'eau adsorbée étant déterminée par une méthode gravimétrique.

La méthode de karl-fisher, que est largement employée, consiste à adsorber l'eau dans une solution et a mesurer la teneur en eau par la quantité de gaz nécessaire pour neutraliser le réactif (solution d'iode, de pyridine et d'anhydride sulfureux dans un méthanol appelée réactif de Karl-Fisher).

Connaissant l'évolution des conditions de température et de la pression dans une installation, il est possible au moyen de la courbe de rosée eau du gaz naturel, de déterminer la zone de formation des hydrates.

La quantité d'eau déposée peut être ensuite calculée à partir de la différence entre les teneurs en eau dans le gaz à saturation respectivement à l'entrée et à la sortie. [2,3]

**VI) Structures des hydrates :****VI.1) Structure de la base :**

En présence d'un gaz léger, les molécules d'eau peuvent former une structure cristalline régulière comprenant des cavités ou cages dans les quelles sont piégées les molécules de gaz. En raison de cette structure en cage les hydrocarbures appartiennent à la catégorie des composés d'inclusion appelés cathares. Le réseau cristallin est du aux liaisons hydrogène entre les

molécules d'eau et il est stabilisé par les molécules de gaz qui sont elles mêmes retenues dans les cages par des forces de Van Der Waals. [3]

Seules les molécules dont le diamètre est compris dans une certaine fourchette peuvent former ces inclusions en effet, le diamètre de la molécule doit être inférieur au diamètre de la cavité pour que la molécule puisse entrer dans la cavité et en même temps suffisamment grand, pour que le réseau cristallin soit stable.

Deux structures différentes du réseau cristallin appelées structure I et structure II ont été mises en évidence par diffraction des rayons X

Dans ces structures, le motif de base est un pentagone formé par les molécules d'eau reliées par des liaisons hydrogènes. Alors que la face dans sa structure la plus courante (structure II) est formée d'anneaux hexagonaux empilés (fig.9.1). Ces motifs pentagonaux s'assemblent dans l'espace en formant des dodécaèdres à faces pentagonales, désigné par la notation  $5^{12}$  (fig.9.2).

**Figure 3: Structure des hydrates [4]**

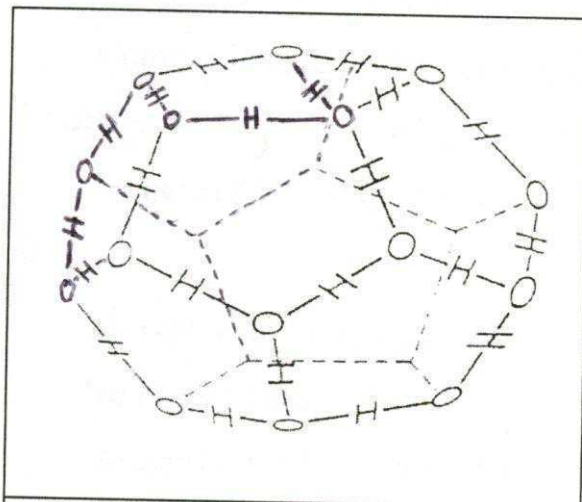


Fig1. Polyèdre consommant les cavités des hydrates (dodécaèdre  $5^{12}$ ).

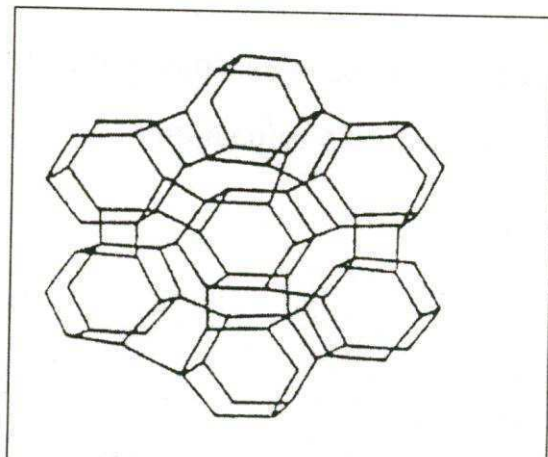


Fig. 2: Structure de la glace (structure II)

**A. Hydrates de structure I :**

Aux conditions d'équilibre de pression et température de formation et de dissociation des hydrates, le cristal unitaire de cette structure est composé de 46 molécules d'eau mélangées avec des composants gazeux : méthane, éthane, dioxyde de carbone.

Structure I:  $2M_1$   $6M_2$   $46H_2O$

Ou:  $M_1$  représente deux petites cavités (polyèdres constitués de 12 faces pentagonales et référencées  $5^{12}$ ).

$M_2$  représente les six grandes cavités (polyèdres constitués de 12 faces pentagonales et de 2 faces hexagonales et référencées  $5^{12}$   $6^2$ ). [3,4]

**B. Hydrates de structures II :**

Le cristal unitaire de cette structure est composé 136 molécules d'eau mélanges avec les hydrocarbures suivants : propane, iso butane, n-butane.

Structure II :  $16M_1$   $8M_3$   $136H_2O$ .

Ou:

$M_3$  représente les huit grandes cavités (polyèdres constitués de 12 faces pentagonales et de 4 faces hexagonales et référencées  $5^{12}$   $6^4$ ).

C-Hydrates de structure H :

Comme il s'ajoute à ces deux structures une autre appelée structure H des Hydrates dont le cristal est composé de 34 molécules d'eau.

Structure H:  $3M_1$   $2M_3$   $34H_2O$ . [4]

Ou :

$M_1$  représente les petites cavités.

$M_2$  représente la cavité intermédiaire.

$M_3$  représente la grande cavité.

### **VII) Prévention des hydrates :**

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

Les inhibiteurs agissent comme des « antigels » ce sont des solvants miscibles en phase aqueuse qui en modifiant la fugacité de l'eau permettant d'abaisser la température de formation des hydrates. [4]

#### **VII.1) Chauffage :**

Un chauffage momentané peut être également utilisé pour éliminer un bouchon d'hydrates. Cette opération nécessite de nombreuses précautions.

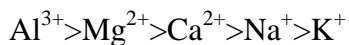
#### **VII.2) Réduction de pression :**

Une faible pression effectuée à fixée représente un des moyens pour sortir du domaine de formation des hydrates. Toute fois une détente du gaz s'accompagne généralement d'une baisse de température qui va à l'encontre de l'effet recherché.

**VII.3) Utilisation des inhibiteurs : [5]****A. Sels :**

Les électrolytes constituent des inhibiteurs très efficaces. Les sels en solution agissent par attraction des dipôles formés par les molécules d'eau ; les molécules d'eau tendent à s'associer avec les ions en solution, plutôt qu'à former un réseau autour des molécules de gaz en solution. Pour la même raison, la solubilité du gaz dans l'eau diminue.

Les sels les plus efficaces comme inhibiteurs dépendent aux cations suivants :



Le chlorure de calcium est fréquemment choisi en raison de son efficacité et de son faible coût par contre, en raison des risques de corrosion et dépôt, les sels ne sont que peu utilisés en pratique comme inhibiteurs.

**B. Alcools :**

Les alcools notamment les glycols et le méthanol, sont très largement utilisés comme inhibiteurs.

L'éthylène glycol parmi les glycols, celui qui se prête le mieux à l'inhibition des hydrates. En raison de sa masse moléculaire plus faible.

L'emploi de diéthylène glycol peut toute fois se justifier lors il s'agit de réduire les pertes de solvant dans le gaz. Il est plus efficace à une concentration massique fixée.

Le méthanol est peu visqueux et n'est pas corrosif, par contre, sa forte TVR entraîne des pertes importantes en phase gazeuse, de plus la régénération par distillation du méthanol est relativement coûteuse, de ce fait le méthanol est souvent consommé en permanence sans être récupéré.

**C. Autres inhibiteurs :**

L'ammoniac est l'un des inhibiteurs très efficaces, mais il est corrosif, toxique et forme avec le dioxyde de carbone en présence d'eau, des carbonates qui risquent de constituer un dépôt solide. En outre, sa tension de vapeur est élevée il est difficile à récupérer.

La monoéthanolamine a été préconisée comme inhibiteur à une concentration massique donnée.

**VIII) Abaissement de la température de la formation des hydrates par injection des inhibiteurs : [5,6]**

Corrélation disponibles :

En 1939, HAMMER SCHMIDT a proposé une formule empirique donnant l'abaissement de la température de formation des hydrates du à un inhibiteur :

$$\Delta T = (K/M) * [C / (100 - C)].$$

Avec les notations suivantes :

C : Concentration en poids d'inhibiteur,

K : coefficient empirique ; K=2273 pour les solutions diéthylène glycol.

$\Delta T$  : abaissement de la température de formation des hydrates en °F.

M : masse molaire du glycol.

**IX) Déshydratation par absorption :****IX.1) principe :**

Le séchage du gaz naturel est assuré dans ce cas par un lavage à contre courant avec un solvant présentant une forte affinité pour l'eau, cette solution est le plus souvent un glycol.

Les propriétés recherchées pour le solvant sont les suivantes : [7]

Grande affinité pour l'eau ;

Caractère non corrosif ;

Stabilité à l'égard des hydrocarbures ;

Stabilité thermique ;

Régénération facile ;

Viscosité réduite ;

Faible tension de vapeur ;

Solubilité dans les hydrocarbures réduite ;

Faible tendance au moussage et à la formation d'émulsion ;

**IX.2) Type d'absorbants : [8]**

Ethylène glycol (MEG)  $C_2H_6O_2$  ;

Diéthylène glycol (DEG)  $C_4H_{10}O_3$  ;

Tri éthylène glycol (TEG)  $C_6H_{14}O_4$  ;

Méthanol  $CH_3OH$ ;

Ammoniac  $NH_3$ ;

**IX.3) Pourquoi le glycol?**

Le choix de la solution de glycol est lié directement à son hygroscopicité « sa tendance à absorber l'eau », qui dépend de sa concentration. La vapeur d'eau est absorbée par la solution glycol, cette absorption est réalisée dans le cas où la pression partielle de la vapeur d'eau dans le gaz en contact avec cette solution est supérieure à celle de l'eau dans la solution.

La compatibilité moléculaire du solvant et de soluté (glycol –eau) joue également un rôle important pour la détermination de l'hygroscopicité. En général la grande attraction moléculaire entre le solvant et le soluté ; (le glycol avec leurs ethox et leur groupes d'hydroxydes), ont une forme intermoléculaire similaire avec l'eau, par conséquent, ils ont une haute affinité pour l'eau et hautement associés avec les liaisons hydrogène.

Le mono éthylène glycol (MEG), diéthylène glycol (DEG), et le tri éthylène glycol(TEG) sont les principaux produits utilisés pour la déshydratation du gaz naturel. Les facteurs qui ont amené à leur emploi sont leur stabilité excellente à la chaleur ainsi que leurs basses tensions de vapeur. [6,8]

**IX.4) Différents types de glycol:**

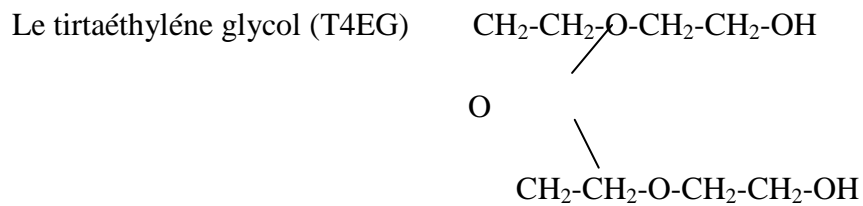
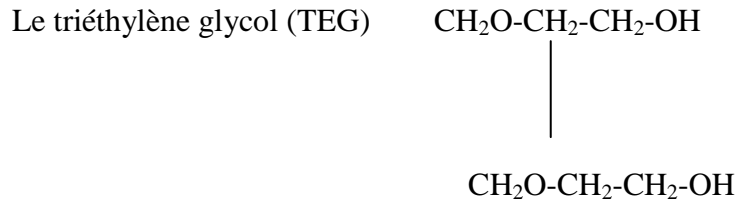
La forme générale des glycols est :  $(C_2H_4O)_n HOH$ .

Il existe plusieurs types de glycol :

Le mono éthylène glycol (MEG) :  $HO-CH_2-CH_2-OH$ .

Le diéthylène glycol (DEG) :

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-OH \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ CH_2-CH_2-OH \end{array}$$



### IX.5) Fabrication des glycols:

L'oxydation de l'éthylène se fait directement en présence d'un catalyseur à l'argent, à température élevée. [8]

La réaction est la suivante :

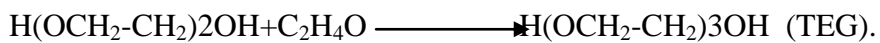
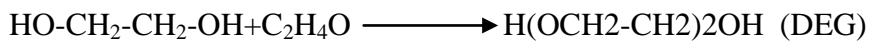
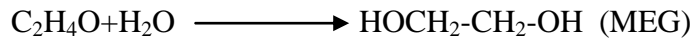


L'énergie thermique est récupérée pour produire de la vapeur. Le principal sous produit est le dioxyde de carbone obtenu selon la réaction :



Une faible partie de l'oxyde d'éthylène se transforme également en acétaldéhyde  $\text{CH}_3\text{-CHO}$ , décomposé par la suite en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  il n'en reste que des traces (de l'ordre de ppm).

Les glycols sont ensuite obtenus à partir de l'oxyde éthylène selon les réactions suivantes :



Toutes ces réactions ont lieu en phase liquide, à haute pression.

Matière première : [8]

Ethylène à 99.9% (en mole) de pureté minimale.

Oxygène à 99.5% (en mole) de pureté minimale.

## IX.6) Propriétés physico-chimiques du glycol :

Le tableau suivant résume les propriétés physico-chimiques de différents types de glycols qui peuvent être utilisés : [9]

**Tableau 5 :** Propriétés physico-chimiques du glycol :

	<b>Mono éthylène glycol</b>	<b>Di éthylène glycol</b>	<b>Tri éthylène glycol</b>	<b>Tetra éthylène glycol</b>
<b>SIGLE</b>	MEG	DEG	TEG	T4EG
<b>Formule chimique globale</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>
<b>Masse molaire (Kg/K Moles)</b>	62.068	106.122	150.175	194.228
<b>Point de fusion °C</b>	-13	-10.45	-07.35	-5
<b>Point d'ébullition °C</b>	197.3	245	277.85	307.85
<b>TVR à 25°C</b>	12.24	0.27	0.05	0.007
<b>Densité à 25°C (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	1.110	1.113	1.119	1.120
<b>Viscosité absolue 25°C (pa.s)</b>	0.07771	0.03021	0.03673	0.04271
<b>Viscosité absolue à 60°C (pa.s)</b>	0.00522	0.00787	0.00989	0.01063
<b>Chaleur spécifique j/kg °k</b>	2395	2307	2190	2165
<b>Point d'éclair °C</b>	111.1	123.89	176.67	196.11

Figure 4: Variation des viscosités des solutions de triéthylène glycol avec la température :  
 [9]

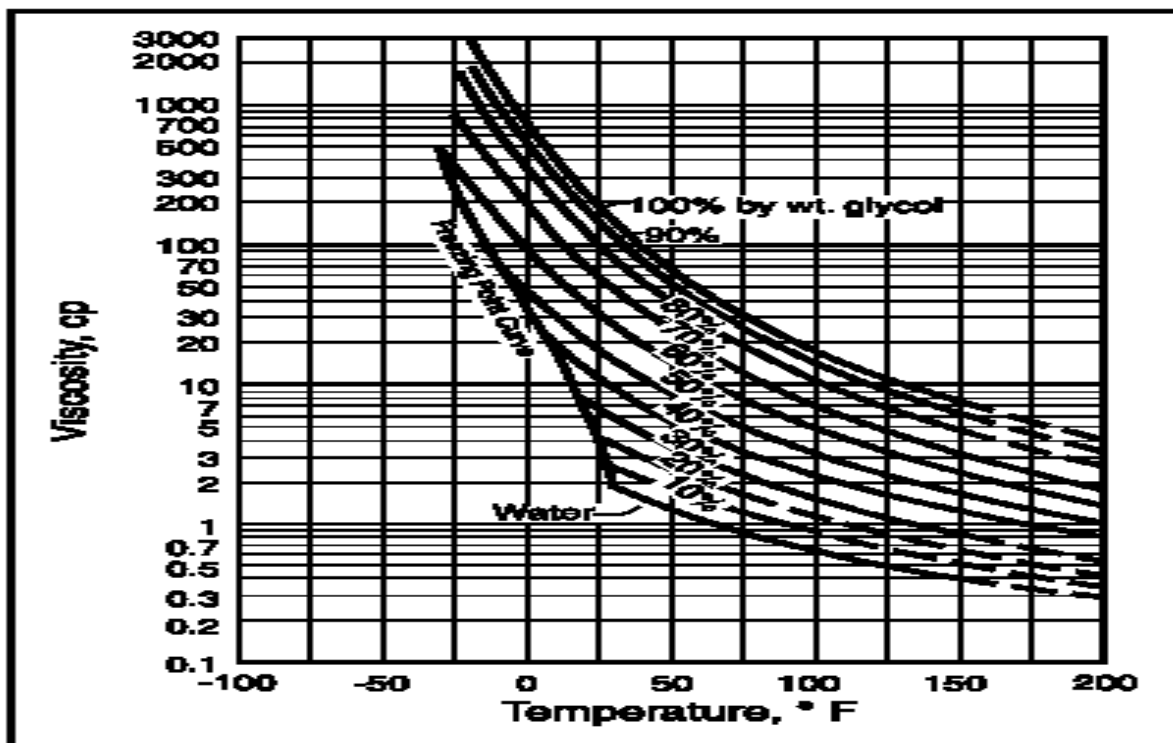
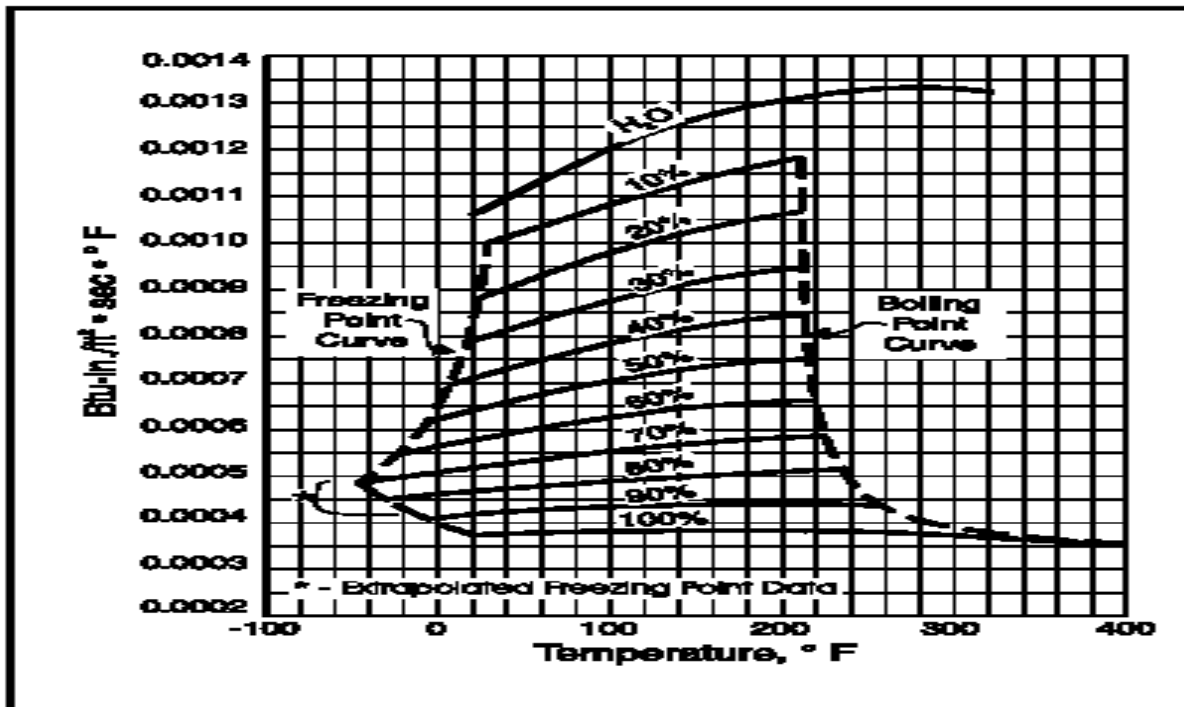


Figure 5 : La variation de la conductivité thermique des solutions de tri ethylène glycol avec la température : [9]



Dans ces graphes ci-dessus sont représentés les principales propriétés physiques du tri-éthylène glycol ainsi que la variation de la viscosité, la densité et la conductivité thermique ainsi que la chaleur spécifique des solutions aqueuses de TEG avec la température.

**X) Déshydratation par adsorption :**

Généralement on utilise la déshydratation par adsorption en lit fixe, au cours de l'étape d'adsorption, le gaz est envoyé sur un lit d'adsorbant qui enlève l'eau, la régénération du lit s'effectue en envoyant un gaz chaud.

**X.1) Propriétés de l'adsorbant :**

Un adsorbant doit avoir les propriétés suivantes :

Capacité d'adsorption importante ;

Adsorption réversible ;

Cinétique d'adsorption rapide ;

Faible perte de charge ;

Inertie chimique ;

Pas d'effet de dilatation de volume avec la température et la saturation.

**X.2) Différents adsorbants :**

Les adsorbants les plus utilisés sont les suivants : [10,11]

**a. Alumine activée :**

L'alumine activée permet d'atteindre des puretés élevées sur le gaz traité, la teneur en eau résiduelle pouvant être de l'ordre du ppm.

**b. Gel de silice (Silicagel) :**

La teneur en eau dans le gaz traité par adsorption sur gel de silice est d'environ 10 ppm. Il adsorbe les hydrocarbures donc il peut être utilisé pour séparer simultanément l'eau et la fraction

condensât du gaz. Le silicagel est détruit par l'eau libre qui fait éclater les granulés, et étant de nature acide, réagit avec les bases.

**c. Tamis moléculaires (Zéolithes) :**

Les zéolithes utilisées sont des silicoaluminates dont la structure cristalline forme des cavités constituant un réseau micro poreux. Cette structure comporte des cations qui est un rôle de compensation de charge ; selon leur nature, la taille des cavités d'accès varie. Donc, il est d'adsorbe l'eau au sein de la structure micro poreuse tout en excluant les hydrocarbures. Les tamis moléculaires permettent d'obtenir des puretés du gaz traite très élevé (teneur en eau de l'ordre 0.03 ppm), mais il s'agit d'une technique relativement coûteuse. [12]

**X.3) Caractéristiques de procédé: [13]**

Les caractéristiques principales de l'adsorption en lit fixe sont les suivantes :

La concentration en H<sub>2</sub>O dans le gaz doit être faible ;

Il est recommandé pour les grands débits de charge ;

Le pourcentage résiduel d'eau est très faible ;

Il nécessite un fonctionnement discontinu ;

La teneur en hydrocarbures lourds dans la charge doit être limitée ;

La présence de COS et CS<sub>2</sub> est nuisible ;

L'adsorbant est un produit cher qui doit être remplacé tous les trois ans.

#### X.4) Avantages et les inconvénients des procédés d'adsorption :

**Tableau 6 :** Avantages et les inconvénients des procédés d'adsorption [14]

Avantages	Inconvénients
Point de rosée très bas (sous 70 bar) <ul style="list-style-type: none"> <li>- zéolithes : <math>-90^{\circ}\text{C}</math></li> <li>- alumine : <math>-73^{\circ}\text{C}</math></li> <li>- silice : <math>-60^{\circ}\text{C}</math></li> </ul> simplicité de la mise en œuvre et du design pas de problèmes de moussage grande sélectivité	investissement important perte de charge élevée sensibles à l'empoisonnement demande une importante quantité de chaleur pour la régénération

#### XI) Déshydratation par perméation gazeuses :

Il n'existe pas à l'heure actuel de procédé industriel de déshydratation par perméation gazeuse.

Toutefois, différentes études ont montré l'intérêt potentiel d'un tel procédé, qui, par rapport à une unité de déshydratation au glycol, pourrait s'avérer plus économique et compact, ce qui est particulièrement important pour la production en mer. Ces différents avantages n'apparaissent que lors d'un fonctionnement à un seul étage, sans recyclage ni recompression du perméation.

Pour l'unité de perméation gazeuse traitant  $1.10^7 \text{ m}^3$  par jour de gaz à 7 MPa et devant ramener la teneur en eau de 1040 à 170 ppm, la perte en gaz est estimée à 4.2% et la surface de membrane évaluée à  $1430 \text{ m}^2$ . [15]

Dans ces conditions pour rendre le procédé économiquement rentable il est nécessaire soit de trouver une application compatible avec la production de gaz à basse pression soit de réduire sensiblement la perte en gaz, en améliorant encore les performances de la membrane.

**XII) Conclusion:**

Différents procédés de traitement permettent d'obtenir les spécifications requises pour le transport, où l'utilisation du gaz naturel. Les contraintes liées à l'environnement et la nécessité de réduire les coûts, notamment dans le cas de la production en zone difficile, rendent nécessaire toutefois le recours à des procédés innovants. Ils dérivent pour une large part de procédés plus anciens, mais peuvent conduire à des réductions importantes des coûts d'investissements et d'exploitation.

# **Chapitre III: Adsorption**

**I) Introduction:**

Au cours des 30 dernières années, l'adsorption est devenue une technique de séparation clef dans l'industrie, notamment dans l'industrie pétrolière et gazière. Ses domaines d'application privilégiés sont :

La purification poussée de charges : obtention de la fraction non adsorbée avec une grande pureté (séchage de l'air, traitement du gaz, traitement des liquides)

Le fractionnement de mélanges difficilement séparables par distillation (mélanges d'isomères de point d'ébullition voisins)

**II) Facteurs influençant sur l'adsorption :**

L'adsorption des constituants diffère d'un composé à un autre et cela dépend surtout des caractéristiques suivantes : [2]

- Ø La composition chimique, les propriétés physiques et la configuration de la surface de l'adsorbant
- Ø Les propriétés de l'adsorbat (la masse moléculaire, la polarité et la pression de vapeur)
- Ø La concentration de l'adsorbat dans le fluide
- Ø La température et la pression du système

**III) Désorption :**

La désorption est l'opération inverse de l'adsorption, elle peut être effectuée par différentes méthodes : [6]

- Abaissement de la pression.
- Balayage par un gaz inerte, ou par du gaz traité, pour abaisser la pression partielle du constituant à désorber.
- Chauffage pour accélérer la désorption mais suivant une procédure évitant les chocs thermiques.

**IV) Adsorbants industriels :****IV.1) Historique : [5]**

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent développés les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du 21<sup>em</sup> siècle furent développées les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939 - 1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles : en 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. [7]

**IV.2) Caractéristiques des adsorbants : [6]**

Un adsorbant doit présenter les caractéristiques suivantes :

Capacité importante d'adsorption

Adsorption réversible permettant de régénérer l'adsorbant

Bonnes propriétés mécaniques (résistance à l'écrasement)

Une inertie chimique

Densité élevée (occupe un volume faible dans la colonne)

Pas d'effet de dilatation de volume avec la température

Faible dégradation des performances en fonction de la durée de service

**IV.2) Adsorbants utilisés industriellement :**

Les adsorbants utilisés industriellement sont généralement de synthèse : charbon actifs, alumine activée, gel de silice, terres décolorante, tamis moléculaires. Ils sont souvent sous forme de billes, extrudés, pastilles, de taille appropriée à l'application envisagée.

### 1. Alumine activée :

L'alumine activée permet d'atteindre des puretés élevées sur le gaz traité, la teneur en eau résiduelle pouvant être de l'ordre de ppm. Les hydrocarbures lourds sont adsorbés mais ne peuvent pas être ensuite désorbés au cours de la régénération. De ce fait, le gaz traité doit être sec ou dégazoliné. [8]

**Tableau 7 :** Caractéristiques générales de l'alumine activée[8]

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /100g)	Diamètre moyen des pores, (Å°)	Principales applications
Alumine activée	250 – 350	20 - 35	10 - 80	H <sub>2</sub> O/gaz et liquide

### 2. Gel de silice (silica-gel) :

Comme l'alumine, le silica-gel est un bon adsorbant pour le séchage. La teneur en eau dans le gaz traité par adsorption sur gel de silice est d'environ 10 ppm. Il est caractérisé par une grande capacité d'adsorption dans la région moyenne pression. Le silicagel est facilement régénéré à une température comprise entre 120 et 200°C. Il adsorbe moins les hydrocarbures que le charbon actif, qui sont ensuite désorbés au cours de la régénération. [8]

**Tableau 8 :** Caractéristiques générales du Gel de silice[8,9]

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /100g)	Diamètre moyen des pores, (Å°)	Principales applications
Gel de silice	700 - 850	40 - 50	22 - 26	H <sub>2</sub> O/gaz

### 3. Charbon actif :

Les propriétés spécifiques du charbon actif sont liées à sa surface qui, contrairement à celle des principaux autres adsorbants, est non polaire ou faiblement polaire, ce qui lui confère une faible affinité pour l'eau. Au contraire, sa grande surface spécifique permet l'adsorption de grandes quantités de produits non polaires, même en présence d'eau. Ceci explique son utilisation privilégiée pour l'adsorption des produits organiques dans des procédés de traitement d'eau et de gaz humides. [10]

**Tableau 9 :** Caractéristiques générales du Charbon actif[10]

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /100g)	Diamètre moyen des pores, (Å)	Principales applications
Charbon actif	300 - 500	50 - 60	10 - 30	Organiques/air Organiques/eau, CH <sub>4</sub> , CO/H <sub>2</sub>

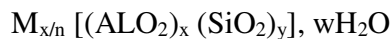
### 4. Terre naturelle et terre activée :

Ces adsorbants sont destinés au traitement de finissage des huiles, qui permet d'améliorer leurs qualités de différentes manières ; décoloration, élimination des produits aisément oxydables. On distingue les terres naturelles et les terres activées.

Les terres activées sont utilisées en percolation et sont régénérées par grillage des matières adsorbées, en présence d'un grand excès d'air, tandis que les terres naturelles trouvent plutôt leur emploi dans le traitement par contact et sont jetées après usage. [12]

### 5. Tamis moléculaires : [9]

Les tamis moléculaires sont des cristaux microporeux de silico-aluminates alcalins ou alcalino-terreux de formule générale :



N étant la valence du cation M, x et y des nombres entiers avec y/x égal ou supérieur à 1 et w le nombre de molécules d'eau par maille.

Le réseau cristallin est constitué par l'arrangement tridimensionnel de tétraèdres  $5SiO_4$  et  $[AlO_4]^-$  liés par leurs sommets. Ces enchaînements forment des polyèdres qui s'ordonnent selon une symétrie donnée pour former le cristal. L'espace vacant délimité par la charpente aluminosilicate est organisé par un réseau de cavités reliées par des pores de tailles uniformes. Le diamètre effectif des pores, variables selon le type de zéolithe (tamis moléculaire), est du même ordre de grandeur (3 à 10 Å) que celui de la plupart des molécules organiques, d'où le nom de tamis moléculaires donné à ces adsorbant. Les cations M et les molécules d'eau constituent les espèces extra-charpente. Le cation compensent les charges négatives induits par les atomes d'aluminium de la charpente et peuvent faire l'objet d'échange pour ajuster les propriétés d'adsorption. Leur nombre dépend du rapport Si/Al de la charpente. L'eau occupant le réseau poreux peut être désorbée par chauffage ou balayage de gaz sec, libérant ainsi un volume microporeux qui représente 20 à 50 % du volume du cristal.

Les zéolithes utilisées sont de types : A (3A, 4A, 5A), X et Y.

La nature des cations de compensation est un paramètre d'optimisation de la sélectivité de l'adsorbant. Ainsi la zéolithe A est synthétisée sous la forme Na, qui présente un diamètre de pores effectif de 3,8 Å (type 4A). Par échange du Na par K on prépare le type 3A qui présente une ouverture de pore plus petite à cause de la plus grande taille de l'ion  $K^+$ . Ceci permet d'obtenir une zéolithe laissant entrer les molécules d'eau mais excluant les oléfines, utilisé pour le séchage des coupes oléfiniques.

Au contraire, par échange partiel du Na par du Ca on prépare le type 5A présentant une plus grande ouverture des pores et capable d'adsorber les paraffines linéaires en excluant les paraffines ramifiées.

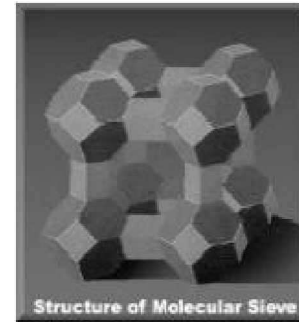
Composition chimique des tamis moléculaires : [7]

3A : 0.6 K<sub>2</sub>O : 0.40 Na<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.0 ± 0.1 SiO<sub>2</sub> : x H<sub>2</sub>O

4A : 1 Na<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.0 ± 0.1 SiO<sub>2</sub> : x H<sub>2</sub>O

5A : 0.80 CaO : 0.20 Na<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.0 ± 0.1 SiO<sub>2</sub> : x H<sub>2</sub>O

13X : 1 Na<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.8 ± 0.2 SiO<sub>2</sub> : x H<sub>2</sub>O



**Figure 6 : Structure des tamis moléculaires [9]**

La composition typique du tamis moléculaire UOP UI 94 est donnée dans le tableau suivant :

**Tableau 10 : Composition chimique du tamis UOP UI 94 : [9]**

Composition(% mass)	UOP UI-94 1/8"
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35 - 36
SiO <sub>2</sub>	46 - 47
Na <sub>2</sub> O	15 - 16
K <sub>2</sub> O	<1
CaO	<1
MgO	<0,5
Fe <sub>2</sub> O	<1
TiO <sub>2</sub>	<0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,5

Les caractéristiques de base des tamis moléculaires sont présentées dans le tableau 10.

**Tableau 11 : Caractéristiques générales des tamis moléculaires [8]**

type de base	diamètre minimal des pores (Å°)	Forme commune	Capacité d'adsorption H <sub>2</sub> O, mass %	Molécules adsorbées	Applications
3A	3	Poudre	23	Molécules avec un diamètre effectif <3 angströms, y compris H <sub>2</sub> O et NH <sub>3</sub>	Séchage des gaz craqués (séchage d'oléfines)
		1/16in bâtonné	20		
		1/8in bâtonné	20		
		8 x 12 granulé	20		
		4 x 8 granulé	20		

4A	4	Poudre	28,5	Molécules avec un diamètre effectif <4 angströms, y compris éthanol, H <sub>2</sub> S, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , et C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Séchage de l'hydrogène
		1/16in bâtonné	22		Séchage de gaz d'hydrocraquage
		1/8in bâtonné	22		Séchage d'air à basse pression
		8 x 12 granulé	22		Séchage de gaz naturel
		4 x 8 granulé	22		Elimination de H <sub>2</sub> S , CO <sub>2</sub> du gaz naturel
		14 x 30 Mesh	22		Séchage des liquides organiques
5A	5	Poudre	28	Molécules avec un diamètre effectif <5 angströms, y compris n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH De C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> à C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	Séparation des n-paraffines des iso-paraffines et les hydrocarbures cycliques
		1/16in granulé	21,5		
		1/8in granulé	21,5		
10X	8	Poudre	36	Molécules avec un diamètre effectif <8 angströms, y compris les iso-parffines et les oléfines	Séparation des hydrocarbures aromatiques
		1/16in bâtonné	28		
		1/8in bâtonné	28		

13X	10	Poudre	36	Molécules avec un diamètre effectif <10 angströms	Séchage et purification de l'air (élimination simultanément de H <sub>2</sub> O et CO <sub>2</sub> )
		1/16in bâtonné	28,5		
		1/8in bâtonné	28,5		
		8 x 12 granulé	28,5		
		4 x 8 granulé	28,5		

**V) Influence de quelques paramètres sur une unité d'adsorption : [9]**

Les performances d'une unité d'adsorption sont influencées par un certain nombre de facteurs. Certains de ces facteurs dépendent du système dans lequel évolue l'adsorbat, d'autres sont fonction de l'adsorbant lui-même. Cependant, ils exercent tous sans exception, une influence sur le phénomène de transfert de masse.

**V.1) Zone de transfert de masse « ZMT » :**

A l'intérieur de la colonne d'adsorption contenant du tamis moléculaire, la quantité de matière pouvant être adsorbée du fluide porteur au lit de tamis moléculaire, s'effectue au sein d'une zone appelée : zone de transfert de masse. (Voir figure 13)

Par définition, cette zone est la partie du lit dans laquelle la teneur en adsorbat diminue de la concentration initiale (à l'entrée) à la concentration finale (à la sortie).

La zone de transfert de masse est influencée par :

- v La vitesse superficielle du fluide à traiter
- v La concentration de l'adsorbat dans la charge

v Pureté attendue de la charge (présence de molécules concurrentes)

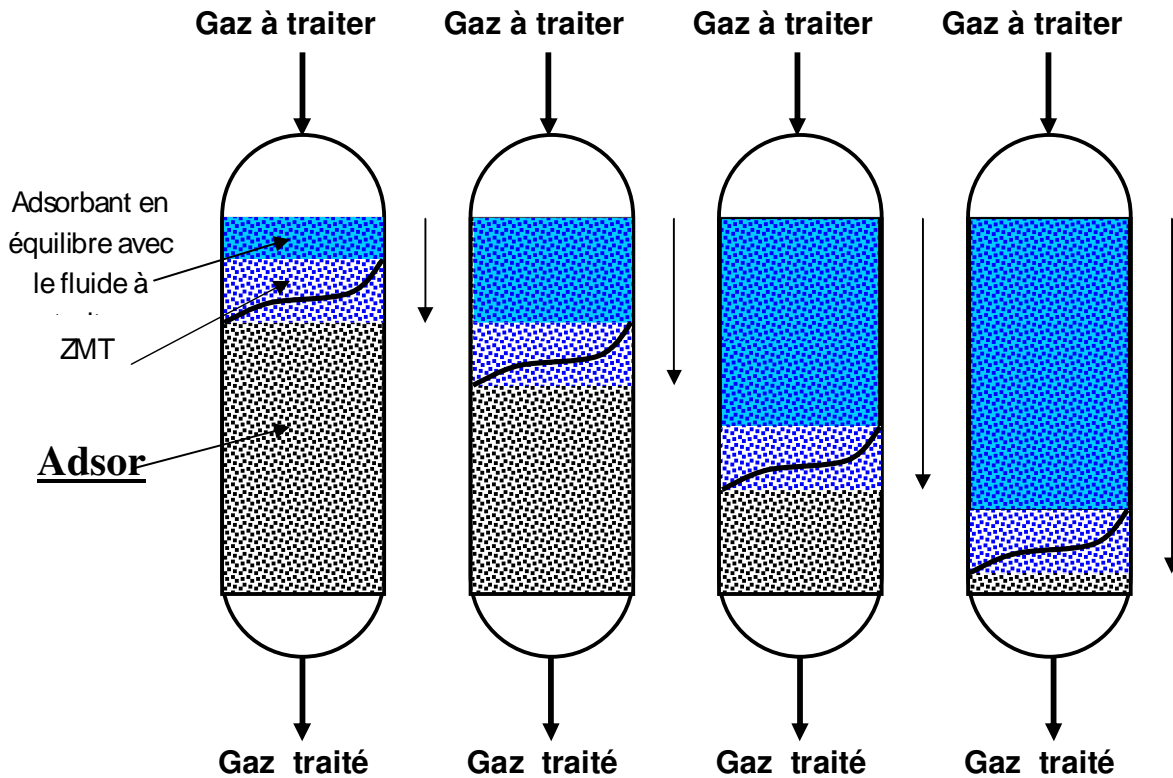


Figure 7 : Evolution de la zone de transfert de matière au cours du temps[11]

**Evolution de la concentration de l'adsorbat au cours de l'adsorption :**

La zone de transfert de masse subit une variation, les couches de l'adsorbant se saturent, ceci s'accompagne d'un déplacement de la ZMT jusqu'à atteindre la sortie de la colonne.

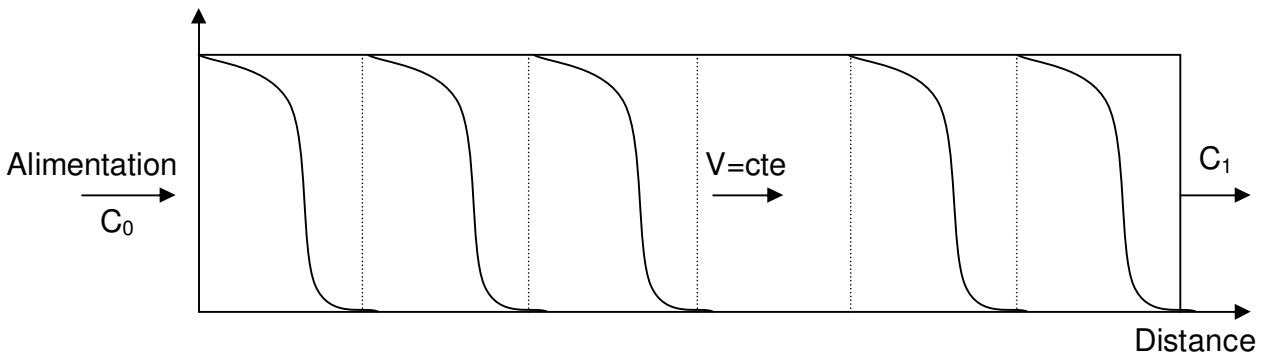


Figure 8: Evolution de la concentration de l'adsorbat au cours de l'adsorption[13]

A l'instant où l'eau apparaît dans la charge à la sortie de la section de déshydratation s'appelle temps de rupture et il s'obtient quand le rapport  $C_1/C_0 = 5\%$ .

Si la charge continue son passage à travers le lit, on arrive à un instant où la concentration de l'eau dans l'effluent est presque égale à celle contenue dans la charge ( $C_1/C_0 = 95\%$ ), c'est temps de saturation.

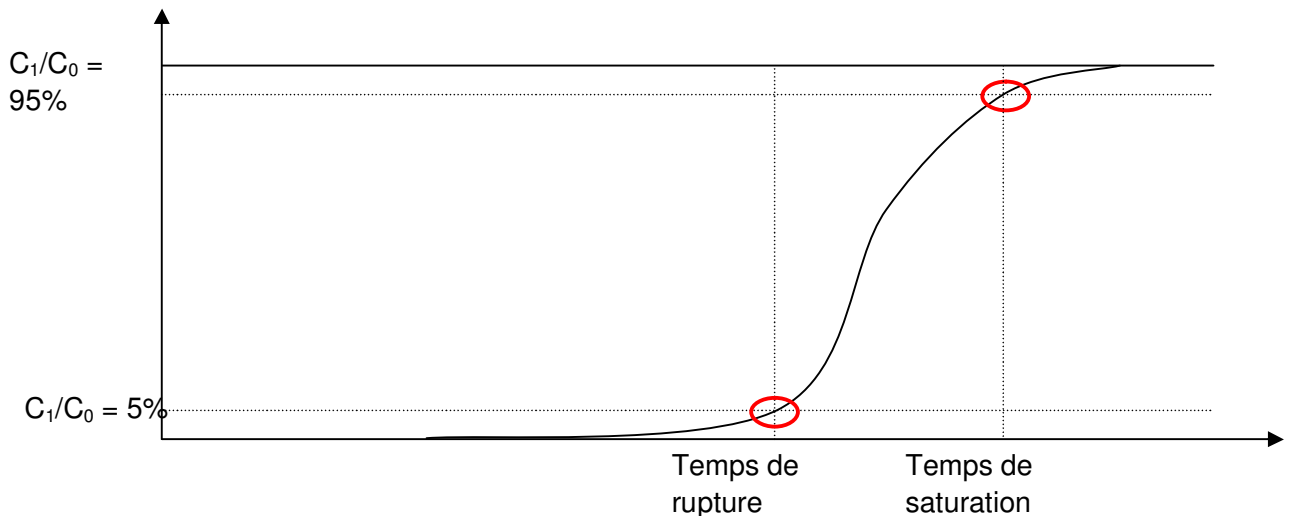


Figure 9 : Représentation d'une courbe de perçage[10]

**V.2) Température :**

La capacité à l'équilibre des tamis moléculaires décroît au fur et à mesure que la température augmente. Tout phénomène d'adsorption s'accompagne d'un dégagement de chaleur (chaleur d'adsorption) et il en résulte une élévation de température. A cause de cet effet thermique, la capacité utile de l'adsorbant se trouve donc réduite. [12]

**V.3) Pression :**

La pression de service n'a pas une grande importance en ce qui concerne le comportement des tamis moléculaires, à partir du moment où elle se situe dans la gamme des valeurs habituellement utilisées dans les installations industrielles de traitement de gaz et de liquides. Toutefois, une augmentation de la pression globale du système provoque un accroissement de la pression partielle du produit à adsorber, et l'on prévoit dans ce cas une capacité d'adsorption plus élevée. [13]

**V.4) Concentration :**

La capacité d'adsorption des tamis moléculaires augmente si la concentration du produit à adsorber croît. Le plus grand avantage des tamis moléculaires réside dans l'obtention de capacités d'adsorption élevées pour de faible concentration du produit à adsorber. [12]

**V.5) Phase :**

La phase (liquide ou gazeuse), dans laquelle les tamis moléculaires opèrent influence très largement la hauteur de la zone de transfert de masse. La vitesse d'adsorption en phase liquide est pratiquement égale à 1/10 de la vitesse d'adsorption en phase gazeuse. Ceci signifie que la vitesse de passage d'un système liquide doit être relativement faible pour maintenir la hauteur de la zone de transfert de masse, et par conséquent celle de la colonne, dans un ordre de grandeur raisonnable. [11]

**V.6) Vitesse de passage :**

La possibilité de compenser une vitesse de transfert de masse faible par un temps de contact prolongé est applicable dans certaines limites. Une vitesse de passage trop faible pourrait soulever des problèmes de distribution. En phase gazeuse, les vitesses superficielles les plus favorables varient entre 5 et 15 mètres par minute. Par ailleurs, on ne doit pas descendre en dessous de limite correspondant au régime turbulent, car au régime laminaire, le transfert de masse s'effectue dans de mauvaises conditions. Par contre, une vitesse de passage trop élevée pourrait entraîner la formation de tourbillons. [13]

# **Chapitre IV: Zéolites**

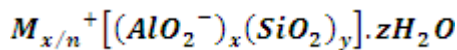
### I) Introduction :

Les zéolites sont naturellement présentées dans de grands dépôts, une grande partie se trouve en Chine. En raison de leurs nombreuses utilisations, elles sont aussi fabriquées synthétiquement et elles représentent une proportion importante dans l'industrie chimique. Les zéolites sont utilisées comme échangeurs de cations pour adoucir l'eau et comme des tamis moléculaires pour la séparation de molécules de différentes tailles et différentes formes (par exemple, comme agents de séchage). Des recherches récentes ont porté sur leur capacité à agir comme catalyseurs dans une grande variété de réactions, dont beaucoup sont très spécifiques, à cet effet elles sont aujourd'hui largement utilisées dans l'industrie [23]. Environ 56 zéolites naturelles ont été caractérisées [23,24], mais dans la recherche de nouveaux catalyseurs, plus de 150 structures synthétiques ont été développées. Les zéolites naturelles sont principalement utilisées comme matériaux de construction légers, mais aussi trouvent une utilisation comme adsorbants pour le nettoyage des eaux usées et comme litière pour les animaux de compagnie. Environ 60 % des zéolites de synthèse produites sont utilisées dans les détergents pour adoucir l'eau par échange d'ions (principalement l'élimination des ions de calcium) [23].

Les zéolites ont d'abord été décrites comme un groupe minier par le minéralogiste suédois, le baron Axel Cronstedt en 1756 [25,26,27]. Elles sont une classe d'aluminosilicates cristallins sur charpente anioniques rigide avec des pores bien définis à travers eux (canaux), qui se coupent à cavités (cages) [23,28]. Ces cavités contiennent des cations métalliques échangeables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.) [29,30], et peut contenir des molécules incluses remplaçables (l'eau dans les zéolites naturelles). Le baron suédois Axel Cronstedt constata avec étonnement que certains minéraux semblent bouillir quand on les chauffe : il les appela des « zéolites », du grec **Zeo**, bouillir et **lithos**, pierre [31,23,28,24], donc « pierres qui bouillent » [26].

## II) Composition et structure de zéolithe :

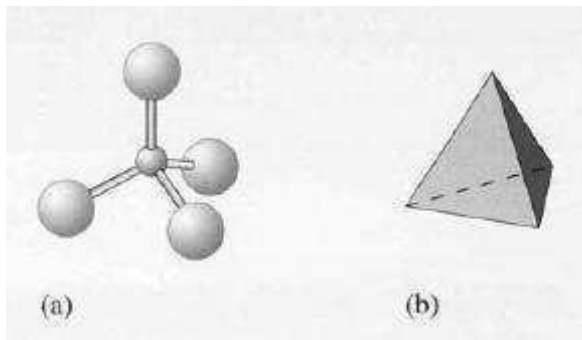
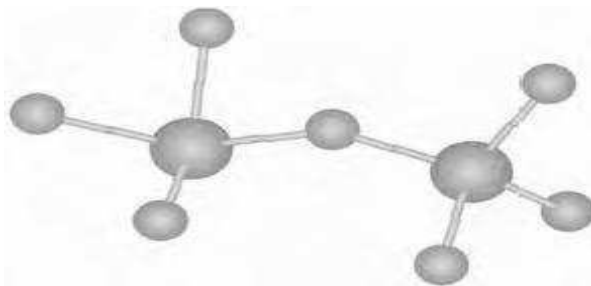
La formule générale pour la composition d'une zéolithe est : [32]



$M_n^+$  : est le cation qui équilibre la charge négative associée à la charpente des ions d'aluminium. Ces cations métalliques, qui neutralisent l'excès de charge anionique sur la charpente aluminosilicate, sont généralement des cations de métaux alcalins et alcalino-terreux [33,32] Cela conduit à une autre propriété importante, échange d'ions, où les ions métalliques dans la structure des pores peuvent être remplacés par d'autres cations (par exemple en métal, d'ammonium, l'ion ammonium quaternaire) [32,31,34].

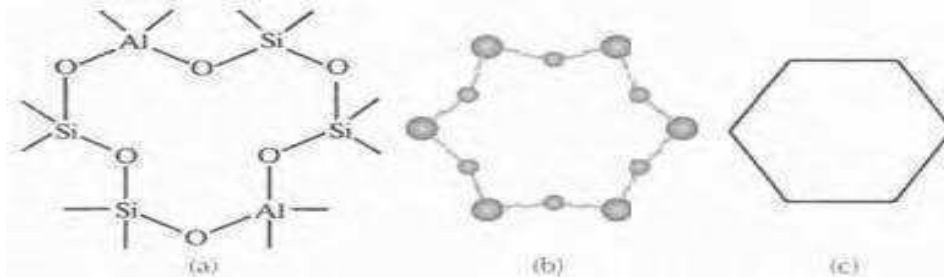
### II.1) Structure :

Les unités de construction primaire de toutes les zéolithes sont des tétraèdres à quatre anions d'oxygène autour d'un petit ion de silicium ou ion d'aluminium (Figure 10). Ces tétraèdres sont disposés de manière dont chacun des quatre anions d'oxygène est partagé à son tour avec un autre tétraèdre de silice ou d'alumine, formant des ponts d'oxygène (Figure 11) [35,23] Le pont de l'oxygène généralement n'est pas linéaire, le lien **Si/Al-O-Si/Al** est très flexible et l'angle peut varier entre 120 ° et 180° [23]. Le réseau cristallin s'étend en trois dimensions et -2 état d'oxydation de chaque oxygène est représenté. Chaque ion de silicium a sa charge +4 qui s'équilibre par oxygènes tétraédriques et des tétraèdres de silice sont donc électriquement neutres [32]. Chaque tétraèdre d'alumine a une charge de (-1), puisque l'aluminium trivalent est lié à quatre anions oxygène. Par conséquent, chaque tétraèdre d'alumine exige une charge (+1) à partir d'un cation dans la structure pour maintenir la neutralité électrique [36]. Ces cations sont généralement de sodium dans les zéolithes comme il est préparé, mais ils peuvent facilement être remplacés par échange d'ions. L'échange d'ions représente la méthode la plus directe et utile pour la modification des propriétés de la zéolite [32,37].

**Figure 10 : Unités de construction primaire de zéolithe, tétraèdre****Figure 11 : Un pont d'oxygène entre deux tétraèdres de silice ou d'alumine**

Les tétraèdres liés sont généralement illustrés en traçant une ligne droite, pour représenter le pont d'oxygène reliant deux unités tétraédriques [38]. De cette façon, les six tétraèdres liés dans la figure 12 (a) et la figure 12 (b) sont simplement représentés par un hexagone (figure 12 (c)). Ceci est connu comme un 6-anneau et un atome de coordinence tétraédrique se produit à chaque intersection entre deux lignes droites. Comme nous le verrons plus tard, de nombreuses tailles d'anneaux différents se retrouvent dans les différentes structures de la zéolite [32,31].

**Figure 12 :** (a) 6-anneaux contiennent 2 atomes Al et 4 atomes Si, (b) modèle informatique de 6-anneaux, (c) version abrégée de la même 6-anneaux.



Plusieurs structures de zéolite sont fondées sur une unité de construction secondaire, composé de 24 tétraèdres de silice ou d'alumine liée entre eux, nous trouvons ici 4 et 6 anneaux reliés entre eux pour former une structure comme le ballon de basket dite l'unité de sodalite (également connu sous le nom de cage  $\beta$ ) illustrée à la figure 13 [34], et qui a la forme d'un octaèdre tronqué (Figure 13) [38,39]. La plupart des structures les plus importantes des zéolites sont fondées sur l'unité de sodalite (Figure 15) [23, 40].

**Figure 13 :** Unité de sodalite, cage  $\beta$

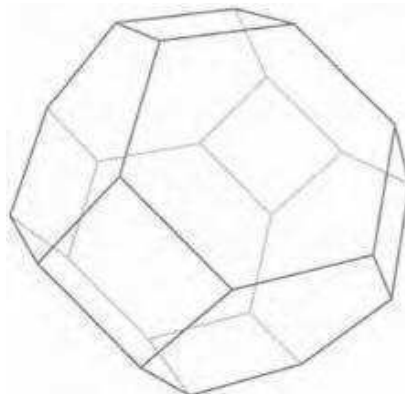


Figure 14 : Relation entre un octaèdre, un octaèdre tronqué, un cuboctaèdre, et un cuboctaèdre tronqué.

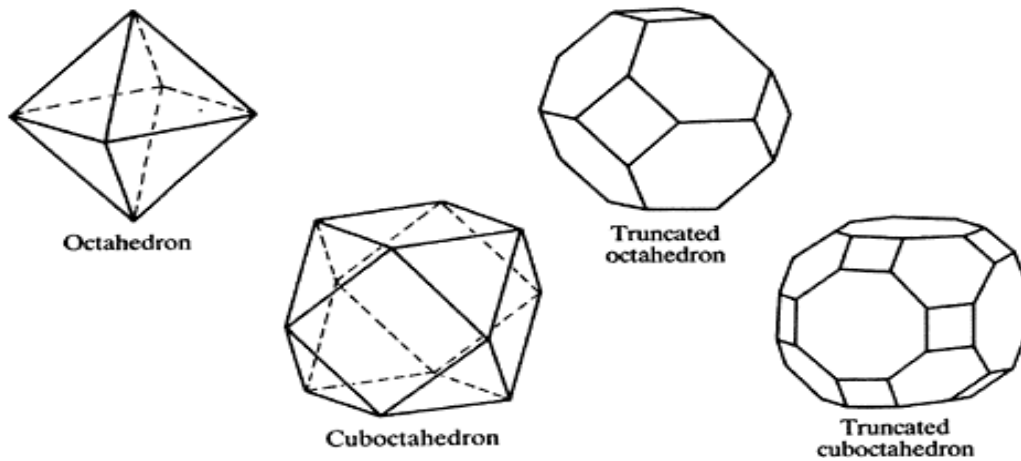
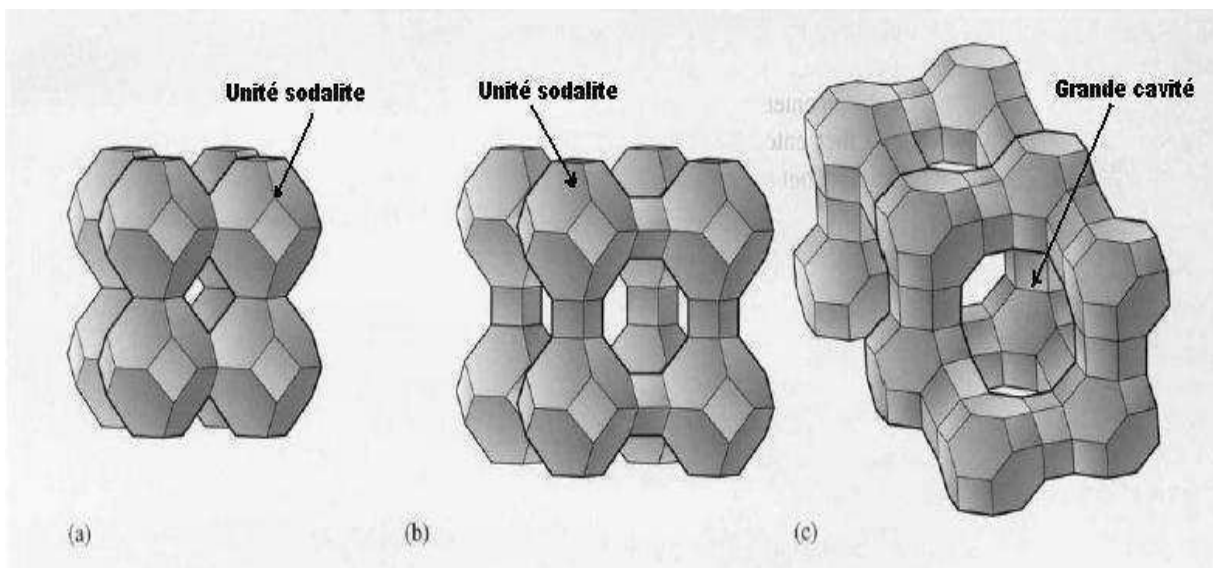


Figure 15: Charpente de zéolite construite à partir d'unités sodalite : (a) sodalite (SOD), (b) zéolithe A (LTA), et (c) faujasite (zéolithe X et zéolithe Y) (FAU).



La sodalite minérale se compose de ces unités, avec chaque 4-anneaux partagés directement par deux  $\beta$ -cages dans un ensemble primitif [41]. Notez que la cavité ou une cage entourée de huit unités de sodalite représentées dans la figure 15 (a) est en effet une unité de sodalite. Dans cette structure en trois dimensions, un tétraèdre de Si de Al est situé à l'intersection de quatre lignes, car les ponts d'oxygène sont réalisés par partage de coin de tous les quatre sommets du tétraèdre. La sodalite est une structure hautement symétrique et les cavités reliées pour former des canaux ou des pores, qui sont parallèles aux trois axes cristal cubique, l'entrée de ces pores régie par la fenêtre de 4-anneaux [23].

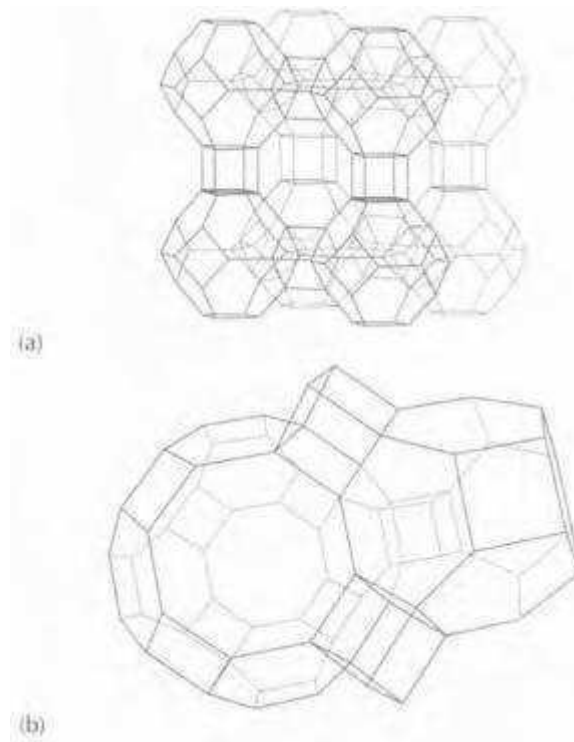
Une zéolithe synthétique, la zéolite A (aussi appelé linde A) est illustrée à la figure 15 (b) [57,58]. Les unités sodalite sont encore empilées dans un groupe primitif, mais maintenant elles sont reliées par des ponts oxygène entre les 4-anneaux. Un réseau en trois dimensions des cavités reliées chacune avec une forme cuboctaèdre tronqué (Figure 14) en formant des canaux à travers la structure [23].

Le modèle graphique de l'ordinateur établi à la figure 16 est la charpente de zéolithe A, illustrant plus clairement la cavité et sa fenêtre de 8-anneaux Ainsi que la façon de ses liens avec la cage de sodalite. La formule de la zéolithe A est donnée par :



Dans cet exemple typique, le rapport Si/Al est l'unité [23].

**Figure 16** (a) Charpente de zéolithe; (b) unité de sodalite dans la zéolithe A, illustrant le lien vers la cavité de cuboctaèdre tronqué.



La structure de faujasite, un minéral naturel, est illustrée dans la figure 15 (c). Les unités de sodalite sont reliées par des ponts d'oxygène entre quatre des 6 à huit anneaux dans un groupe tétraédrique. Le groupe tétraédrique renferme une grande cavité (parfois connu sous le nom cage  $\alpha$ ) est entré par une fenêtre de 12 anneaux. Les structures de zéolite X ont un rapport Si / Al compris entre 1 et 1,5, tandis que les structures de zéolite Y ont des rapports Si / Al compris entre 1,5 et 3 [23,42,43,].

## II.2) Nomenclature

Le nommage des zéolites et des structures reliés n'est pas systématique. Certaines structures ont été nommées d'après les minéraux parent (par exemple, sodalite, faujasite), tandis que d'autres ont été nommés par les chercheurs, ou d'après les projets qui leur synthèse (par exemple, ZSM [zéolite Socony Mobil]). Malheureusement, cela conduit à des zéolithes

de même synthèse par différentes manières, portant des noms différents, dans certains cas, jusqu'à 20 noms commerciaux différents ! [23].

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) a introduit un code à trois lettres pour essayer de simplifier les choses, zéolithe A et la zéolithe la plus riche en silicium, ZK-4, ont le même plan de structure sont désignés par LTA. De même, ZSM-5 son rapport riche en silicium et silicalite, ont la même charpente et sont les deux désignés par IFM [23].

Les zéolithes sont également souvent écrites par [M-zéolite] où M désigne le cation particulier dans la structure (par exemple, Ca-zéolithe A) [23].

#### **a. Rapport Si/Al**

Nous avons vu que la zéolithe A a un rapport Si / Al est 1. Certaines zéolithes ont des rapports de Si / Al assez élevé : zéolithe ZK-4 (LTA), avec le même plan de structure de la zéolithe A, a un rapport de 2,5. La plupart des nouvelles zéolithes synthétiques qui ont été développées pour la catalyse sont très siliceux: ZSM-5 (MFI) peut avoir un rapport Si / Al qui se situe entre 20 et  $\infty$  (ce dernier, appelé silicalite étant pratiquement  $\text{SiO}_2$  pur), ce qui dépasse de loin le taux de rapport de 5,5 trouvé dans la mordénite, qui est le plus siliceuse des minéraux naturels. Simplement, le changement de rapport Si/Al de la zéolithe change également de la teneur en cations, Et un petit nombre d'atomes d'aluminium, un petit nombre des cations se présente pour équilibrer les charges. Les zéolithes très siliceuses sont intrinsèquement de caractère hydrophobe et leur affinité est pour les hydrocarbures [23].

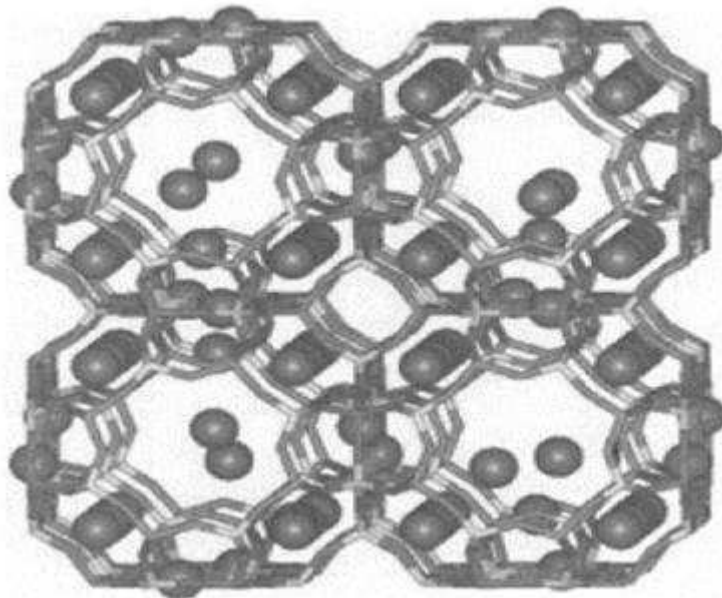
#### **b. Cations échangeables**

La branche de zéolithe Si/Al-O est rigide, mais les cations ne sont pas une partie intégrante de La branche Si/Al-O et sont souvent appelés les cations échangeables : ils sont assez mobiles et facilement remplacé par d'autres cations (d'où leur utilisation comme matériaux d'échange de cations) [23].

La présence et la position des cations dans les zéolites est importante pour plusieurs raisons. La section transversale des anneaux et des canaux dans les structures peut être

modifiée en changeant la taille ou la charge (et donc le nombre) des cations, ce qui affecte considérablement sur la taille des molécules qui peuvent être adsorbées. Un changement dans l'occupation cationique modifie également la distribution de charge dans les cavités et donc le comportement d'adsorption et de l'activité catalytique [23].

**Figure 17 : Représentation informatique des ions de sodiums adsorbés dans les pores de la zéolithe A**



L'équilibre des cations dans une zéolithe peut avoir plus d'un emplacement possible dans la structure. Figure 17 illustre les sites disponibles dans la forme de  $\text{Na}^+$  de zéolithe A. Certains sites occupent la plupart des centres des 6-anneaux, tandis que les autres sont dans les entrées des 8-anneaux aux  $\beta$ -cages. La présence de cations dans ces positions réduit efficacement la taille des anneaux et des cavités à toute molécule hôte qui essaie d'entrer. Pour modifier une zéolithe pour permettre les molécules organiques, par exemple, de diffuser dans ou à travers la zéolithe, un cation divalent tel que le  $\text{Ca}^{+2}$  peut être échangé avec un

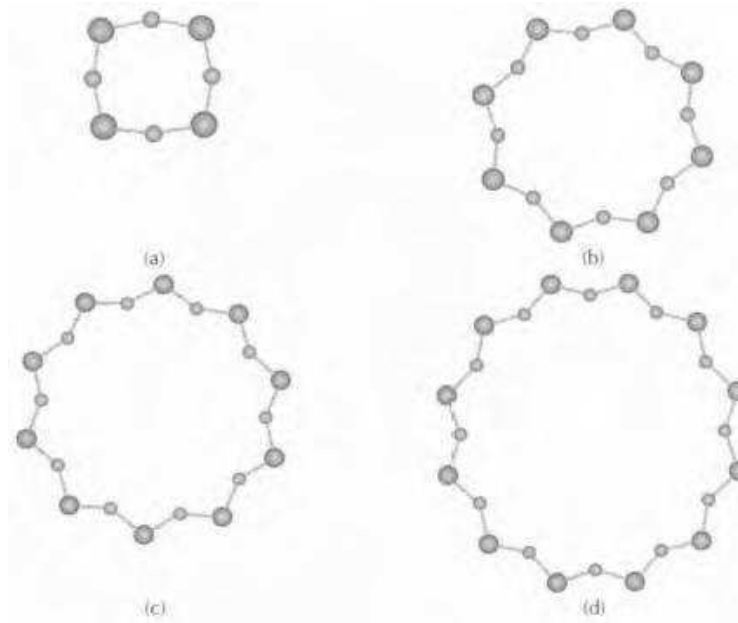
cation monovalent  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , non seulement de réduire de moitié le nombre de cations présents, mais aussi de les remplacer avec un plus petit ion. Comme les cations bivalents ont tendance à occuper les sites des 6-anneaux, ça ouvre les fenêtres des 8-anneaux, ce qui laisse les canaux libres pour la diffusion [23].

Les zéolites cristallines normales contiennent des molécules d'eau qui sont coordonnées à des cations échangeables. Ces structures peuvent être déshydratées par chauffage sous vide, dans ces circonstances, les cations changent la position en même temps et souvent s'installent sur les sites avec un nombre inférieur de coordination. Les zéolites déshydratées sont extrêmement bonnes agents de séchage [23,44,45].

### c. Canaux et cavités

La caractéristique structurelle importante de zéolithes, qui peut être exploitée pour différents usages, est le réseau de cavités liées formant un système de canaux à travers les structures. Ces cavités sont des dimensions moléculaires et peuvent adsorber des espèces assez petites pour y accéder. Un facteur déterminant si les molécules peuvent être adsorbés dans les cavités est la taille de la fenêtre ou du port dans le canal, d'où l'importance du nombre de tétraèdres formant la fenêtre (par exemple, la taille de l'anneau). Figure 18 illustre la façon dont la taille de fenêtre peut varier [23].

**Figure 18 : Modèles informatiques des différentes tailles de fenêtres dans les zéolites:  
(a) 4-anneaux, (b) 8-anneaux, (c) 10-anneaux, et (d) 12- anneaux**



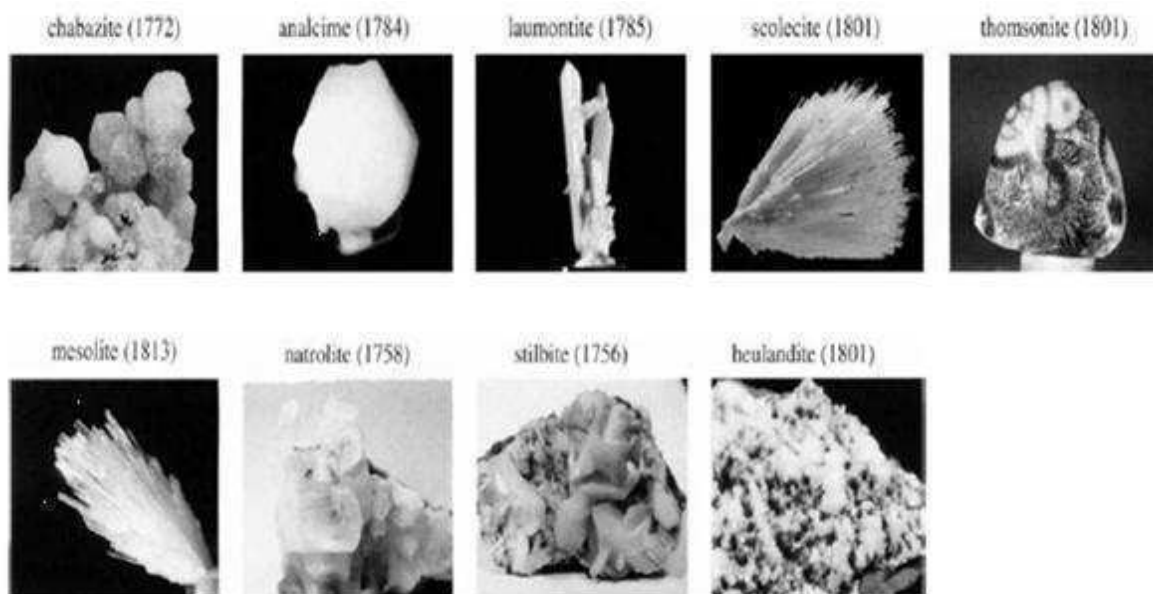
Les fenêtres des canaux forment ainsi un tamis de trois dimensions avec des largeurs de maille entre environ 300 et 1000 ppm, d'où le tamis moléculaire est le nom bien connu pour ces aluminosilicates cristallins. Les zéolithes ont donc de grandes surfaces internes et de hautes capacités de sorption de molécules assez petites qui passent par la fenêtre dans les cavités. Ils peuvent être utilisés pour séparer des mélanges tels que les hydrocarbures de chaînes linéaires d'hydrocarbures à chaîne ramifiée [23].

### III) Zéolithe naturelle :

Des études approfondies minéralogiques et géologiques depuis 1756 d'après 227 découvertes ont donné 56 zéolithes naturelles, ce qui les rend l'un des plus grands groupes connus de minéraux. La zéolithe identifiée par Von Cronstedt a été donnée plus tard sous le nom de stilbite. La figure 19 montre quelques-uns de nombreuses minérales zéolithes, ainsi que leur date de découverte. Dans le monde, de nouvelles zéolithes sont encore découverts,

avec goosecreekite (1980) et gobbinsite (1982) parmi les trouvailles plus curieusement nommées récemment [24].

**Figure 19 : Formes de cristaux de zéolithes naturelles avec leurs dates de la découverte.**



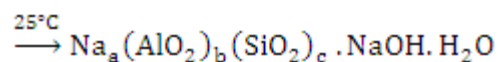
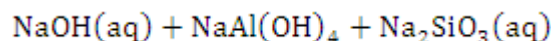
Les zéolithes sont des minéraux d'aluminosilicates hydratées, qui sont à l'origine au cours de la formation des roches ignées, roches métamorphiques ou sédimentaires, principalement par des processus hydrothermaux. La circulation de l'eau chaude traverse les composants minéraux aux profondeurs de la Terre, en particulier à partir de magmas basaltiques. Les zéolithes se forment dans ces environnements géologiques riches en eau lorsque les conditions de basse température ( $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et de basse pression ( $4 \times 10^8\text{ Pa}$ , équivalente à environ de 15 km de profondeur de l'enterrement) sont atteintes [24].

#### IV) Zéolithes synthétiques :

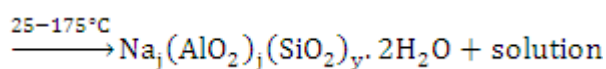
Les zéolithes sont formées par la synthèse hydro-thermique, généralement dans des conditions douces. La nature de la zéolithe obtenue est déterminée par les conditions de synthèse, à savoir, la concentration des réactifs, du pH, du temps, la température, la nature et la concentration des promoteurs ajoutés, les facteurs importants qui affectent la synthèse de la zéolithe sont :

1. La nature des réactifs et de leur prétraitement.
2. La façon dont le mélange réactionnel est faite et prétraité et sa composition chimique globale.
3. Homogénéité ou hétérogénéité du mélange.
4. PH du mélange.
5. Basse température de vieillissement des gels.
6. Addition des additifs spéciaux.
7. Température et pression.

Le résultat dans les facteurs dépendants en particulier Les trois premiers, qui indiquent que la nucléation ne peut pas être contrôlé par des variables thermodynamiques comme la température ou la pression, mais par des facteurs sensibles à l'environnement. Beaucoup de phases formés ne sont pas des phases en équilibre, mais seuls ceux qui en métastable, qui dans le temps sont convertis à d'autres, plus stable en phases zéolithe ou d'autres phases minérales. Les réactifs typiques sont l'aluminate de sodium, silicate de sodium, acide silicique, hydroxyde de sodium, ce dernier étant utilisé pour contrôler le pH. La séquence d'événements implique la formation d'un gel d'aluminosilicate hydrique et puis la cristallisation de ce gel dans des conditions soigneusement contrôlées pour donner la phase de zéolithe désirée. Cette séquence est illustrée schématiquement comme suit [46].



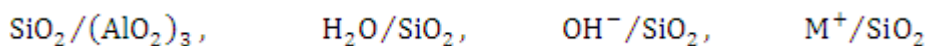
*Phase de gel*



*Phase de zéolithe*

La zéolithe formée doit être retirée de liqueur mère au bon moment et doit être soigneusement lavée pour éliminer le silicate de sodium à partir de la structure des pores, proprement la zéolithe lavée doit avoir un rapport  $\text{Na}^+ / \text{Al}$  de 1,0 [46].

Les zéolites sont généralement cristallisées à partir de gels alcalins et aqueux à une température comprise entre 70 et 300 °C. La composition du mélange réactionnel est convenablement définie par un ensemble de rapports molaires [46].



Où  $\text{M}^+$  représente dans la plupart des cas, les ions  $\text{Na}^+$ , mais peut également se présente par d'autres alcalins et alcalino-terreux, ou d'ions ammonium. Ces dernières années, la préparation des zéolithes spéciales a été réalisée avec l'addition de sels d'ammonium quaternaire, les amines ou d'autres substances organiques polaires [46].

**Tableau 12 : Types des zéolithes synthétique dans les applications commerciales**

Zéolithe synthétique	Forme des ions échangeables
A	Na, K, Ca
X	Na, Ca, Ba
Y	Na, Ca, $\text{NH}_4$
L	Na, $\text{NH}_4$
Omega	Na, H
«Zeolon» mordenite	Na, H
ZSM-5	Plusieurs ions
F	K
W	K

## V) Utilisations de zéolithes

### V.1) Agents déshydratants

Les zéolites cristallines normales contiennent des molécules d'eau qui sont coordonnées à des cations échangeables. Comme indiqué précédemment, le chauffage sous vide peuvent déshydrater ces structures. Dans ces circonstances, les cations changent la position, souvent s'installent sur les sites avec un nombre de coordination beaucoup plus faible. Les zéolites déshydratées sont très bons agents de séchage, qui revient à l'état de la condition de coordination hautement préféré par l'adsorption de l'eau. La zéolithe A est un agent de séchage couramment utilisé et peut être régénéré par chauffage après l'utilisation. Les zéolithes très siliceux ont des cations beaucoup moins et ont donc tendance à être beaucoup moins hydrophile, mais peuvent être utilisés pour absorber les petites molécules organiques [23].

### V.2) Zéolithes comme échangeurs d'ions

Les cations  $Mn^+$  dans une zéolithe peuvent échanger avec d'autres cations dans une solution environnante. De cette manière, la forme  $Na^+$  de la zéolithe A peut être utilisé comme un adoucisseur d'eau: les ions  $Na^+$  échange avec les ions  $Ca^{2+}$  de l'eau dure. L'adoucisseur d'eau est réutilisable, car il peut être régénéré en exécutant dans une solution saline très pur. La zéolithe A a été ajouté à détergents comme adoucisseur d'eau pendant de nombreuses années, en remplacement des polyphosphates, qui ont donné préoccupé par les dommages écologiques possible, la moins dense zéolithe MAP est la première nouvelle zéolithe synthétique établie par Barrer, est maintenant largement utilisée à cet effet. Il est possible de produire de l'eau potable à partir de l'eau de mer par dessalement à travers un mélange de zéolithes d'Ag et de Ba. C'est un processus coûteux, cependant, il est seulement utile en cas d'urgence [23].

Certaines zéolithes ont une forte affinité pour les cations particuliers. Clinoptilolite (UHE) est une zéolithe naturelle qui séquestre le césium, et est utilisé par British Nuclear Fuels (BNFL) pour éliminer  $^{137}Cs$  des déchets radioactifs, échangeant ses propres ions  $Na^+$  avec les cations  $Cs^+$  radioactifs. De même, la zéolithe A peut être utilisé pour récupérer

strontium radioactif. Les zéolithes ont été largement utilisées dans les opérations de nettoyage après l'accident de Tchernobyl et Three Mile Island incidents [47,48,49].

### V.3) Zéolithes comme adsorbants

Parce que les zéolithes déshydratées ont des structures poreuses très ouvert, elles ont de grandes surfaces internes et sont capables d'adsorber de grandes quantités de substances autres que l'eau. Les tailles d'anneau des fenêtres de premier plan dans les cavités de déterminent la taille des molécules qui peuvent être adsorbés. La zéolithe a une capacité très spécifique de tamisage qui peut être exploitées pour la purification ou la séparation. Il a été noté que le chabazite (CHA) en 1932 (Figure 19), quand il a été observé qu'il adsorbe et à retient les petites molécules comme l'acide formique et du méthanol, de l'eau, mais ne serait pas adsorber le benzène et les molécules plus grosses [49,50]. La Chabazite a été utilisée commercialement pour adsorber les émissions polluantes de SO<sub>2</sub> provenant des cheminées. De même, l'ouverture des pores 410 pm de zéolithe A (déterminée par un 8-anneau et le diamètre 1140 pm de la cavité), peut admettre une molécule de méthane, mais exclut la molécule de benzène [23].

Les zéolithes sont utiles comme des tamis moléculaires et ne démontrent pas un changement appréciable dans la structure du cadre de base sur la déshydratation bien que les cations accéder à des positions de moindre coordination. Après la déshydratation, la zéolite A et d'autres sont remarquablement stables à la chaleur et ne se décomposent pas au dessous de 700 °C. Les cavités de la zéolite déshydratée est environ de 50% du volume de zéolite [23,51].

Les propriétés de sorbant sélective de zéolithes ont de nombreux usages, dont on va décrire quelques-uns. Le tableau 13 donne un bref résumé des usages industriels. Les zéolithes sont régénérées après utilisation par le chauffage, l'évacuation, ou de rinçage avec les gaz purs [23,52].

Il est possible de modifier l'ouverture des pores d'une zéolithe pour permettre l'adsorption des molécules spécifiques. Comme indiqué précédemment, une méthode consiste

à modifier le cation [53]. Cette méthode peut être utilisée pour modifier la zéolithe A de manière à séparer les hydrocarbures ramifiés et cycliques à partir des alcanes à chaîne droite (paraffines). Lorsque les ions  $\text{Na}^+$  sont remplacés par les ions  $\text{Ca}^{2+}$ , l'ouverture augmente l'efficacité. Une fois que  $\text{Ca}^{2+}$  a remplacé environ un tiers des ions  $\text{Na}^+$ , de nombreux alcanes à chaîne droite peut être adsorbé (Figure 20). Cependant, toutes les chaînes ramifiées, cycliques, et les hydrocarbures aromatiques sont exclus parce que leurs diamètres sont trop grands. Ce processus peut être utile dans l'industrie pour séparer les hydrocarbures à chaîne droite longue nécessaire comme matières premières dans la fabrication de détergents biodégradables [54]. L'essence peut aussi être mise à niveau en éliminant des constituants à chaînes linéaires, des constituants d'alcane à faible indice d'octane qui produit des 'pinging' ('knocking'), de petites explosions qui sont nocifs pour les moteurs [55,56].

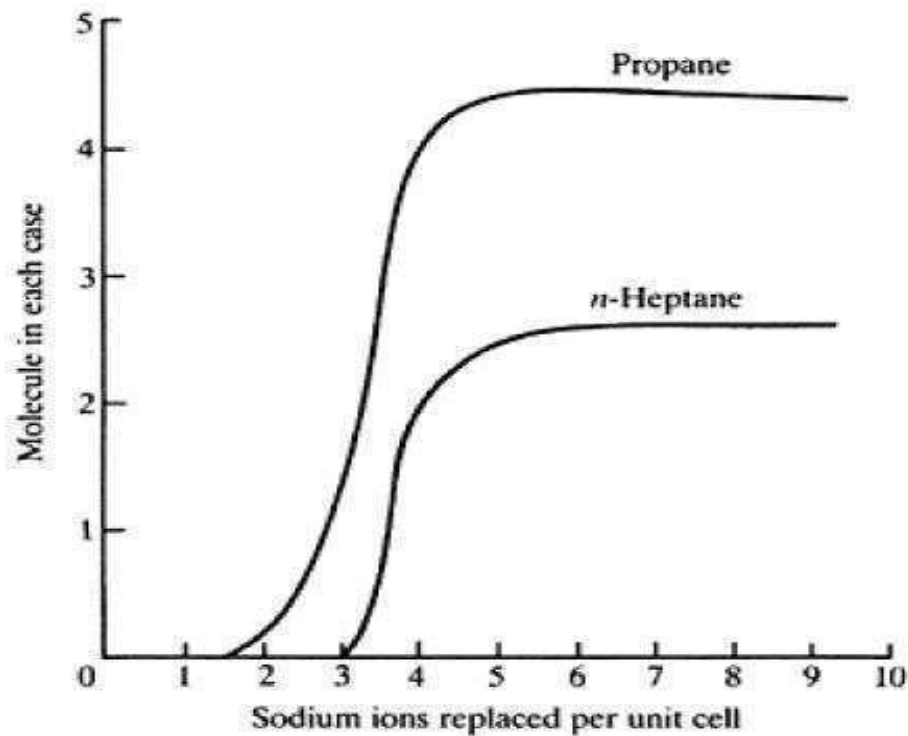
L'autre méthode utilisée pour «modifier» l'ouverture des pores est de changer le rapport Si/Al [53]. Une augmentation de la proportion de Si sera:

- Diminuer légèrement la taille de la cellule et donc la taille des cavités.
- Diminuer le nombre de cations, libérant ainsi les canaux.
- Assurez la zéolithe plus hydrophobes (littéralement "qui déteste l'eau"), dans le caractère. zéolites hydrophobes peuvent potentiellement être utilisées pour éliminer des molécules organiques en solution aqueuse, les utilisations possibles vont de l'élimination des substances toxiques du sang, à la production de boissons non alcoolisées par l'élimination sélective de l'alcool, et à la décaféination du café [23].

**Tableau 13 : Applications des tamis moléculaires dans les procédés d'adsorption industriels**

Domaines d'application	Usages		
	Séchage	Purification	Séparations
Industrie de la pétrochimie et du raffinage	Paraffines, oléfines, acétylènes, gaz de reformage, gaz d'hydrocraquage, solvants	Désulfuration du gaz de pétrole liquéfié et de produits aromatiques, élimination du CO <sub>2</sub> à des gaz contenant d'oléfine, la purification de gaz de synthèse	alcanes normaux et ramifiés
Gaz industriels	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Ar, He, CO <sub>2</sub> , gaz naturel	Désulfuration et élimination du CO <sub>2</sub> du gaz naturel, élimination des hydrocarbures de l'air, préparation de gaz de protection	Composés aromatiques
Fours industriels	Exo gaz, gaz d'hydrocraquage, gaz de reformage,	Elimination du CO <sub>2</sub> et du NH <sub>3</sub> à partir d'exo gaz et du gaz de fission d'ammoniac	Azote et oxygène

**Figure 20 :** Effet de l'échange de calcium avec le sodium dans la zéolithe sur l'adsorption des hydrocarbures. Remplacement de quatre ions de sodium par deux ions de calcium permet d'une diffusion facile de n alcanes dans les canaux de la zéolithe.



#### V.4) Zéolithes comme catalyseurs

Les zéolithes sont des catalyseurs très utiles en montrant quelques propriétés importantes qui ne figurent pas dans les catalyseurs amorphes traditionnels. Les catalyseurs amorphes ont toujours été préparés dans un état très divisé afin de donner une grande surface et donc un grand nombre de sites catalytiques. La présence de cavités dans les zéolites offre une très grande surface interne [23].

La propriété la plus remarquable de zéolithes est leur activité en tant que catalyseurs hétérogènes, en particulier dans le procédé de craquage utilisés dans le raffinage du pétrole, et les réactions d'alkylation et d'isomérisation. Le craquage est la réaction dans laquelle les hydrocarbures à longue chaîne sont décomposés en molécules plus petites, à des températures

et pressions élevées sur un catalyseur. Ces hydrocarbures plus petits sont plus utiles comme carburant dans le moteur à combustion interne. Il est revendiqué que chaque gallon d'essence consommée aux Etats-Unis a été traversé un processus qui utilise des zéolithes. Les argiles acides et les préparations de silicate d'alumine amorphes ont été utilisées pendant de nombreuses années pour le craquage, et il est connu que l'activité catalytique est liée à des unités tétraédriques d'alumines avec les ions  $H^+$  associés, les sites acides. Toutefois, pour que les structures ouvertes de zéolithes soient disponibles, le nombre de sites actifs sur les catalyseurs doit être limité [24].

Parce que les zéolithes peuvent également être fabriquées avec différentes proportions d'alumine donc le catalyseur peut être adapté pour répondre aux exigences précises du processus de la catalyse. Il est calculé que la zéolithe de pore moyenne ZSM-5, opérant à  $454^{\circ}C$  et 100 Torr ( $1,3 \times 10^4$  Pa) de la pression de l'hexane, peuvent craquer plus de 37 molécules par site actif par minute. À  $538^{\circ}C$  le craquage s'élève à plus de 300 molécules par site actif par minute [24].

#### VI) Conclusion :

Les grandes cavités, à l'intérieur des zéolithes, dont les dimensions sont toutes identiques puisque liées à la structure même du polymère, possèdent des sites polaires et constituent ainsi des espèces idéales pour isoler des molécules. Cette propriété permet l'emploi des zéolithes comme tamis moléculaires et catalyseurs spécifiques [35].

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées [59,60]. Les zéolithes se distinguent des trois autres types adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom tamis moléculaire) [59].

Deux méthodes utilisées pour «modifier» l'ouverture des pores sont: (1) changement de rapport Si/Al (2) changement de cation.

# **Problématique**

## I) Problématique:

D'après notre recherche sur les problèmes rencontrés dans le séchage du gaz naturel à l'unité de GNL1/Z, on a constaté que la perte de pression  $\Delta P$  que subit le gaz naturel au niveau du sécheur dans la section de déshydratation en traversant le tamis moléculaire pendant un temps d'adsorption de 12 heures ne doit pas dépasser 0,5 bar selon le designer. A l'unité de GNL1/Z, la perte de pression atteint 0,9 bar au bout d'un cycle d'adsorption. Ce qui représente une diminution significative de capacité d'adsorption de tamis moléculaire.

## II) Causes probables à cette augmentation de la perte de pression :

### ✓ Description du phénomène :

Le gaz alimentant les sécheurs passe d'abord à travers l'échangeur **X04-E-05.21** dans le coté tube, où il sera refroidit par le propane jusqu'à une température de 21 °C. C'est la température d'alimentation des déshydrateurs **X02-R-03.10** et **X02-R-03.11**

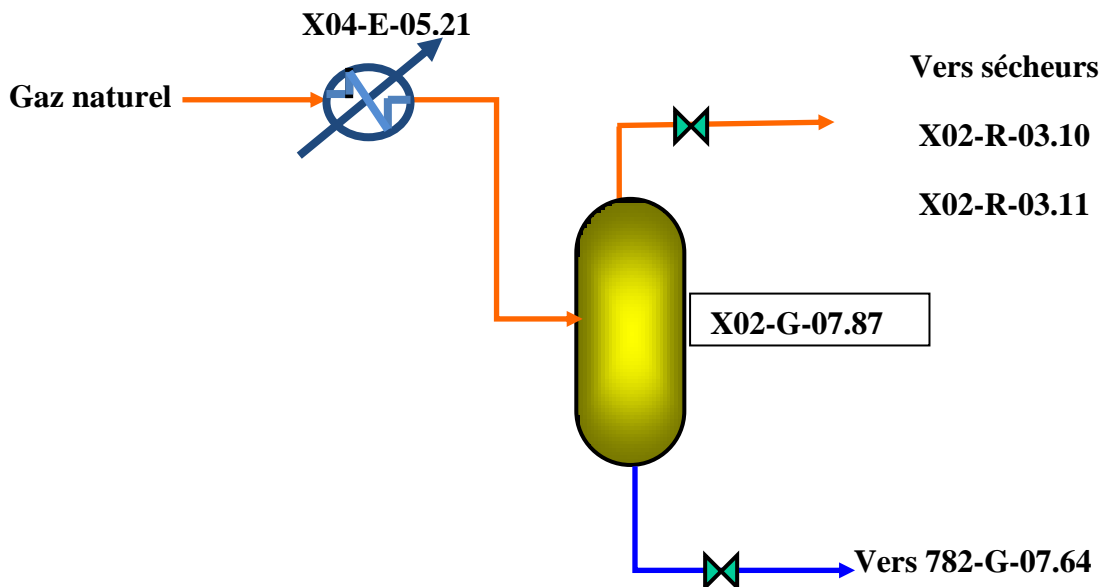


Figure 21 : Section de pré-refroidissement du gaz brut

✓ **Proposition des causes :**

1. Variation brusque de la température au niveau de l'échangeur **X04-E-05.21**. Ce qui entraîne :
  - ✓ Augmentation de la teneur en eau (teneur en eau supérieur à 1000 ppm) si la température du gaz naturel augmente à la sortie de l'échangeur **X04-E-05.21**, en causant une mauvaise séparation au niveau de séparateur.
  - ✓ Formation des hydrates, si la température du gaz diminue à la sortie de l'échangeur **X04-E-05.21** avec température inférieure à la température de formation des hydrates
  
2. Entrainement de molécule du MEA (Mono-Ethanol-Amine) par le gaz :
  - ✓ La molécule de MEA ayant un diamètre plus grand que celui des pores de tamis va boucher ces derniers.
  - ✓ La régénération du tamis, à 325°C va solidifier les particules de MEA au niveau des pores du tamis réduisant ainsi sa capacité d'adsorption.

• **Proposition de solution:**

**Abaisser la température du GN à l'entrée du séparateur**

**III) But :**

Dans cette partie, notre travail consiste à identifier le problème de l'augmentation de la pression en traitant les causes probables à cette augmentation de la perte de pression, s'il s'agit par variation brusque de la température au niveau de l'échangeur **X04-E-05.21** ou entrainement du molécule de MEA, et faire résoudre le problème d'augmentation de la perte de pression par abaissement de la température à l'entrée du séparateur, en choisissant la nouvelle température et à la fin faire calculer de sécheur avec la nouvelle température proposée.

# **Partie calcul**

**I) Traitement des causes proposées à l'augmentation de la perte de pression :**

**I.1) Traitement de cause 1 :**

Variation brusque de la température au niveau de l'échangeur **X04-E-05.21**.

- Le sécheur est estimé pour un gaz avec teneur en eau inférieur ou égale à 1000 ppm. la température du service à l'entrée du séparateur ne doit pas dépasser la température conduisant un teneur de 1000 ppm en eau dans le gaz de sécheur
- Pour éviter le bouchage des canalisations, les installations de production doivent être protégées des risques de formation d'hydrates, pour cela la température à l'entrée du séparateur ne doit pas être inférieure ou égale la température à laquelle les hydrates seront formés.

**I.1.1) Calcule la température à l'entrée du séparateur conduisant un teneur de 1000 ppm en eau dans le gaz séparé :**

**I.1.1.a) Conditions opératoires du gaz alimentant le séparateur sans entrainement de MEA (mono-éthanol-amine):**

$P$  : Pression de service,  $41,67 \text{ bars} = 604,79 \text{ psia}$

$T$  : Température de service,  $21 \text{ }^\circ\text{C} = 299,72 \text{ }^\circ\text{K}$

$Q_{GV}$ : Débit gaz associé,  $273,9 \text{ } 103 \text{ N.m}^3/\text{h}$

$Q_{GM}$ : Débit massique,  $224767 \text{ Kg/h}$

Teneur en eau :  $0,16 \text{ } \%$  (entrée séparateur)

$M_G$  : Masse moléculaire du gaz,  $M_G = 18,40 \text{ g/mole}$

Tableau 14 : Composition du gaz alimentant le séparateur

Composition	% molaire
H <sub>2</sub> O	0,16
N <sub>2</sub>	6,01
He	0,21
Hg	50µg/N.m <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub>	<90 ppm
CH <sub>4</sub>	84,72
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,78
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,48
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,20
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,30
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,07
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,07
<b>Total</b>	<b>100</b>

Par simulateur HYSYS on trace le schéma de la variation de la température à l'entrée de séparateur en fonction de la teneur en eau dans le gaz séparé (voir figure 23):

Figure 22 : Simulation d'un séparateur avec HYSYS

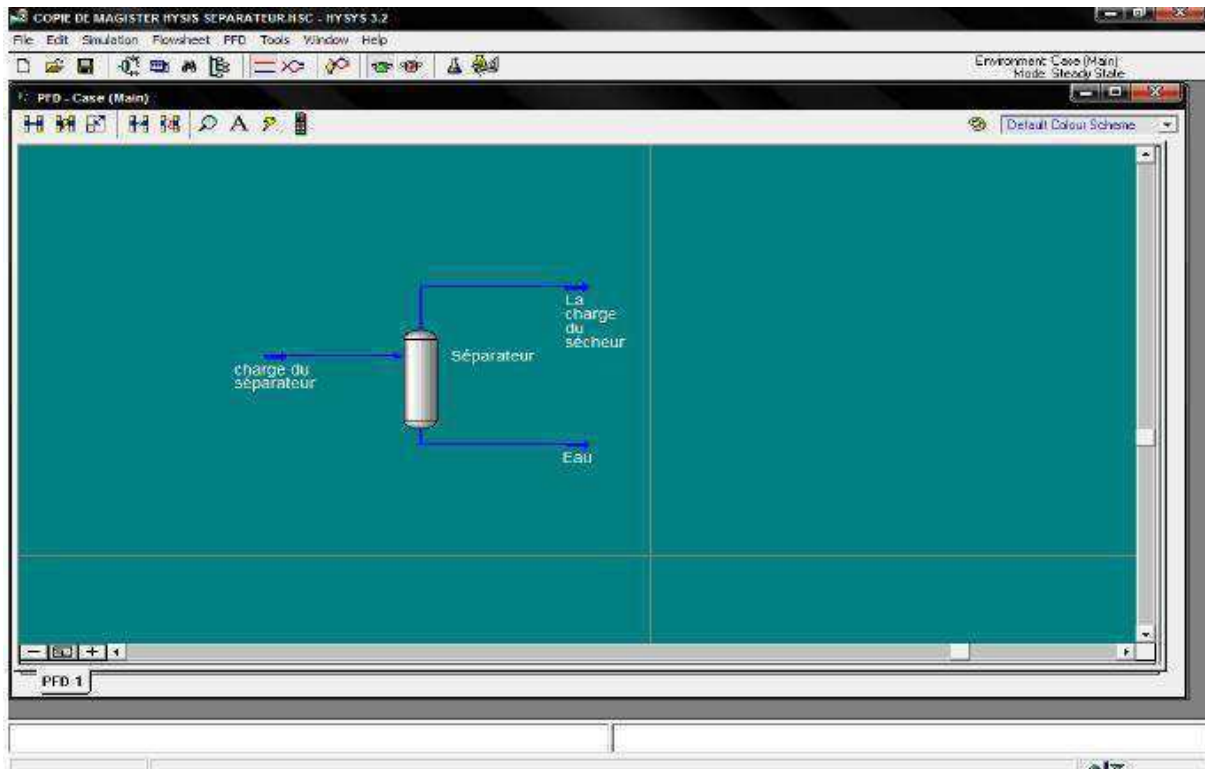
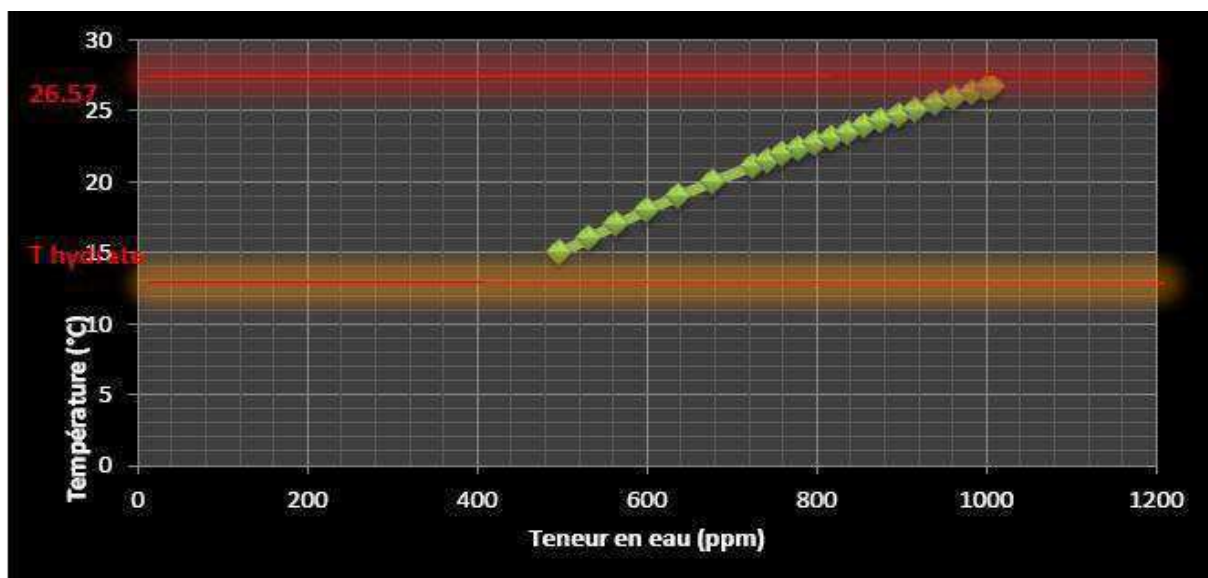


Figure 23: Intervalle de température



D'après la figure 23, la température à l'entrée du séparateur conduisant un teneur de 1000 ppm en eau dans le gaz séparé est de 26,57°C

$$T_{1000 \text{ ppm}} = 26,57 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$T_{1000 \text{ ppm}}$  : Température conduisant un teneur de 1000 ppm en eau dans le gaz séparé, (°k)

### I.1.2) Calcule la température de formation des hydrates :

La température de formation des hydrates est calculée en utilisant la figure 25 (voir l'annexe)

$$T_{hydrate} = 55,5 \text{ } ^\circ\text{F} = 15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$T_{hydrate}$ : Température de formation des hydrates, (°k)

### I.1.3) Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour les températures:

Les résultats que nous avons obtenus sont donnés sur le tableau suivant :

**Tableau 15 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus**

Température	Valeur
$T_{1000 \text{ ppm}} \text{ (} ^\circ\text{C)}$	<b>26,57</b>
$T_{hydrate} \text{ (} ^\circ\text{C)}$	<b>15</b>

### I.1.4) Interprétation :

Dans le complexe GL1/Z l'intervalle de température est toujours de 19 jusqu'à 23, en utilisant la figure 23 on trouve que la teneur en eau du gaz de sécheur à l'entrer du sécheur n'est pas supérieur à 1000 ppm Par conséquent la teneur en eau n'explique pas l'augmentation importante de la perte de pression.

**I.2) Traitement de cause 2 :**

Entrainement des molécules de MEA par le gaz :

**I.2.1) Interprétation :**

A cause de non probabilité de présence de l'eau dans le gaz alimentant le sécheur, le MEA peut engendrer à l'augmentation de la perte de pression.

**II) Proposition de solution:**

Abaissement de la température du GN à l'entrée du séparateur

**II.1) Choix de la température optimale:**

Le choix de la valeur de température est fixé entre la température de formation des hydrates et la température moyenne de service 21°C. Ceci permet de préserver le tamis moléculaire contre les dégradations par la MEA c.à.d. augmentation de la durée de vie du tamis et la diminution de taux de saturation précoce par la réduction des quantités entraînées de MEA.

L'intervalle de température optimale est  $T_{hydrate} < T_{optimale} < T_{service}$

$T_{optimale}$  : Température optimale proposée, (°k)

**II.1.1) Détermination la variation de température à l'entrée de séparateur en fonction de la teneur en MEA dans le gaz du sécheur**

**II.1.1.a) Conditions opératoires du gaz alimentant le séparateur avec entrainement de MEA:**

Pression : 41,67 bars = 604,79 psia

Température : 21 °C = 299,72 °k

Débit massique : 224767 Kg/h

On ajoute une quantité importante de MEA dans la charge (20%) pour indiquer l'importance de la température.

D'après le HYSYS on détermine la variation de température à l'entrée de séparateur en fonction de la teneur en MEA dans le gaz du sécheur (voir tableau).

**Tableau 16 : Composition du gaz alimentant le séparateur avec MEA**

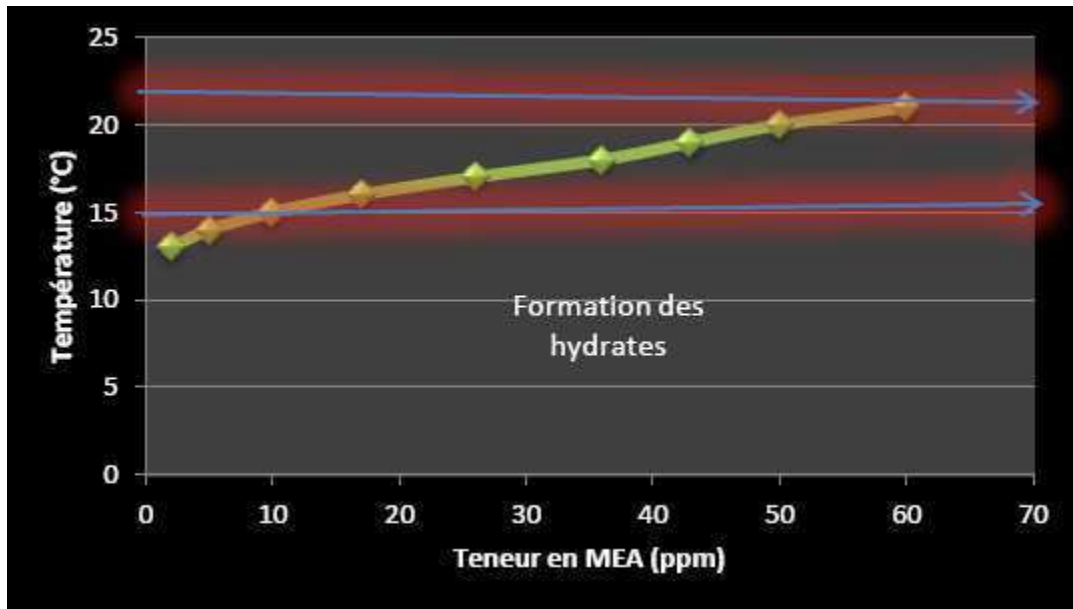
Composition	% molaire
H <sub>2</sub> O	0,16
N <sub>2</sub>	6,01
He	0,21
Hg	50µg/N.m <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub>	<90 ppm
CH <sub>4</sub>	64,72
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,78
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,48
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,20
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,30
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,07
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,07
MEA	20,00
<b>Total</b>	<b>100</b>

**Tableau 17 : Variation de température à l'entrée de séparateur en fonction de la teneur en MEA dans le gaz du sécheur**

<b>Température °C</b>	<b>Teneur en MEA ppm</b>
<b>21</b>	<b>60</b>
<b>20</b>	<b>50</b>
<b>19</b>	<b>43</b>
<b>18</b>	<b>36</b>
<b>17</b>	<b>26</b>
<b>16</b>	<b>17</b>
<b>15</b>	<b>10</b>
<b>14</b>	<b>5</b>
<b>13</b>	<b>2</b>

D'après le tableau 17, on trace la figure suivante, variation de température à l'entrée de séparateur en fonction de la teneur en MEA dans le gaz du sécheur

**Figure 24 : Variation de la température à l'entrée de séparateur en fonction de la teneur en eau dans le gaz de sécheur (P = 41,67 bar)**



Le gaz naturel ne peut pas être refroidi à des températures très basses, car la contrainte qui existe est la température de formation des hydrates. Cette température dans ces conditions est de l'ordre de : 15 °C. (Voir figure 24)

$$T = T_{hydrate} + 2^{\circ}\text{C} \text{ (température de sécurité)}$$

$$T_{optimale} = 17^{\circ}\text{C}$$

### III) Dimensionnement du sécheur avec la nouvelle température

$$T_{optimale} = 17^{\circ}\text{C} :$$

Remarque : la teneur en eau est diminuée à l'entrée de sécheur

#### ▪ Conditions opératoires du gaz alimentant les sécheurs:

Pression : 41,67 bars = 604,79 psia

Température :  $17\text{ }^{\circ}\text{C} = 290.15\text{ }^{\circ}\text{K} = 522.27\text{ }^{\circ}\text{R} = 62.6\text{ }^{\circ}\text{F}$

Débit volumique de gaz associé :  $273,7103\text{ N.m}^3/\text{h} = 245.18\text{ MMSCFD}$

Débit massique :  $224554\text{ Kg/h}$

Teneur en eau 565 ppm (entrée sécheur)

Poids moléculaire :  $18,40\text{ g/mole}$

**Tableau 18 : Composition du gaz alimentant les sécheurs à  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  d'après HYSYS**

Composition	% molaire
H <sub>2</sub> O	565 ppm
N <sub>2</sub>	6,015
He	0,210
Hg	$50\mu\text{g/N.m}^3$
CO <sub>2</sub>	<90 ppm
CH <sub>4</sub>	84,806
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,786
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,484
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,201
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,301
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,070
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,070
Total	100

### III.1) Préparation des données de calcul à partir des paramètres opératoires:

#### III.1.1) Calcul du facteur de compressibilité du gaz alimentant les sécheurs (Z) :

Tableau 19: Propriétés critiques du gaz alimentant les sécheurs

Composition	$Y_i$ (mol)	$T_{ci}$ (K)	$Y_i \cdot T_{ci}$	$P_{ci}$ psia	$Y_i \cdot P_{ci}$
H <sub>2</sub> O	0.000565	647.2	0,366	3208	1,812
N <sub>2</sub>	0,060154	126.3	7.597	493,0	29,656
He	0,002102	5,150	0.011	33,2	0,0698
Hg	50μg/N.m <sup>3</sup>	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	<90 ppm	304.2	-	1071	-
CH <sub>4</sub>	0,8487966	190.6	161,781	667.8	566,826
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,067861	305,3	20,718	707.8	48,036
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,014843	369.8	5,489	6163	91,4774
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,002006	408.2	0,8188	529.1	1,0614
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,003009	425.2	1,2794	550.7	1,6570
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,000702	460.4	0,3223	490.4	0,3443
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,000702	469.7	0,3297	488.6	0,3430
Total	1,0000		<b>191,104</b>		<b>741,283</b>

$T_{ci}$  : Température critique du constituant i, (°k)

$p_{ci}$  : Pression critique du constituant i, (psia)

$y_i$  : Fraction molaire du constituant i

**III.1.1.a) Calcul des températures et pressions critiques et réduites du mélange [61] :**

$$p_c = \sum_i^n p_{ci} y_i \dots \dots \dots (2)$$

$$T_c = \sum_i^n T_{ci} y_i \dots \dots \dots (3)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} \dots \dots \dots (4)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \dots \dots \dots (5)$$

$T_c$  : Température critique du mélange, (°k)

$p_c$  : Pression critique du mélange, (psia)

$T$  : Température de service, (°k)

$p$  : Pression de service, (psia)

$T_r$  : Température réduite du mélange (°k)

$p_r$  : Pression réduite du mélange (psia)

D'après (2) et (3) on trouve

$$p_c = \sum_i^n p_{ci} y_i = 741,283 \text{ psia}$$

---

$$T_c = \sum_i^n T_{ci} y_i = \mathbf{191,104^{\circ}k}$$

D'après (4) et (5) on trouve

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{604,79}{741,283} = \mathbf{0,816}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{290,15}{191,104} = \mathbf{1,518}$$

**Remarque :**

A cause de faible présence de CO<sub>2</sub> et la non présence de H<sub>2</sub>S, on peut négliger le facteur de correction de pression et de température critiques  $\epsilon$ , par conséquent la pression et la température réduite restent la même.

En utilisant la carte de Standing and Katz (1942), figure 26 (voir annexe) :

A ( $T_r = \mathbf{1,518}$  et  $P_r = \mathbf{0,816}$ ), on trouve  $Z = \mathbf{0,92}$

$Z$  : Facteur de compressibilité

**III.2) Calcul de la densité relative du gaz :**

$M_G$  : Masse moléculaire du gaz,  $M_G = \mathbf{18,40 g/mole}$

$$d_G = \frac{M_G}{M_{air}} \dots \dots \dots (6)$$

$$d_G = \frac{18,40}{29} = 0,63$$

**III.3) Calcul de la masse volumique du gaz :**

$$\rho_G = \frac{PM_G}{ZRT} \dots \dots \dots (7)$$

Avec :  $R = 0,0831 \text{ bar} \cdot \text{m}^3 / \text{Kmol} \cdot \text{°k}$

$$\rho_G = \frac{PM_{gaz}}{ZRT} = \frac{41,67 \cdot 18,40 \cdot 10^{-3}}{0,92 \cdot 0,0831 \cdot 10^{-3} \cdot 290 \cdot 15} = \frac{0,767}{0,022} = 34,564 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

**III.4) Calcul la viscosité du gaz [62] :**

$T_r = 1,57$  et  $P_r = 0,82$

$\mu$  viscosité du gaz,  $lb/(hr)(ft)$

On utilise la corrélation de Carr et Kobayashi, Burrows se forme

$$\mu_1 = f(M, T) \dots \dots \dots (8)$$

$$\frac{\mu}{\mu_1} = f(p_r, T_r) \dots \dots \dots (9)$$

Où :

$\mu_1$ : viscosité du gaz à basse pression, *cp*

$\mu$ : viscosité du gaz à haute pression, *cp*

D'après figure 27 (voir l'annexe) pour  $d_G = 0,63$ ,  $T = 62.6 \text{ }^\circ\text{F}$

$$\mu_1 = 0,0103 \text{ cp}$$

D'après les figures dans la figure 27 (voir l'annexe), pour  $d_G = 0,63$

Facteur de correction pour 6,015 % de  $N_2 = 0,0005$

$$\mu_1' = 0,0104 + 0,0005 = 0,0109 \text{ cp}$$

D'après figure 28 (voir l'annexe), pour  $T_r = 1,518$  et  $P_r = 0,816$

$$\frac{\mu}{\mu_1} = 1.02 \Rightarrow \mu = 1,02 \cdot 0,0109 = 0,011 \text{ cp} \approx 0,011 \text{ cp}$$

$$\mu = 0,011 \text{ cp}$$

### III.5) Calcul de la vitesse massique admise [63]:

La vitesse massique admise est donnée par l'équation semi-empirique de Ledoux (1948) [65].

$$G = (1,0167 \cdot \rho_G \cdot \rho_B \cdot D_p \cdot g)^{0,5} \dots \dots \dots (10)$$

$G$  : vitesse massique admise, *lb /h. ft<sup>2</sup>*

$\rho_G$  : Masse volumique du gaz, (*lb/ft<sup>3</sup>*), 34,564 *Kg/m<sup>3</sup>*, 2,157 *lb/ft<sup>3</sup>*

$\rho_B$  : Masse volumique du tamis, ( $lb/ft^3$ ),  $641 \text{ Kg}/m^3$ ,  $40,01 \text{ lb}/ft^3$

$D_p$  : Diamètre moyen des particules,  $0,01 \text{ ft}$

$g$  : Accélération de la pesanteur,  $29 \text{ ft}/sec^2$

$$G = (1,0167 \cdot 2,157 \cdot 40,01 \cdot 0,01 \cdot 29)^{0,5} = 5,044 \text{ lb}/s \cdot \text{ft}^2 = 18158,4 \text{ lb}/h \cdot \text{ft}^2$$

$$= 88658,603 \text{ kg}/h \cdot \text{m}^2$$

Afin d'éviter l'entraînement des particules et de l'agitation de lit ainsi que la chute de pression il est nécessaire que la vitesse de l'écoulement ne dépasse pas la valeur limite de vitesse calculée.

### III.6) Calcul de la vitesse superficielle admise :

L'équation de Thumb pour estimée vitesse superficielle [64]

$$V_g = \frac{A}{\rho_G^{0,5}} \dots \dots \dots (11)$$

$V_g$ : vitesse superficielle admise du gaz,  $ft/min$

$$V_g = \frac{55}{2,157^{0,5}} = 37,449 \text{ ft}/min = 11.414 \text{ m}/min$$

### III.7) Calcule le diamètre minimal [64]:

Le diamètre du lit interne minimal pendant une vitesse superficielle du gaz spécifiée est donnée par l'équation suivante (Ergun, 1952):

$$D = \left[ \frac{25 \cdot Q \cdot T \cdot Z}{P \cdot V_g} \right]^{0,5} \dots \dots \dots (11)$$

$D$ : Diamètre du lit,  $ft$

$$D = \left[ \frac{25 \cdot 245,18 \cdot 522,27 \cdot 0,92}{604,79 \cdot 37,449} \right]^{0,5} = 11,400 \text{ } ft = 3,470 \text{ } m$$

**III.8) Détermination de la hauteur totale du lit du tamis moléculaire :**

Cette hauteur est la somme des deux termes :

$$L_T = H_s + LBH \dots \dots \dots (12)$$

Avec :

$L_T$ : Hauteur totale du lit du tamis moléculaire, ( $m$ ).

$H_s$  : Hauteur de la zone d'équilibre, ( $m$ ).

$LBH$  : Perte de la hauteur du lit (lost bed height), ( $m$ ).

**III.8.1) Calcul de la hauteur de la zone d'équilibre :**

Pour calculer la hauteur de la zone d'équilibre, il faut connaître d'abord le volume et la masse du tamis nécessaire.

**a) Calcul de la capacité d'adsorption du tamis moléculaire pendant un cycle:**

On prend le cas extrême, c'est à dire que le gaz est saturé à 62.6 °F

$$X_{s0} = 23,5 \text{ lb H}_2\text{O}/100\text{lb de tamis} \quad (\text{Annexe-figure 25})$$

$X_{s0}$  : Capacité d'adsorption de tamis neuf, lb H<sub>2</sub>O/100lb de tamis.

$X_1 = 4,5$  lb H<sub>2</sub>O/100lb de tamis (Annexe figure 25)

$X_1$  : Capacité d'adsorption de tamis de la quantité résiduelle, lb H<sub>2</sub>O/100lb de tamis.

$$X_s^{\text{neuf}} = X_{s0} - X_1 = 23,5 - 4,5 = 19,5 \text{ lb H}_2\text{O}/100\text{lb de tamis}$$

$X_s^{\text{neuf}}$  : Capacité d'adsorption de tamis neuf sans tenir compte de la quantité résiduelle, lb H<sub>2</sub>O/100lb de tamis

On prévoit 5 ans de service (cas extrême), donc une chute d'efficacité du tamis de 70%

Donc:  $X_s = X_s^{\text{neuf}} \cdot 0,7 = 13,3$  lb H<sub>2</sub>O/100lb de tamis

La température de service dépasse 69,98 °F avec le temps, donc on fait correction sur la capacité, donc une chute d'efficacité du tamis de 96%

$$X_s = 13,3 \cdot 0,96 = 12,77 \text{ lb H}_2\text{O}/100\text{lb de tamis}$$

$X_s$  : Capacité d'adsorption de tamis à la saturation totale du lit, lb H<sub>2</sub>O/100lb.

L'UOP prévoit une capacité d'adsorption à 1100 cycles de  $X = 10,9\%$ , ( $X_s = 12,18$  lb H<sub>2</sub>O/100lb de tamis) pour cela on va prendre le cas le plus défavorable :  $X = 10,9$  lb H<sub>2</sub>O/100lb de tamis: capacité d'adsorption à 1100 cycles.

Donc  $X = 0,109$  Kg H<sub>2</sub>O / Kg TM

**b) Calcul de la masse d'eau à éliminer :**

Connaissent le débit du gaz naturel à traiter et sa teneur en eau ( $y_{H_2O}$ ), on peut déterminer la masse d'eau à éliminer.

Selon la forme (13), on calcul le débit d'eau :

$$Q_{mH_2O} = y_{H_2O} \cdot Q_{GM} \dots \dots \dots (13)$$

$Q_{mH_2O}$ : Débit d'eau, *kg/h*

$$Q_{mH_2O} = 0,000565.224554 = 126,873 \text{ kg/h}$$

Une adsorption dure 12 heures, donc la masse d'eau à éliminer est :

$$m_{H_2O} = y_{H_2O} \cdot Q_{mH_2O} \dots \dots \dots (14)$$

$m_{H_2O}$ : Masse d'eau à éliminer, *kg*

$$m_{H_2O} = 12.126,873 = 1522 \text{ kg}$$

**c) Détermination de la masse de tamis moléculaire nécessaire :**

Cette masse est calculée à partir de la capacité d'absorption du tamis moléculaire et de la qualité d'eau à éliminer :

$$m_{TM} = \frac{m_{H_2O}}{X} \dots \dots \dots (15)$$

$m_{TM}$ : masse de tamis moléculaire, *kg*.

$$m_{TM} = \frac{1522}{0,109} = 13963,303 \text{ kg}$$

**d) Calcul de volume de tamis moléculaire :**

Le volume du tamis est calculé par le rapport :

$$V_{TM} = \frac{m_{TM}}{\rho_{TM}} \dots \dots \dots (16)$$

$V_{TM}$ : Volume de tamis moléculaire,  $m^3$

$$V_{TM} = \frac{13963,303}{641} = 21,783 m^3$$

D'où la hauteur de la zone d'équilibre est calculée par l'équation 17

$$H_s = \frac{V_{TM}}{A_0} \dots \dots \dots (17)$$

$$H_s = \frac{21,783}{9,457} = 2,303 m$$

Avec :

$A_0$  : Section du lit,  $m^2$

$$A_0 = \pi . R^2 = \pi . 1,735^2 = 9,457 m^2$$

**III.8.2) Calcul de la perte de la hauteur du lit :**

Connaissans la vitesse d'écoulement sue une section vide, on peut calculer la perte de la hauteur selon la relation (18) :

$$LBH = 1,25 + 0,0125 . V_g \dots \dots \dots (18)$$

$$LBH = 1,25 + 0,0125 . 11.414 = 1,392 m = 3.281 ft$$

D'après la relation (12), on calcule la hauteur totale :

$$L_T = 2,303 + 1,392 = 3,695 \text{ m} = 12.123 \text{ ft}$$

### III.9) Calcul de la perte de charge :

La perte de charge est surtout le résultat de la friction à l'intérieur du déshydrateur. Lorsque le gaz s'écoule à travers un lit d'adsorbant, il remplit les espaces vides et la perte de charge,

Une forme modifiée de la relation d'Ergun est suggéré par UOP pour utilisation avec des lits de tamis moléculaires [65].

$$\frac{\Delta p}{L} = (f_t \cdot C_t \cdot G^2 / \rho_G \cdot D_{p_0}) \cdot 10^{-10} \dots \dots \dots (19)$$

$\Delta p$  : Perte de charge, psi

$D_{p_0}$  : Diamètre effectif, ft

$f_t$ : Facteur de frottement

$G$  : vitesse massique du gaz,  $G = 2900,24 \text{ lb /h. ft}^2$

$C_t$ : Coefficient de perte de charge,  $ft. (hr^2) (in^2)'$

$\rho_G$  : Masse volumique du gaz,  $\rho_G = 3,19 \text{ lb/ft}^3$

$\frac{\Delta p}{L}$ : Perte de charge par unité de longueur du lit,  $psi/ft$

**III.9.1) Calcul le diamètre effectif :**

$D_{p_0}$  Est le diamètre effectif des grains cylindriques et est donné par l'équation :

$$D_{p_0} = \frac{D_p}{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{D_p}{L}\right)\right]} \dots \dots \dots (20)$$

$D_p$ : Diamètre moyen des grains :  $D_p = 0,0105 \text{ ft}$

$L$  : Longueur moyenne des grains :  $L = 0,016 \text{ ft}$

Donc : 
$$D_{p_0} = \frac{0,0105}{\left[\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{0,0105}{0,016}\right)\right]} = 0,0118 \text{ ft}$$

**III.9.2) Calcule facteur du frottement  $f_t$ :**

D'après la figure 26 (voir l'annexe)

$$\mu = 0,02. cp = 0,048 \text{ lb/ft. hr}$$

$$G = 2900,24 \text{ lb /h. ft}^2$$

$$(D_{p_0} \cdot G / \mu) = 713 \rightarrow f_t = 7,45$$

$$\varepsilon = 0,37 (\text{figure 30, annexe}) \rightarrow \frac{G_t}{10^{10}} = 3,6 \text{ ft. (hr}^2) (\text{in}^2)'$$

$\varepsilon$  : Fraction de vide extérieur du tamis

$$\frac{\Delta p}{L} = \left( 7,45.3,6. \frac{2900,24^2}{3,19.0,0118} \right) \cdot 10^{-10} = 0,6 \text{ psi/ft}$$

$$\Delta p = 0.6.9.21 = 5,526 \text{ psi} = 0.345 \text{ bar}$$

**III.10) Tableau récapitulatif des résultats obtenus dimensionnement de sécheur a 17 °C:**

Les résultats que nous avons obtenus sont donnés sur le tableau suivant :

Tableau 20: Tableau récapitulatif des résultats obtenus

Les grandeurs	Les valeurs
Coefficient de compressibilité, $Z$	0,92
Masse volumique du gaz nature, $\rho_G(Kg/m^3)$	34,564
Viscosité du gaz naturel, $\mu$ (cp)	0,011
vitesse massique admise, $G$ (kg /h. m <sup>2</sup> )	88658,603 kg /h. m <sup>2</sup>
Vitesse d'écoulement, $V_g$ (m/min)	11.414
Diamètre du lit, $D(m)$	3,470
Masse d'eau à éliminer, $m_{H_2O}(kg)$	1522
Masse d'adsorbant, $m_{TM} (Kg)$	13963,303
Volume du tamis moléculaire, $V_{TM} (m^3)$	21,783
Hauteur de la zone d'équilibre, $H_S$ (m)	2,303
Perte de la hauteur du lit, $LBH$ (m)	1,392
Hauteur totale du lit, $L_T$ (m)	3,695
Perte de pression, $\Delta P$ (bar)	0.345

### III.10.1) Interprétation :

D'après les résultats obtenus, on remarque qu'après l'abaissement de température, la masse d'adsorbant nécessaire pour éliminer la quantité d'eau présente dans le gaz alimentant le sécheur est **13963,303 kg**, par contre l'adsorbant réellement utilisée à l'unité GL1/Z est **21 600 kg**, Par conséquent, réduction importante de coût de production.

### Conclusion :

D'après notre étude concernant l'abaissement de température a l'entrée du séparateur, la perte de pression des sécheurs ne peut pas augmenter quel que soit la quantité de MEA entraînée par le gaz (tableau 17) ou la quantité d'eau dans le gaz si on respecte la température proposée 17°C.

Les conséquences positives d'abaissement de température sur la section :

- Elimination de MEA.
- Abaissement de la quantité d'eau a éliminé par les sécheurs, donc abaissement la quantité de tamis moléculaire.
- Minimiser l'énergie.
- Préservation du tamis moléculaire et augmentation de sa durée de vie.
- Respecter la spécification de vente du gaz naturel.

### Recommandation :

En plus des résultats obtenus concernant l'abaissement de la température et le dimensionnement des sécheurs, dans le but de minimiser les causes reliées à l'augmentation de la perte de pression au complexe GNL1/Z, nous recommandons de :

- ✍ Abaisser la température d'alimentation du séparateur pour éviter le colmatage et la saturation avant 12 h d'adsorption du tamis moléculaire, et la réduction de la durée de vie du tamis moléculaire.

- ⚡ Respecter l'intervalle de température au niveau de l'échangeur X04-E-05.21, afin d'éviter une mauvaise séparation d'eau ou la formation des hydrates.
- ⚡ Changer les sécheurs de l'unité par d'autres sécheurs dimensionnés par notre étude, dans le but de réduire le coût de production.
- ⚡ Respecter les cycles d'adsorption-régénération.

# Bibliographie

- [1] Saeid Mokhatab, William A. Poe, James G. Speight, handbook of natural gas transmission and processing, (2006).
- [2] James G. Speight, Ph.D, D.Sc, natural gas a basic handbook, university of Trinidad and Tobago, page 8, part I. (2007).
- [3] James G. Speight, Ph.D. D.Sc, synthetic fuels handbook, (2008).
- [4] Chemistry of Petrochemical Processes.
- [5] Dr. A.H Younger, P .Eng, natural gas processing principles and technology, part 1, (2004).
- [6] Dr. Boyun Guo and Dr. Ali Ghalambor, natural gas engineering handbook, (2005).
- [7] Arthur J. Kidnay, William R. Parrish, natural gas processing, page 2, (2006).
- [8] Ayhan Demirbas, methane gas hydrate, (2010).
- [9] Arthur J. Kidnay William R. Parrish, fundamentals of natural gas processing, (2006).
- [10]John Clifford, Hydrocarbon process safety, (2006).
- [11]Hassan E. Alfadala,G. V. Rex Reklaitis,M, proceedings of the 1st annual gas processing symposium, (2009).
- [12] James Carrick White,William Wagner,Carole N. Beal,Ce, global climate change linkages, (1989).
- [13] J. G. Speight, the chemistry and technology of petroleum, (1999).

- [14] Norman J. Hyne, nontechnical guide to petroleum geology, exploration, drilling, and production, (2001).
- [15] Herman Poole, Herman Poole, the calorific power of fuels, (2009).
- [16] Herbert Newby McCoy, introduction to general chemistry, (2007).
- [17] Frank Kreith, George Tchobanoglous, handbook of solid waste management, (2002).
- [18] Par Rebecca L. Busby, institute of gas technology, natural gas in nontechnical language, (1999).
- [19] J. G. Speight, Baki Özüm, petroleum refining processes, volume 85, (2002).
- [20] Vivek Chandra, fundamentals of natural gas: an international perspective, (2006).
- [21] Emil Raymond Riegel, James Albert Kent, Riegel's handbook of industrial chemistry, (2003).
- [22] William L. Leffler, Petroleum Refining in Nontechnical Language, (2008).
- [23] Lesley E. Smart Elaine, A. Moore, solid state chemistry, (2005).
- [24] Michael Mortimer, Peter Taylor, chemical kinetics and mechanism, (2002)
- [25] David W. Hendricks, water treatment unit processes: physical and chemical, (2006).
- [26] François Gaudin, socioterminologie: une approche sociolinguistique de la terminologie, (2003)
- [27] Uri Tsoler, Handbook of detergents, volume 121, 2009
- [28] Jan-Erik Otterstedt, Dale A. Brandreth, small particles technology, (2005).
- [29] Sivasankar, engineering chemistry, 2008
- [30] Marco Antonio Chaer Nascimento, theoretical aspects of heterogeneous catalysis, 2001
- [31] Arthur W. Chester I Eric G. Derouane, zeolite characterization and catalysis, 2009).
- [32] Michel Guisnet, Fernando Ramôa Ribeiro, les zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse, (2006)

- [33] **Ralph T. Yang, adsorbents: fundamentals and applications, (2003).**
- [34] **Milan J. Schwuger, detergents in the environment, 1997**
- [35] **Claude K. W. Friedli, chimie générale pour ingénieur, (2002)**
- [36] **Nicholas D. Spencer, John H. Moore, encyclopedia of chemical physics and physical chemistry, Volume 3, 2001.**
- [37] **Rosemarie Szostak, molecular sieves: principles of synthesis and identification, 1997**
- [38] **Kenneth D. M. Harris, Peter P. Edwards, Turning points in solid-state, materials and surface state, 2008.**
- [39] **Harald Rotzsche, stationary phases in gas chromatography, 1991.**
- [40] **Duward F. Shriver, Peter William Atkins, inorganic chemistry, 1994.**
- [41] **Gesellschaft Deutscher Chemiker, chemistry: a european journal, 2005.**
- [42] **Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta, handbook of zeolite science and technology, 2003.**
- [43] **Rolando M. a. Roque-Malherbe, physical chemistry of materials, 2009.**
- [44] **Joseph V. Smith, colloquium on geology, mineralogy, and human welfare, 1999.**
- [45] **P. Misaelides, F. Macásek, T. J. Pinnavaia, C. Colella, natural microporous materials in environmental technology, 1999.**
- [46] **Subhash Bhatia, Zeolite catalysis: principles and applications, 1990.**
- [47] **Christophe Roux-Dufort, la gestion de crise, chapitre 4, 1999.**
- [48] **N e a, Protection radiologique méthodes d'évaluation des conséquences économiques, 2000.**
- [49] **Jeanne Mager Stellman, encyclopédie de sécurité et de santé au travail, volume 2, 2000.**
- [50] **David W. Hendricks, water treatment unit processes: physical and chemical, 2006.**
- [51] **Jens Weitkamp, Lothar Puppe, catalysis and zeolites: fundamentals and applications, 1999.**
- [52] **R. T. Yang, gas separation by adsorption processes, 1997.**

- [53] James H. Clark, Christopher N. Rhodes, clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents, chapitre 2, 2000.
- [54] Egon Wiberg, Nils Wiberg, Arnold Frederick Holleman, inorganic chemistry, 2001.
- [55] Gwen Pilling, Salters higher chemistry, 1999.
- [56] George Burton, chemical storylines, 2000.
- [57] Marshall Cavendish corporation, how it works: science and technology, volume 1, 2003.
- [58] Kevin M. Smith, Karl M. Kadish, Roger Guilard, the porphyrin handbook, 2003.
- [59] Lian-Ming SUN et Francis MEUNIER, techniques de l'ingénieur, adsorption, 2006.
- [60] Ralph T. Yang, adsorbents: fundamentals and applications, (2003).
- [61] Mohan Kelkar, natural gas production engineering, 2008.
- [62] Chi U. Ikkoku, Natural gas production engineering, 2008.
- [63] Handbook of natural gas transmission and processing, 2007.
- [64] Oilfield Processing of Petroleum: Natural gas Par Francis S. Manning, Richard E. Thompson (Ph.D.), 2008.
- [65] Gas purification, fifth edition, 2007.

## Nomenclature :

$y_i$  : Fraction molaire du constituant  $i$  de gaz

$Q_{GV}$ : Débit volumique de gaz associé,  $N.m^3/h$

$Q_{GM}$ : Débit massique de gaz associé,  $Kg/h$

$P$  : Pression de service,  $bar$

$T$  : Température de service,  $^{\circ}k$

$T_{hydrate}$ : Température de formation des hydrates, ( $^{\circ}k$ )

$T_{1000\text{ ppm}}$  : Température conduisant un teneur de 1000 ppm en eau dans le gaz séparé, ( $^{\circ}k$ )

$T_{optimale}$  : Température optimale proposée, ( $^{\circ}k$ )

$T_c$  : Température critique du mélange de gaz naturel, ( $^{\circ}k$ )

$p_c$  : Pression critique du mélange de gaz naturel, (psia)

$T$ : Température de service, ( $^{\circ}k$ )

$p$  : Pression de service, (psia)

$T_r$  : Température réduite du mélange ( $^{\circ}k$ ).

$p_r$  : Pression réduite du mélange (psia).

$Z$  : Facteur de compressibilité.

$\mu_1$ : viscosité du gaz à basse pression,  $cp$

$\mu$ : viscosité du gaz à haute pression,  $cp$

$M_G$  : Masse moléculaire du gaz, *g/mole*

$V_g$ : vitesse superficielle admise du gaz, *m/s*

$D$ : Diamètre du lit, *m*

$X_{s0}$  : Capacité d'adsorption de tamis neuf, lb H<sub>2</sub>O/100lb de tamis.

$X_1$  : Capacité d'adsorption de tamis de la quantité résiduelle, lb H<sub>2</sub>O/100lb de tamis.

$X_s^{neuf}$  : Capacité d'adsorption de tamis neuf sans tenir compte de la quantité résiduelle, lb H<sub>2</sub>O/100lb de tamis

$X_s$  : Capacité d'adsorption de tamis à la saturation totale du lit, lb H<sub>2</sub>O/100lb.

$X$  : Capacité d'adsorption de tamis moléculaire après 1100 cycles d'utilisation, lb H<sub>2</sub>O/100lb

$L_T$ : Hauteur totale du lit du tamis moléculaire, (*m*).

$H_s$  : Hauteur de la zone d'équilibre, (*m*).

$LBH$  : La perte de la hauteur du lit (lost bed height), (*m*).

$Q_{mH_2O}$ : Débit d'eau, *kg/h*.

$m_{H_2O}$ : Masse d'eau à éliminer, *kg*.

$m_{TM}$ : masse de tamis moléculaire, *kg*.

$V_{TM}$ : Volume de tamis moléculaire, *m<sup>3</sup>*

$A_0$  : Section du lit, *m<sup>2</sup>*

$\Delta p$  : Perte de charge, bar

$D_{p_0}$  : Diamètre effectif des grains cylindriques, *m*

$f_t$ : Facteur de frottement

$G$  : vitesse massique du gaz, *kg /h. m<sup>2</sup>*

$C_t$ : Coefficient de perte de charge,  $ft. (hr^2) (in^2)'$

$\rho_G$ : Masse volumique du gaz,  $Kg/m^3$

$\frac{\Delta p}{L_T}$ : Perte de charge par unité de longueur du lit,  $bar/m$

$L$ : Longueur moyenne des grains,  $m$ .

$\varepsilon$ : Fraction de vide extérieur du tamis

MEA : Mono Ethanol Amine

# **Annexe**

# Annexe

Figure 25 : Teneur en eau du gaz naturel

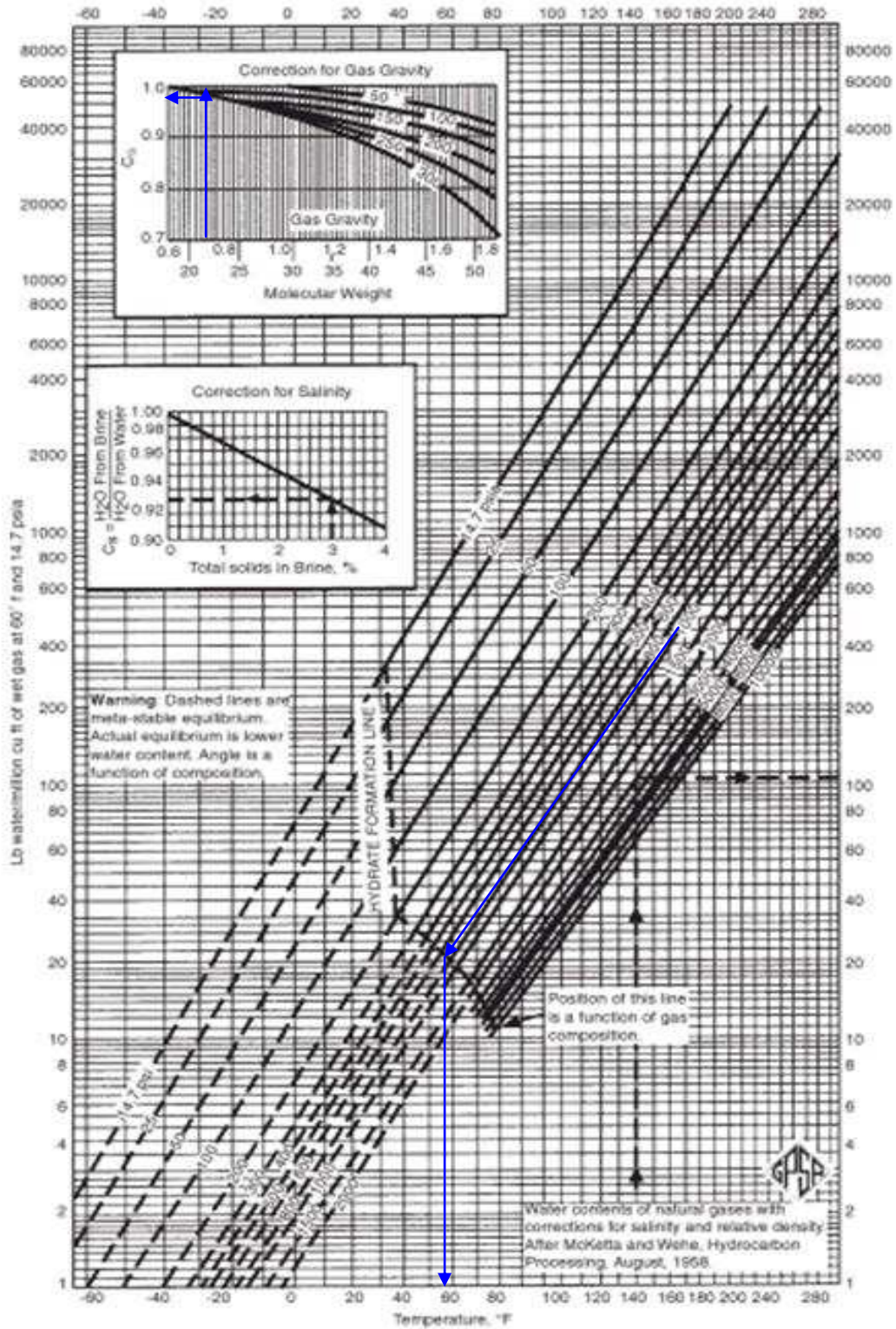


Figure 26 : Facteurs de compressibilités des gaz naturels

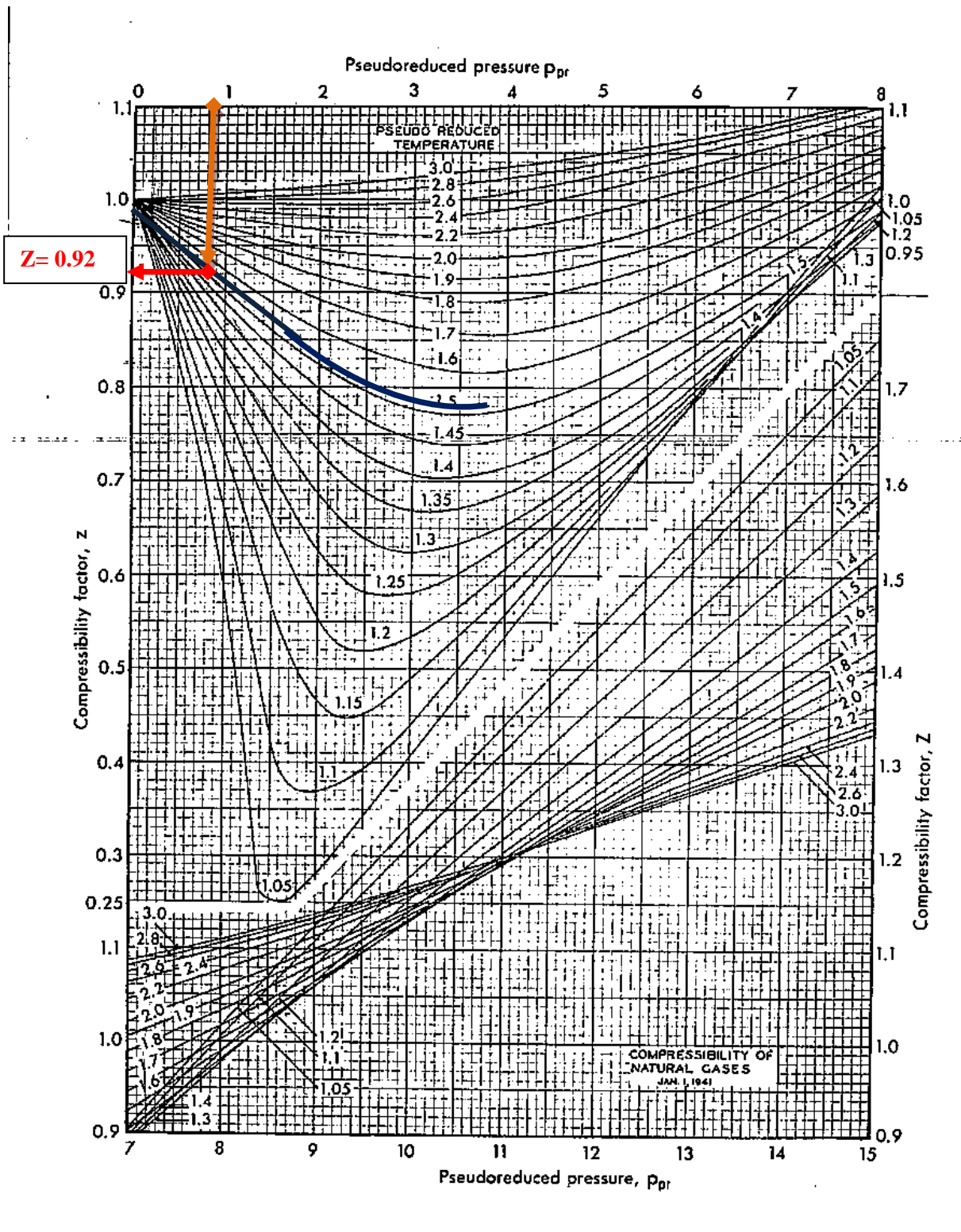


Figure 27: Viscosité des gaz hydrocarbures à 1 atm ( Carr et al)

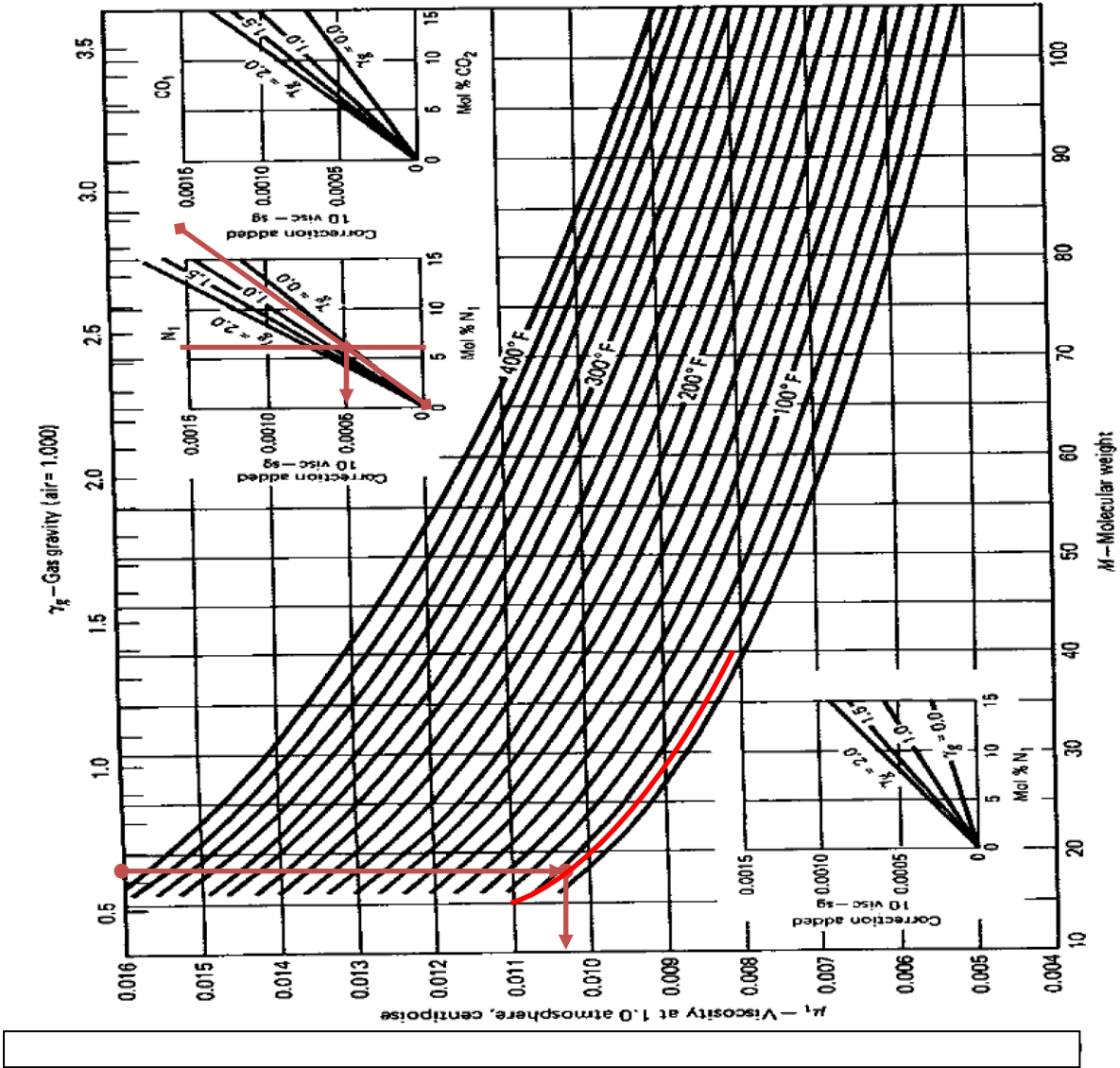


Figure 28: Rapport de viscosité en fonction de température réduite

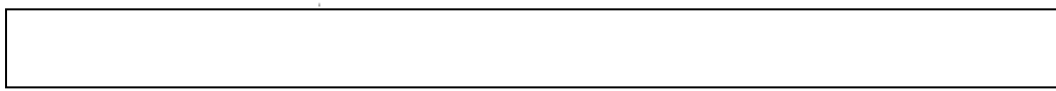
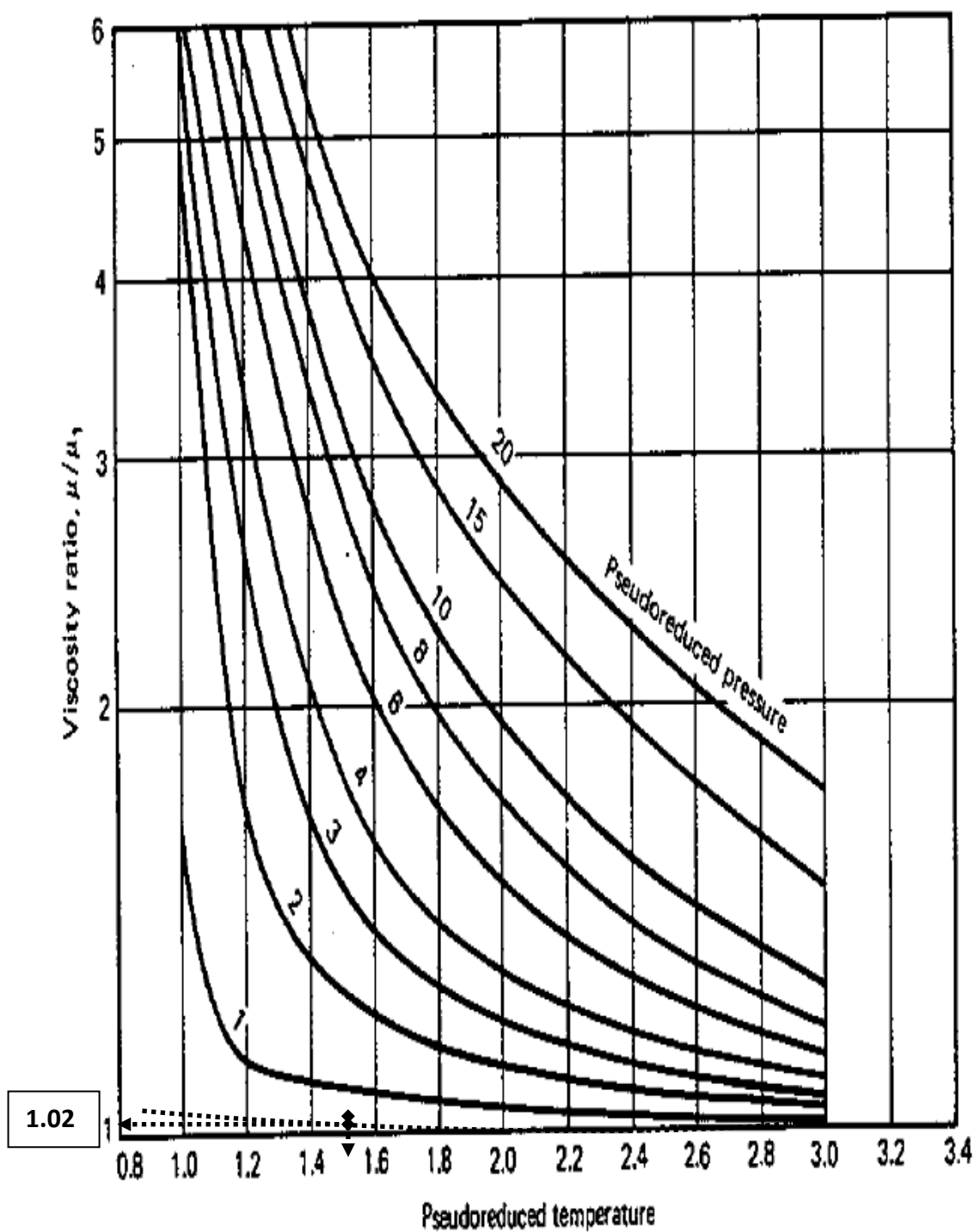


Figure 29 : Corrélation pour estimation le facteur de frottement et facteur de frottement

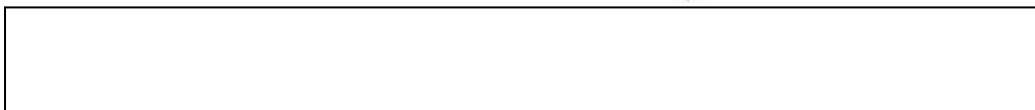
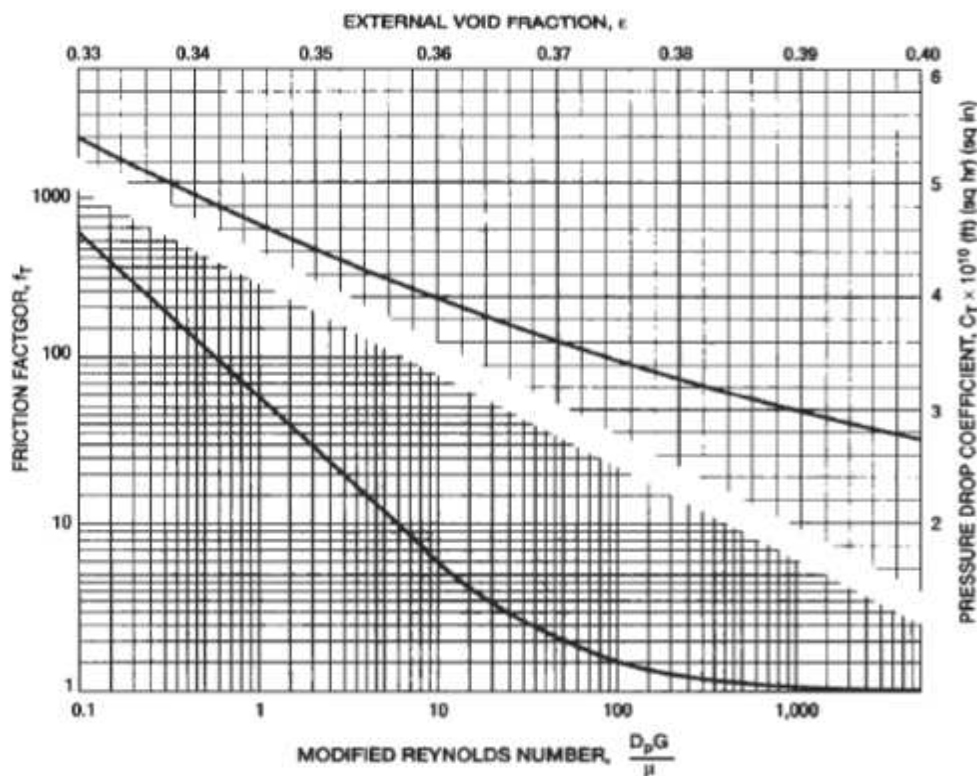


Figure 30 : Propriétés de tamis pour calculer la perte de pression

**Table 12-11  
Desiccant Properties for Pressure Drop Calculation**

Desiccant	Particle form	Mesh size	Bulk density, lb/ft <sup>3</sup>	Effective diameter D <sub>p</sub> , ft	External void fraction, ε
Silica Gel	Granules	3 × 8	45	0.0127	0.35
	"	6 × 16	45	0.0062	0.35
	Spheres	4 × 8	50	0.0130	0.36
Alumina	Granules	4 × 8	52	0.0130	0.25
	"	8 × 14	52	0.0058	0.25
	"	14 × 28	54	0.0027	0.25
	Spheres	¼ in.	52	0.0208	0.30
	"	½ in.	54	0.0104	0.30
Molecular Sieves	Granules	14 × 28	30	0.0027	0.25
	Pellets	¼ in.	45	0.0122	0.37
	"	⅜ in.	45	0.0061	0.37
	Spheres	4 × 8	45	0.0109	0.37
	"	8 × 12	45	0.0067	0.37