



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../IP/2022

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES DE MASTER ACADÉMIQUE

Filière : Industries pétrochimiques

Option : Génie pétrochimique

Thème

**Contribution à l'étude de l'élimination de dioxyde de
carbone du gaz naturel Algérien par PVC membranaire**

Présenté par :

- BENHALLOU Wassila**
- BAHA Imene**

Soutenue le 14/07/2022 à 08h30 devant le jury composé de :

| | | | |
|-------------|------------------------------|-----|--------------------------|
| Président: | ABDELLI Safia Islam | MCA | Université de Mostaganem |
| Examineur: | BENZEKRI BENALLOU Mokhtar | MCA | Université de Mostaganem |
| Rapporteur: | HAMMOU Abdel Illah | MCB | Université de Mostaganem |

Remerciements

Tout d'abord, on remercie Dieu le tout puissant de nous avoir accordé le courage et la force pour réaliser ce travail.

On remercie notre encadreur Dr HAMMOU Abdel Illah pour sa disponibilité, son encadrement ainsi que ses conseils et ses orientations.

Nous adressons nos remerciements à l'ensemble des ingénieurs et les techniciens de la GL2/Z d'Arzew, ainsi qu'au doctorant et employé de la SONATRACH « MALOUFI Mohammed Seif El Islem » qui nous a aidé à la réalisation de notre mémoire.

Notre gratitude va également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Un grand merci pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

BENHALLOU Wassila

BAHA Imene

Dédicaces

En premier lieu, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents, qui m'ont accompagné durant les moments les plus rudes de ce long parcours de mon éducation. Votre amour, votre patience, votre encouragement et vos prières ont été pour moi le gage de la réussite.

A mes chères sœurs et leurs maries.

A mes neveux et mes nièces.

A Mon binôme BAHA Imene.

A tous mes amis et tous ceux qui m'aiment.

A toute ma promotion de master en génie chimique.

Enfin, à tous ceux qui ne sont pas entre ces lignes mais c'est sûr dans mon esprit.

BENHALLOU Wassila

Dédicaces

En premier lieu je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

A ma mère et à mon père, qui m'ont comblée de leur soutien et m'ont voué un amour inconditionnel. Vous êtes pour moi un exemple de courage et de sacrifice continu, que cet humble travail témoigne mon affection, mon éternel attachement et qu'il appelle sur moi votre continuelle bénédiction.

A Mon frère et mes sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Je le dédie aussi à mon binôme « BENHALLOU Wassila ».

Et à tous mes ami(e)s d'étude de 2ème année génie chimique.

Enfin je le dédie à toute ma famille et tous mes enseignants de la spécialité génie chimique et à tous qui me connaissent dans la faculté des sciences et de la technologie.

Baha Imene

Résumé

Une étude de simulation a été réalisée sur la membrane tubulaire à partir du gaz naturel algérien pour l'élimination des molécules de dioxyde de carbone CO₂.

Un lit composé de particule membranaire microporeuse dense de PVC a été utilisé. Pour cela, un simulateur d'étude "HYSIS" pour calculer la sélectivité dans chaque temps et dans chaque concentration. Un temps de contact de 119,56 min, sur la PVC membranaire. On obtient une capacité d'adsorption de 2653,8 mg.g⁻¹. Sa pression transmembranaire de 2,76 bars a été évaluée.

En outre, la sélectivité, la pression maximale, la concentration maximale du gaz naturel et les modèles d'adsorption ont été calculés.

Mots clés : Simulation, la décarbonatation, le gaz naturel algérien, adsorption, PVC

Abstract

A simulation study has been carried out on the use of tubular membrane for the capture of CO₂ from Algerian liquefied natural gas. A bed composed of dense microporous membrane particles of PVC was considered. Simulator Hysis membrane was employed. A clogging time of 119.56 min for PVC membrane with an adsorption capacity of 2653.8 mg.g⁻¹ for PVC membrane. With transmembrane pressures of 2.76 bar have been calculated. Furthermore, the selectivity, the maximal gas pressure, the maximal natural gas concentration and the adsorption models were considered. Particular focus was put on the permeability between the membrane skin and the natural gas.

Key Words:Simulation, decarbonation, Algerian natural gas, adsorption, PVC.

المخلص

تم إجراء دراسة محاكاة على الغشاء الأنثوبي للغاز الطبيعي الجزائري لإزالة جزيئات ثاني أكسيد الكربون CO₂ تم استخدام سرير مكون من جسيمات غشاء بولي كلوريد الفينيل كثيفة المسام، لهذا الغرض، تم الإستعانة بجهاز محاكاة دراسة "HYSIS" لحساب الانتقائية في كل مرة وفي كل تركيز، زمن تلامس 119.56 دقيقة على غشاء PVC، تم الحصول على قدرة امتصاص 2653.8 مجم / جرام. تم تقييم ضغط الغشاء الخاص بها البالغ 2.76 بار.

بالإضافة إلى ذلك، تم حساب الانتقائية، وضغط الذروة، وتركيز الذروة للغاز الطبيعي وأنماط الإدمصاص

الكلمات المفتاحية: المحاكاة، إزالة الكربون، الغاز الطبيعي الجزائري، الامتزاز، PVC.

Table des matières

Remerciement

Dédicaces

Résumé

Liste des figures & liste des tableaux

Nomenclatures

Introduction générale 1

Problématique 3

Chapitre 01

I.1. Description du complexe GNL2Z 4

I.2. Historique du Complexe 5

I.3. Situation géographique 5

I.4. Organigramme générale du complexe GNL2Z 6

I.5. Formation des gisements du gaz naturel 6

I.6. Composition du gaz naturel 7

I.7. Les types de gaz naturel 7

I.8. Le traitement du gaz naturel 7

I.9. Fonction de l'usine GL2/Z 9

I.10. Description générale 9

I.10.1. Zone Utilités 10

I.10.2. Description d'un train de procédé 11

I.10.2.1. Section traitement de gaz 11

I.10.2.2. Section séparation 12

I.10.2.3. Section liquéfaction 12

I.10.2.4. Section compression 13

I.10.2.5. Section fractionnement 14

I.10.3. La zone terminale 14

Chapitre 02

II.1. Introduction 15

II.2. Le dioxyde de carbone 15

II.3. Méthodes utilisées pour la décarbonatation du gaz naturel 15

II. 4. 1. Décarbonatation du gaz naturel par adsorption 16

| | |
|--|----|
| II. 4. 2. Décarbonatation du gaz naturel par absorption..... | 16 |
| II.4.2.1. Rappel théorique sur l'absorption | 16 |
| II.4.2.2. Les familles des amines | 17 |
| II. 4. 3. Décarbonatation du gaz naturel par membrane | 18 |
| II.4.4. Mode de fonctionnement des systèmes membranaires | 18 |
| II.5. Critères de choix du procédé | 20 |
| II.6. La définition de PVC | 20 |
| II.6.1. Propriétés physico-chimiques..... | 20 |
| II.6.2. Formule Moléculaire | 21 |
| II.6.3. Caractéristiques et avantages..... | 21 |
| II.6.4. Usage et formes commerciales..... | 21 |
| II.6.5. Hygiène et sécurité | 22 |

Chapitre 03

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction..... | 23 |
| III.2. Principes opératoires..... | 23 |
| III.2.1. Alimentation en gaz naturel et décarbonatation | 23 |
| III.2.2. Régénérateur de MEA..... | 25 |
| III.2.3. Rebouilleur du régénérateur | 26 |
| III.2.4. Filtration de MEA pauvre et riche..... | 26 |
| III.2.4.1. Filtration de MEA pauvre..... | 26 |
| III.2.4.2. Filtration de MEA riche | 26 |
| III.2.5. Vaporisateur de MEA | 26 |
| III.2.6. Système de stockage et puisard de MEA | 27 |

Chapitre 04

| | |
|---|----|
| IV.1. Introduction..... | 30 |
| IV.2. Présentation du logiciel de simulation Hysys..... | 30 |
| IV.3. Définition du Hysys | 30 |
| IV.4. Le choix du modèle thermodynamique..... | 31 |
| IV.5. Simulation du procédé de décarbonatation..... | 31 |
| IV.6. Cinétique chimique..... | 32 |
| IV.7. Modèle d'éloviche..... | 33 |
| IV.8. Pression transmembranaire..... | 34 |

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| IV.9.Modèle Henry..... | 35 |
| IV.10 Modèle de Langmuire..... | 37 |
| Conclusion générale..... | 42 |
| Références Bibliographiques | |

Liste des figures

| | |
|---|-----------|
| Figure I.01 : Schéma général du complexe GL2/Z | 9 |
| Figure I.02 : Zone Utilité GNL2Z | 10 |
| Figure I.03 : Section de compression | 13 |
| Figure I.04 : Zone de stockage et de chargement de GNL | 14 |
| Figure II.1 : Molécule du dioxyde de carbone..... | 15 |
| Figure II.2 : Différentes méthodes pour la capture du dioxyde de carbone | 16 |
| Figure II.3 : Séparation par membrane. Schéma de principe | 18 |
| Figure II.4 : Filtration frontale & filtration tangentielle..... | 20 |
| Figure II.5 : Le poly chlorure de vinyle..... | 21 |
| Figure.III.01 : Schéma explicative de l'absorbeur..... | 24 |
| Figure.III.02 : Schéma de section de décarbonatation (train 100)..... | 29 |
| Figure.IV.01 : Création de la configuration du procédé de décarbonatation..... | 34 |
| Figure IV.2 : Quantité de matière pour chaque temps (qt) en fonction de ln (t) | 33 |
| Figure IV.3 : Courbe de temps de contact en fonction de la sélectivité (%) | 33 |
| Figure IV.4 : La quantité de matière transformé par membrane en fonction de la concentration du filtre..... | 34 |
| Figure IV.5 : Pression d'alimentation en fonction de quantité de matière transformé par membrane | 35 |
| Figure IV.6 : Le taux du flux ($m^3/m^2.h$) en fonction de la pression (bar) | 36 |
| Figure IV.7 : Courbe de variation de ln Kd en fonction de $1000/T$ | 37 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----------|
| Tableau 1 : Les départements du complexe GNL2Z..... | 6 |
| Tableau 2 : Composition du Gaz Naturel de Hassi R'Mel | 8 |
| Tableau 3 : Composition du Gaz d'alimentation..... | 33 |
| Tableau 4 : Paramètres opératoires..... | 33 |

Nomenclature :

CO₂ : Le dioxyde de carbone

P : Pression [bar]

T : Température [°C]

V : Volume [m³]

Qt : Quantité de matière avec chaque temps

Qe : Quantité de matière de transforme par membranaire

Ce : Concentration de filtre

Ci : Concentration initial

Pvc : Le polychlorure de vinyle,

Ptm : Pression transmembranaire

P₀ : Pression perméat

P : Pression Alimentation

J : Le flux

Abréviation :

G.N. : Gaz Naturel

G.N.T. : Gaz naturel traité

M.E.A. : Monoéthanolamine

GN-P : gaz naturel pauvre en CO₂.

MEA-P : monoéthanolamine pauvre.

MEA-R : monoéthanolamine riche.

CH₄ : Méthane

C₂H₆ : Ethane

C₃H₈ : Propane

i-C₄H₁₀ : I-Butane

n-C₄H₁₀ : n-Butane

i-C₅H₁₂ : I-pentane

n-C₅H₁₂ : n-Pentane

C₆H₁₄ : Hexane

C₇H₁₆ : Heptane

C₈H₁₈ : Octane.

.

Introduction Générale

Introduction Générale

Le gaz naturel occupe la troisième place dans le classement des sources d'énergie les plus utilisées dans le monde après le pétrole et le charbon. Son importance réside dans le fait qu'il présente moins d'impacts environnementaux par rapport aux autres sources d'énergie.

Néanmoins, le gaz naturel dans la nature est impur et se trouve contaminé d'où l'intérêt de son traitement.

Le traitement du gaz naturel représente donc un enjeu technique et économique important. En fonction du gisement, le gaz naturel peut contenir des quantités très variables des gaz acides (CO_2 , H_2S) ainsi que d'autres contaminants comme l'eau. L'objectif principal des différents procédés du traitement du gaz naturel sera donc d'éliminer ces impuretés.

La liquéfaction du gaz naturel est un impératif lié au transport du gaz naturel. Cette liquéfaction peut s'effectuer qu'à la suite d'un certain nombre de traitements préliminaires destinés à purifier le gaz naturel de composants qui peuvent être source de graves problèmes dans le train de liquéfaction, tels que le dioxyde de carbone, l'eau, le mercure.

La présence du gaz carbonique (CO_2) dans le gaz naturel provoque la corrosion des équipements et des tuyauteries ainsi que le givrage (solidification) suite à la formation de cristaux de dioxyde de carbone (CO_2) dans les zones de liquéfaction du gaz naturel fonctionnant à des températures très basses. Le CO_2 a l'inconvénient de diluer le gaz naturel, réduisant ainsi sa valeur énergétique tout en augmentant le coût de transport.

L'opération d'élimination du CO_2 est : **la Décarbonatation.**

Le gaz naturel entrant dans chaque train doit être traité avant d'être liquéfié. Les composants du gaz naturel tels que le gaz carbonique la vapeur d'eau et les hydrocarbures lourds tendraient à se condenser dans l'extrémité froide du train de liquéfaction, puis à se solidifier à des températures supérieures à celle de la liquéfaction du gaz naturel, provoquant l'obstruction des tuyauteries et des équipements froids.

Le traitement du gaz regroupe les sections Décarbonatation et Déshydratation dans lesquelles le gaz naturel d'alimentation est débarrassé du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, avant d'entrer dans la section séparation où les hydrocarbures lourds sont éliminés.

Dans ce contexte, le but de ce travail est de localiser le problème de passage de CO_2 à travers la section de décarbonatation de l'ensemble des trains de production du complexe GL2Z.

Cette mémoire est structurée en quatre chapitres :

- ✚ Le premier chapitre traite des généralités sur le gaz naturel et une description du procédé de gaz naturel liquéfié au niveau du complexe GL2/Z.
- ✚ Le deuxième chapitre décrit la description de la section de décarbonatation et les problèmes rencontrés dans cette unité.
- ✚ Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la section de décarbonatation et expliquer La procède par membrane.
- ✚ Le quatrième chapitre les calcule et les résultats avec le simulateur HYSIS.
- ✚ Nous terminons cette mémoire par une conclusion générale de nos résultats obtenus.

Problématique :

Le complexe GL2/Z connaît parfois des phases à marche réduite de production de 70% (minimum technique) par train, pour réduire la teneur en CO₂, suite à des problèmes rencontrés dans les sections des unités de traitement et de liquéfaction du gaz naturel tel que la formation de givre au niveau des sections cryogéniques (extrémité froide des échangeurs principaux, filtres des pompes GNL).

La section décarbonatation durant ces dernières années a rencontré plusieurs problèmes, on cite parmi eux :

- Passage de CO₂ à la tête d'absorbeur ;
- L'engorgement fréquent des colonnes d'absorption et de régénération ;
- La mauvaise régénération de la solution MEA ;
- La contamination et la dégradation de la solution MEA ;
- Et la corrosion au niveau du circuit MEA ;

Par conséquent, nous proposons d'éliminer la quantité de CO₂ du gaz naturel algérien par le procédé membranaire pour réduire les problèmes (corrosion et corrosion) dans les gaz des installations, des réservoirs de stockage, des champs et des échangeurs de chaleur.

Chapitre I

**Présentation du complexe GNL2/Z et procédé
de la liquéfaction du gaz naturel Algérien**

Introduction

L'Algérie est située comme étant un pays très important dans l'exportation des hydrocarbures, dont le gaz naturel liquéfié représente la plus grande partie, elle joue un rôle actif dans le développement du commerce international du gaz présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse. Dispose de nombreuses qualités : abondance relative, souplesse d'utilisation, qualité écologique, prix compétitif. 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, 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 (CH₄). Il est donc composé majoritairement d'hydrogène et le carbone, d'où son nom d'hydrocarbure.

Le gaz naturel est exploité pour la production de chaleur et d'électricité, ainsi que dans le cadre de processus industriels. Son usage s'est accru dans le contexte de prise de conscience environnementale de ces dernières décennies [1].

En effet, l'Algérie, pays membre de l'O.P.E.P à des premières années de l'indépendance, placer ses ressources pétrolière et gazière au service du développement de son économie, ces réserves importantes Trois milles milliards de m³, met l'Algérie en quatrième place mondialement avec un taux de 4% prouver au temps actuel.

I.1. Description du complexe GNL2Z :

Le complexe industriel de GNL dénommé GL2/Z est parmi les plus importantes réalisations industrielles de la chaîne de transformation des hydrocarbures, exploités par la SONATRACH en Algérie.

L'industrie de production de GNL est composée de trois (03) complexes dénommés par codification : GL1/Z, GL2/Z, GL3/Z (récemment installé). Leurs implantations qui font partie du pôle industriel pétrochimique et gazier de la région d'Arzew, est l'une des plus importantes concentrations industrielles du pays.

Comme toute création industrielle, le complexe GL/Z a franchi des étapes qui sont autant d'événements manquants de son histoire récente.

Le 16/06/1973, le défunt président Houari BOUMEDIENE pose la première pierre pour la construction de l'usine.

En charge du projet, et pour le compte de SONATRACH, la société américaine BECH L'EL, a engagé les travaux de réalisation le 20/02/1978.

Cinq années après, le complexe est entré en production et les premières livraisons en

Chapitre I : Présentation du complexe GNL2Z et procédé de liquéfaction du gaz naturel

GNL sont effectuées vers les USA (Etats Unis d'Amérique).

En Janvier 1993, les travaux du projet de rénovation du complexe sont lancés, avec comme objectifs : la fiabilité, la sécurité et l'augmentation jusqu'à 115% de la capacité de production de l'unité.

I.2. Historique du Complexe :

Le complexe GL2/Z est parmi les plus importantes réalisations industrielles de la chaîne de transformation des hydrocarbures, exploitées par la société SONATRACH en Algérie.

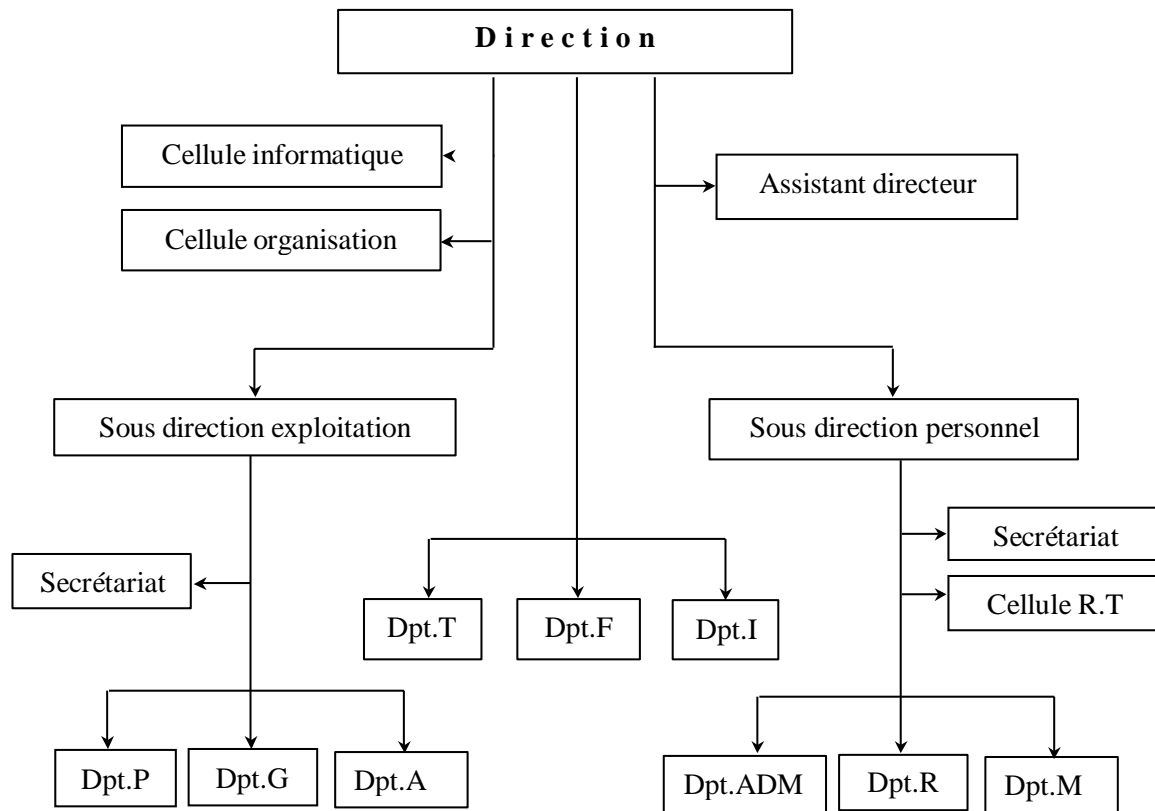
C'est un projet qui a été réalisé par la société américaine « Pullman Kellogg Plant service Alegria Inc. », chargée des études et de la construction et du démarrage des différentes installations du complexe.

Le complexe GL2/Z assure la liquéfaction de 41.25 millions de m³ / jour de gaz naturel en provenance des champs gaziers de Hassi-R'mel avec ou extraction de propane et butane de gazoline [2].

I.3. Situation géographique :

Le complexe GL2/Z est situé au nord-est Béthioua environ 40 km à l'est d'Oran au bord de la méditerranée sur une superficie de 72 ha, son emplacement au bord de la mer lui permet d'utiliser l'eau de mer comme source d'alimentation pour le refroidissement, la production d'eau distille est la lutte anti- incendie.

I.4. Organigramme générale du complexe GNL2Z :



Description des départements :

Tableau 1 : Les départements du complexe GNL2Z

| Code | Désignation | Code | Désignation |
|----------|-------------------------|------------|-----------------------------|
| I | Sécurité | ADM | Administration |
| F | Finance | A | Approvisionnement |
| T | Technique | G | Maintenance |
| M | Moyens Généraux | P | Production |
| R | Ressource Humain | R.T | Relations de Travail |

I.5. Formation des gisements du gaz naturel :

Un gisement de gaz naturel occupe l'espace poreux inter-granulaire ou les fissures d'une « roche magasin », roche réservoir ou plus simplement « réservoir ». La perméabilité de cette roche doit être suffisante pour obtenir un débit de gaz permettant une exploitation rentable.

Les gisements de gaz sont classés en gisements « conventionnels » ou « classiques » formés par des accumulations gaz et pouvant être exploités avec les techniques actuelles, et en gisement non « conventionnels » ou « non classiques » dans lesquelles le gaz est stocké dans des conditions spécifiques et dont la mise en exploitation nécessite généralement des techniques particulières et coûteuses. Le réservoir qui contient le gaz, contient aussi de l'eau et

Chapitre I : Présentation du complexe GNL2Z et procédé de liquéfaction du gaz naturel

très fréquemment de l'huile. Tout ou une partie du gaz peut être dissoute dans l'eau ou dans l'huile en fonction des conditions thermodynamiques régnant dans le gisement et des espèces chimiques présentes. Si une phase « gazeuse » est présente, sa densité est plus faible que celle de l'eau ou de l'huile et elle a tendance à se déplacer vers le haut, elle ne reste donc dans le réservoir que par ce qu'elle est arrêtée par une barrière (barrière de perméabilité comme les roches imperméables).

I.6. Composition du gaz naturel :

Le constituant principal du gaz naturel est le méthane CH_4 et on peut le trouver en quantité extrêmement variable d'un gisement à un autre :

- ✓ Des hydrocarbures plus lourds que le méthane (de C_2 à C_8).
- ✓ Du dioxyde de soufre SO_2 .
- ✓ Du sulfure d'hydrogène appelé aussi gaz acide H_2S .
- ✓ Du dioxyde de carbone CO_2 .
- ✓ De l'azote N_2 .
- ✓ Parfois de petites quantités d'Hélium (He) et de Mercure (Hg).

I.7. Les types de gaz naturel :

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

A/ Le gaz sec :

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

B/ Le 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.

C/ Le gaz à condensât :

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

D/ Le gaz associé :

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

I.8. Le traitement du gaz naturel :

Le traitement du gaz naturel consiste à séparer partiellement ou totalement les constituants présents à la sortie du puits, tel que l'eau, les gaz acides et les hydrocarbures

Chapitre I : Présentation du complexe GNL2Z et procédé de liquéfaction du gaz naturel

lourds.

Ce traitement a pour but d'amener le gaz à des spécifications commerciales ou de transports bien définis.

Certains composants du gaz naturel doivent être extraits soit pour des raisons imposées par les étapes de traitement ou de transport, soit pour se conformer à des spécifications commerciales ou réglementaires, il est nécessaire d'éliminer au moins partiellement :

- H₂S : toxique et corrosif.
- CO₂ : corrosif et de valeur thermique nulle.
- Hg : corrosif dans certains cas.
- H₂O : conduisant à la formation des hydrates.
- Les hydrocarbures lourds : condensant dans les réseaux de transport.
- N₂ : de valeur thermique nulle.

Tableau 2 : Composition du Gaz Naturel Algérien de Hassi R'Mel

| Composants | Pourcentage molaire (%) |
|---|-------------------------|
| CH ₄ | 82,49 |
| C ₂ H ₆ | 7,25 |
| N ₂ | 5,78 |
| C ₃ H ₈ | 2,35 |
| nC ₄ H ₁₀ | 0,68 |
| iC ₄ H ₁₀ | 0,47 |
| nC ₅ H ₁₂ | 0,19 |
| iC ₅ H ₁₂ | 0,15 |
| He | 0.19 |
| C ₆ ⁺ | 0.23 |
| Co ₂ | 0.21 |
| H ₂ o | 0.01 |
| Pouvoir calorifique supérieur PCS KcalNm³ | 10.95 |
| Poids Moléculaire | 19.11 |

Chapitre I : Présentation du complexe GNL2Z et procédé de liquéfaction du gaz naturel

I.9. Fonction de l'usine GL2/Z :

Le complexe GL2/Z a pour mission de liquéfier le gaz naturel provenant des champs gaziers de HASSI R'MEL, avec possibilité d'extraction du propane, du butane et de gazoline.

Le GNL (Gaz Naturel Liquéfié) est pompé et chargé dans des méthaniers spécialement conçus pour le transport cryogénique pour être expédié vers l'étranger.

Le complexe GL2/Z comporte Six trains de liquéfaction indépendants fonctionnant en parallèle. La production des utiles nécessaires au fonctionnement des trains est comme suit :

L'air de service, l'azote, l'eau potable, l'eau de mer, l'électricité et la vapeur d'eau.

- 01 chaudière basse pression d'une capacité de 50 T / h.
- 18 chaudières de procédé à haute pression d'une capacité de 122 T / h.
- 04 turbogénérateurs d'une capacité de 20MW pour chacun.
- 03 chaudières utilités d'une capacité de 90 T / h.
- 05 unités de dessalement d'une capacité de 45 T / h pour chacune.
- 01 station de pompage d'eau de mer qui se compose :
 - ✓ 01 unité d'air de 5100 m³/h.
 - ✓ 06 pompes de 32000 m³/h pour chacune

I.10. Description générale :

L'usine de liquéfaction du gaz naturel d'Arzew GL/2Z comprend six trains de liquéfaction identiques indépendants, fonctionnant en parallèle. Le gaz naturel d'alimentation est également distribué à chacun des trains par un réseau de canalisation. Le débit de gaz naturel distribué est d'environ 1.500.000 m³/h pour les six trains, soit en moyenne 250.000 m³/h/train [3].

Le complexe GL2/Z est composé de trois principales zones :

- Zone des utilités.
- Zone de procédé.
- Zone de stockage et de chargement.

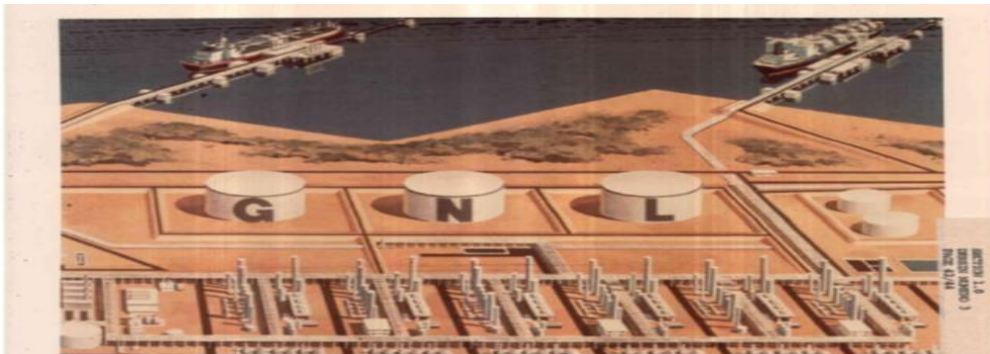


Figure I.01 . Schéma général du complexe GL2/Z.

I.10.1. Zone Utilités :

Cette zone est essentiellement autonome et assure la fourniture de toutes les utilités pendant le démarrage et la mise en marche des six (06) trains de liquéfaction ainsi, de toutes les installations de production.



Figure I.02 . Zone Utilité -GNL2Z-

- **Sources d'énergie :**

La vapeur d'eau est produite par trois chaudières à haute pression (62 bars) et une chaudière à basse pression (17 bars). Cette vapeur sert à entraîner les équipements, tels que les turbogénérateurs et la turbopompe d'alimentation en eau de chaudière.

- **Source de refroidissement :**

Le complexe dispose de six pompes d'eau de mer qui assurent la distribution en eau de mer au niveau des trains de liquéfaction et des utilités pour le refroidissement dans les échangeurs.

- **Production d'électricité :**

L'électricité est produite par trois turbogénérateurs ayant une capacité de 20 MW pour chacun, ainsi qu'une source SONELGAZ avec une tension de 60 KV. Toutefois, pour une mise en marche normale, seuls deux turbogénérateurs peuvent suffire pour produire la totalité de l'énergie demandée qui est environ de 36 MW.

- **Unité de dessalement :**

Cinq unités de dessalement sont implantées au sein du complexe d'une capacité de 45 m³/h chacune, permettant ainsi suffisamment d'eau distillée, destinée à assurer d'une manière continue l'alimentation des chaudières.

- **Production d'air comprimé :**

Pour des raisons sécuritaires, le procédé repose en grande partie sur une régulation pneumatique assurée par un ensemble de quatre compresseurs. De plus, on dispose d'un compresseur de secours en cas de besoins.

Chapitre I : Présentation du complexe GNL2Z et procédé de liquéfaction du gaz naturel

• Section d'azote

L'azote est fourni par l'entreprise nationale des gaz industriel (ENGI), et utilise pour l'inertage des installations pour la préparation aux travaux de maintenance ainsi que les démarrages.

I.10.2. Description d'un train de procédé :

La production de GNL dans le complexe GL2/Z est assurée par six trains fonctionnant en indépendance dont chacun comprend un nombre d'équipements montés principalement en série, assurant ainsi la transformation du GN de l'état gazeux à l'état liquide.

Chaque train est divisé en cinq sections :

- Section traitement de gaz.
- Section séparation.
- Section liquéfaction.
- Section compression.
- Section fractionnement.

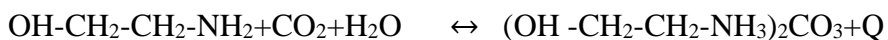
I.10.2.1. Section traitement de gaz :

L'alimentation en GN se fait à 42 bars et à la température ambiante. Il doit être conditionné avant sa liquéfaction aux températures cryogéniques. Ce conditionnement comprend l'élimination des contaminants tels que le mercure, le gaz carbonique et la vapeur d'eau. Leurs présences dans le gaz, causeront des problèmes d'exploitation aux températures cryogéniques, créant ainsi des bouchages au niveau des vannes et des échangeurs et de la corrosion par le mercure des boîtes froides en aluminium[4].

C'est pour cette raison qu'on doit éliminer ces composants :

✓ Décarbonatation

Le gaz carbonique est extrait du gaz naturel par lavage de celui-ci à contre-courant dans une colonne par une solution aqueuse à 15% de MonoEthanolAmine $C_2H_5ON-H_2$ (MEA). Cette élimination s'effectue selon la réaction réversible suivante :



A la température ambiante et une pression de 42 bars, la MEA et le CO_2 forment un mélange correspondant au second membre à la réaction. Tandis qu'à chaud et sous une basse pression, le mélange se détruit en libérant le CO_2 et régénérant ainsi la MEA.

Une solution aqueuse de MEA agit comme un agent d'absorption dans le système de décarbonatation pour la concentration du gaz carbonique à 70 ppm.

Chapitre I : Présentation du complexe GNL2Z et procédé de liquéfaction du gaz naturel

✓ **Déshydratation :**

Le gaz naturel décarbonaté est saturé en eau, d'où la nécessité d'éliminer complètement les traces d'eau pour obtenir à la sortie, une teneur inférieure à 1 ppm.

Le gaz pénètre à une pression de 41 bars dans deux sécheurs en service et traverse les tamis moléculaires en perdant progressivement son humidité, un troisième sécheur étant en régénération.

✓ **Démercurisation :**

La démercurisation consiste à piéger le mercure contenu dans le gaz pour éviter la corrosion des équipements en aluminium comme le cas de l'échangeur principal de la section de liquéfaction. L'adsorbant utilisé est le charbon à base de soufre. Le GN passe ensuite à travers deux filtres. Le gaz naturel traité (GNT) sortant de cette section avec une teneur de mercure inférieure à 7 Nano gramme par Nano mètre cube est envoyé vers la section de refroidissement. La réaction de démercurisation se passe au niveau du démercuriseur (140D) qui retient les traces du mercure par adsorption moléculaire. Il contient un lit de billes d'alumine Al_2O_3 recouverte de sulfate de cuivre ($CuSO_4$).

I.10.2.2. Section séparation :

Le refroidissement du gaz naturel traité s'effectue par l'intermédiaire de quatre chillers se refroidissant par du propane atteignant ainsi une température de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le passage du gaz dans l'inter-changeur permet un deuxième refroidissement jusqu'à une température de $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le gaz est ensuite injecté dans la tour de lavage au niveau du 10^{ème} plateau, où les produits lourds sont séparés par distillation du gaz naturel (éthane, propane, butane)[5].

I.10.2.3. Section liquéfaction :

Les vapeurs de tête de la tour de lavage se dirigent vers le ballon de reflux (108-F) et ensuite vers le faisceau central du (116-C) où elles seront refroidies par le MCR (Multi Composant Réfrigérant). Ce courant monte dans le (116-C) en traversant le faisceau froid où il sera condensé par le MCR liquide issue de la détente à travers la Joule Thomson (JT) froide.

Le GNL liquéfié sort en tête du (116-C) à $-158\text{ }^{\circ}\text{C}$ et se dirige vers l'échangeur de gaz de rejet (117-C). Dans cet échangeur à plaques, le GNL sera refroidi à $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ tout en chauffant les vapeurs de tête du déazoteur (102-E) et du ballon flash (110-F). A sa sortie, il se mélangera avec le courant des réinjections de C2 et C3. Ces deux courants C2 et C3 sont également sous refroidis dans le (117-C) par les vapeurs de tête du (110-F) et (102-E) et leur débit est régulé par les (PV-503) et la (FV-512). Ce mélange pénètre dans le 110F où, suite à un flash, les vapeurs seront séparées du liquide. Les vapeurs du (110-F) et (102-E) seront

Chapitre I : Présentation du complexe GNL2Z et procédé de liquéfaction du gaz naturel

réchauffés dans le (117-C) tout en refroidissant les réinjection C2, C3 et le GNL.

Les vapeurs de tête du (102-E) sont acheminées vers le (104-J), tandis que celles du (110-F) seront dirigées vers Hélios pour produire de l'hélium liquide et de l'azote vapeur ou vers les réchauffeurs (157-CA/CB) pour servir de combustible pour les chaudières (marche perturbée).

Le GNL liquide sortant du fond du (110-F) sera sous refroidi dans le rebouilleur (124-C) par le GNL à -162°C du fond de (102-E), puis sera détendu à travers la (LV-506) avant d'alimenter le déazoteur (102-E).

Une ligne de by-pass avec la (TV-516) a été prévue autour du (124-C) pour réguler la température.

Dans le (102-E), le courant liquide de GNL descendant sera en contact avec les vapeurs montantes pour séparer l'azote de GNL afin de contrôler les spécifications et le pouvoir calorifique.

Le GNL du fond (102-E) sera acheminé par des pompes GNL (110-J/JA) vers les bacs de stockage.

I.10.2.4. Section compression :

✓ Boucle de propane :

La boucle de propane est une boucle à quatre étages qui permet de refroidir le gaz naturel et le MCR par paliers successifs, le propane, après compression et condensation, subit quatre niveaux de détentes refroidissantes, lui permettant d'échanger ses frigories avec le MCR.

✓ Boucle MCR :

La boucle MCR constitue la deuxième boucle frigorigène de l'unité de liquéfaction. Le fluide frigorigène est un mélange d'azote, de méthane, d'éthane et de propane. Ce dernier circule dans une boucle fermée à deux compresseurs MRC (I) et MCR (II) entraînés par chacun par une turbine. Le MCR sert à liquéfier le gaz naturel dans l'échangeur principal.



Figure I.03 . Section de compression.

I.10.2.5. Section fractionnement :

L'unité fractionnement est alimentée par les produits de fond de la tour de lavage située en amont de l'échangeur principal

La section est composée de trois colonnes :

✓ **Le dé-éthaniseur :**

Il permet d'extraire l'éthane en haut de la colonne pour être réinjecté dans le GNL, l'excès est utilisé comme combustible dans le système fuel gaz. Les produits de fond du dé-éthaniseur sont acheminés vers la colonne de dé-propanisation.

✓ **Le dé-propaniseur :**

Il constitue la 2^{ème} tour de fractionnement. Son rôle est de produire le propane en tête de colonne et de l'acheminer en grande partie vers GP1/Z pour y être commercialisé ou réinjecté dans le GNL, l'autre partie est sert comme appoint dans la boucle MCR et propane réfrigérant.

Les produits de fond sont acheminés vers la colonne de débutanisation.

✓ **Le dé-butaniseur :**

Il constitue la 3^{ème} tour de fractionnement. Le produit de tête de colonne est du butane à (98.8%), « commercial » est envoyé vers GP/Z pour être commercialisé ou réinjecté dans le GNL. Le produit de fond de la tour constitue la gazoline qui est envoyé vers stockage pour y être commercialisé [6].

I.10.3. La zone terminale :

✓ **Zone de stockage :**

La zone de stockage GNL est située au bord de mer, facilitant son chargement à bord de méthaniers. La GNL quitte la zone de procédé vers la zone de stockage à une température de -162°C. Chaque bac de stockage de GNL a une capacité de stockage de 100 000 M³. Les trois bacs fonctionnent d'une manière communicante entre eux.

✓ **Chargement :**

Les installations de chargement permettent le transfert du GN contenu dans les bacs de stockage vers les cuves des méthaniers. Cinq motopompes assurent le pompage de GNL à travers un collecteur commun jusqu'aux bras de chargement installés sur les quais.

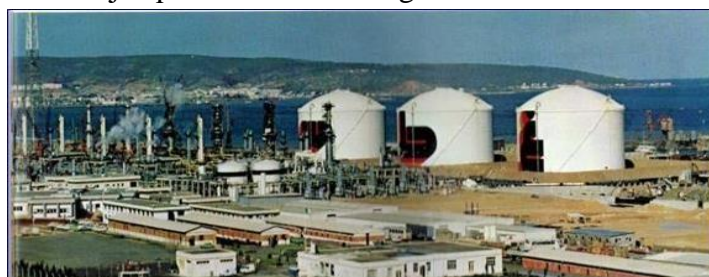


Figure I.04 . Zone de stockage et de chargement de GNL

Chapitre II

Description de la section de décarbonation

Chapitre II : Description de la section décarbonatation

II.1. Introduction :

Le dioxyde de carbone (CO_2) est un gaz acide existant dans le gaz naturel peut être éliminé par plusieurs procédés, ces procédés nommés la décarbonatation.

L'expression "traitement des gaz acides" employée dans l'industrie du gaz naturel, désigne les procédés grâce auxquels les constituants gazeux acides CO_2 et H_2S sont éliminés du gaz naturel dans le but de répondre aux conditions spécifiées du produit

L'élimination totale ou partielle de ces constituants se classe également dans le domaine du traitement des gaz acides. Le choix du procédé de traitement des gaz acides est très important, car il a une influence considérable sur l'investissement initial et les coûts d'exploitation.

II.2. Le dioxyde de carbone :

Le dioxyde de carbone, communément appelé gaz carbonique ou anhydride carbonique, est un composé chimique composé d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène et dont la formule brute est CO_2 . Dans les conditions normales de température et de pression, le dioxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et à la saveur piquante, il est présent dans l'atmosphère dans une proportion approximativement égale à 0.0375 % en volume, au début du XXI^e siècle soit 375 ppm (parties par million en volume). En 2009, cette proportion a atteint 386 ppm.

Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz à effet de serre. L'excès de CO_2 dans l'atmosphère est l'une des principales causes du réchauffement climatique [7].

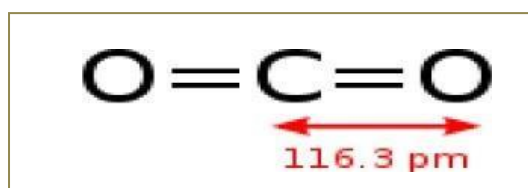


Figure II.1. Molécule du dioxyde de carbone

II. 3. Méthodes utilisées pour la décarbonatation du gaz naturel :

Différents types sont proposés pour la décarbonatation du gaz naturel. Les plus importants sont : la décarbonatation par absorption, par adsorption et par membranes. La décarbonatation à absorption est la plus rencontrée dans l'industrie à cause de leur maturité comparée aux autres types [8].

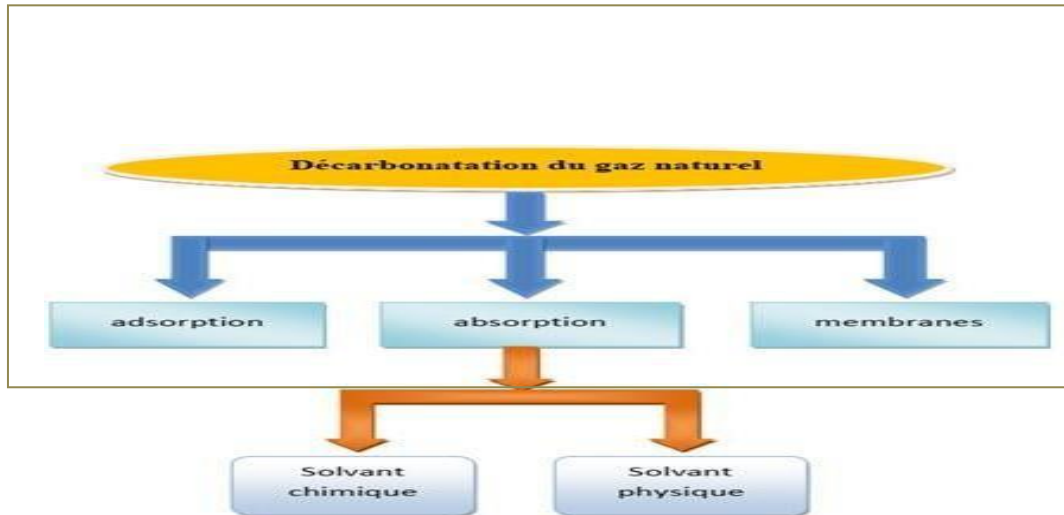


Figure II.2. Différentes méthodes pour la capture du dioxyde de carbone

II. 4. 1. Décarbonation du gaz naturel par adsorption :

Le procédé d'adsorption consiste à capter les gaz acides par un adsorbant solide. Les procédés d'élimination se font soit par réaction chimique ou par liaison ionique du solide des particules avec le gaz acide. Utilisent couramment des procédés d'adsorption, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc et le procédé tamis moléculaire (zéolite). L'adsorbant est généralement caractérisé par une structure microporeuse qui retient sélectivement les composants à séparer, une fois le lit de la colonne d'adsorption est saturé par le gaz acide, ce dernier est retiré au cours de la régénération par l'écoulement du gaz non corrosif chaud à travers le lit. Parmi les procédés d'adsorption ; le tamis moléculaire est le plus approprié pour l'enlèvement de la petite concentration de CO₂ à partir du gaz naturel. Le tamis fait usage de la zéolite cristalline synthétique solide pour éliminer les impuretés du gaz. La molécule de gaz polaire comme H₂S forme une liaison ionique faible avec le site actif.

II. 4. 2. Décarbonation du gaz naturel par absorption :

Plusieurs techniques de séparation des gaz acides sont utilisées dans l'industrie. L'une des principales est la captation par absorption dans une phase liquide. Trois grandes familles de procédés peuvent être recensées : l'absorption chimique, l'absorption physique et la combinaison des deux procédés.

II.4.2.1. Rappel théorique sur l'absorption :

L'absorption est un procédé de séparation des mélanges gazeux repose sur les propriétés de certains corps appelés absorbants, de retenir sélectivement les constituants des mélanges gazeux.

Ces mélanges gazeux peuvent être également séparés par rectification mais cela exige

Chapitre II : Description de la section décarbonatation

des installations avec une grande dépense d'énergie.

L'absorption consiste en un transfert de matière entre une phase gazeuse et une phase liquide, cette dernière étant constituée d'un corps pur ou d'un mélange de plusieurs substances (solvant). Par ailleurs, on admet que la phase gazeuse est formée uniquement par deux composants, celui qui est en transfert (soluté), et le gaz inerte ou diluant. La récupération souvent nécessaire de la substance qui s'est dissoute dans le liquide, est appelée désorption.

A/ Absorption physique :

Cette technique de lavage est basée sur la capacité de solvants organiques à solubiliser préférentiellement les gaz acides par rapport aux autres entités présentes dans l'effluent gazeux. Le procédé d'absorption physique peut être considéré comme une alternative intéressante de procédés utilisant des amines. Le schéma de principe est quasiment le même que pour les solvants chimiques. Ce type de procédé est utilisé généralement dans le cas où :

- ✓ La pression partielle des gaz acides dans le flux d'entrée est assez élevée (supérieure à 3,5 bars)
- ✓ La concentration des hydrocarbures lourds dans le gaz est faible
- ✓ L'élimination d'une grande quantité du gaz acide est nécessaire.

Ce type de procédé est très attrayant à cause de la très faible quantité d'énergie nécessaire pour la régénération.

B/ Absorption chimique :

Dans l'industrie du traitement des gaz acides, l'absorption chimique permet l'élimination des composés acides par réaction avec une entité basique présente dans le solvant.

Les solvants chimiques communément utilisés pour décarbonatation du CO₂ sont des solutions aqueuses d'amines. Les amines les plus utilisées sont les alcanolamines [9].

II.4.2.2. Les familles des amines :

Les amines peuvent être classées en trois grandes familles : les amines primaires, secondaires et les tertiaires.

➤ Les amines primaires :

La monoéthanolamine (MEA) et la diglycolamine (DGA). Ce sont des amines très réactives avec les gaz acides et qui permettent l'obtention des teneurs faibles de l'ordre de PPM.

Cependant, leur capacité d'absorption du CO₂ est relativement faible. L'absorption

Chapitre II : Description de la section décarbonatation

d'une mole de CO_2 nécessite deux moles d'amine car le carbamate formé par la réaction entre le CO_2 et l'amine est très stable. Un carbamate est un ion contenant un groupement COO^- . Ce carbamate n'est donc que peu hydrolysé sous forme de bicarbonate.

De plus l'utilisation de ces amines entraîne des problèmes de corrosion et de dégradation. En ce qui concerne la MEA, il y a une réaction irréversible avec le COS, CS_2 et les mercaptans dégradant encore la capacité d'absorption. Un solvant à base de MEA est aussi très corrosif, notamment lorsque la concentration en amine est supérieure à 20 % massique et que le taux de charge en gaz acides est élevé.

Le taux de charge représente le rapport entre la quantité de gaz acides dissous dans le solvant et le nombre de mole d'amine.

II. 4. 3. Décarbonatation du gaz naturel par membrane :

La séparation par membrane est déjà appliquée industriellement pour réaliser la décarbonatation du gaz naturel. Ces unités ne sont utilisées que pour de petites capacités.

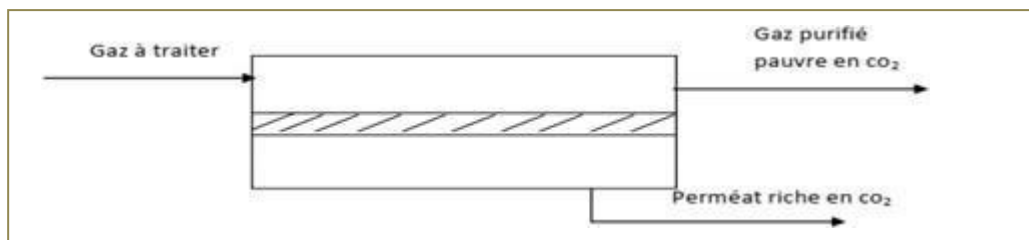


Figure II.3. Séparation par membrane. Schéma de principe

Le schéma de principe d'une opération de séparation par membrane est représenté sur la figure (II.3). Pour que la séparation soit efficace, la membrane doit être très perméable vis-à-vis de dioxyde de carbone, qui passe à travers la membrane sous l'effet de la pression et très peu perméable vis-à-vis du méthane

II.4.4. Mode de fonctionnement des systèmes membranaires :

Il y a deux types de fonctionnement des systèmes membranaires : la filtration frontale (dead-end) ou la filtration tangentielle (cross-flow).

A) Filtration frontale :

Quand on fait une filtration frontale, toute l'eau qui pénètre dans le module est pressé contre la membrane. Certains solides et composés, selon la taille des pores de la membrane, restent derrière la membrane tandis que l'eau la traverse. Par conséquent il y a ensuite une plus grande résistance pour passer la membrane. Quand la pression de l'eau d'alimentation est continue, le flux traité diminue. Après un certain temps le flux a tellement diminué que la membrane a besoin d'être nettoyé.

Chapitre II : Description de la section décarbonatation

La filtration frontale est utilisée car la perte d'énergie est moindre que lorsqu'on applique une filtration tangentielle. Ceci car toute l'énergie est dans l'eau qui passe effectivement la membrane. La pression nécessaire pour presser l'eau à travers la membrane est appelée le Pression Trans-Membranaire (PTM ou TMP en anglais).

La PTM est définie comme le gradient de pression de la membrane, ou la pression moyenne de l'alimentation moins la pression du perméat. La pression de l'alimentation est souvent mesurée au point initial d'un module membranaire. Cependant cette pression n'est pas égale à la pression moyenne car le flux à travers la membrane provoque des pertes de pression hydraulique.

Lors du nettoyage d'une membrane, les impuretés sont éliminées hydrauliquement, chimiquement ou physiquement. Lors de la procédure de nettoyage, le module est temporairement hors service. Par conséquent le fonctionnement frontal est un procédé discontinu.

En pratique on essaie toujours de rendre le temps de filtration le plus long possible, et le temps de nettoyage le plus court possible.

Lorsqu'une membrane est nettoyée avec le perméat, on diminue la production d'eau. Le facteur qui indique la quantité de production est appelé recouvrement.

B) Filtration tangentielle :

Lorsqu'on effectue une filtration tangentielle, l'eau d'alimentation est recyclée. Lors de la recirculation de l'eau, le flux est parallèle à la membrane. Seulement une petite partie de l'eau d'alimentation est utilisée pour la production de perméat, la plus grande partie de l'eau quitte le module. Par conséquent la filtration tangentielle a un coût énergétique élevé car toute l'eau alimentant le système doit être apporté sous pression .

La vitesse de l'eau alimentant le système de façon parallèle à la membrane est relativement élevée. Le but de ce débit est le contrôle de l'épaisseur du gâteau. Les forces d'écoulement sont élevées, ce qui permet d'emporter les solides en suspension dans l'eau.

Le fonctionnement tangentiel peut permettre d'avoir des débits stables. Mais on doit quand même procéder à un nettoyage des installations cross-flow de temps en temps. Le nettoyage est effectué par un rinçage Backward ou avec des produits chimiques.

Le système cross-flow est utilisé pour l'osmose inverse, la nano-filtration, l'ultra-filtration et la micro-filtration, selon la taille des pores de la membrane [10].

Chapitre II : Description de la section décarbonatation



Figure II.4. Filtration frontale & filtration tangentielle

II.5. Critères de choix du procédé :

On a choisi la décarbonatation par membranaire chimique PVC pour les raisons suivantes :

Le mécanisme de séparation des gaz est indépendant de la configuration de la membrane. Il est basé sur le principe selon lequel certains gaz traversent plus rapidement que d'autres.

Cette différence de vitesse est due à une combinaison de différence de diffusion et de solubilité. Un mélange de deux ou plusieurs gaz de perméabilité différente peut donc être séparé en deux courants, dont l'un est plus riche en constituant ayant la perméabilité la plus élevée, et l'autre plus riche en constituant ayant la perméabilité la plus faible.

II.6. Le poly chlorure de vinyle (PVC) :

Le **poly chlorure de vinyle**, connu sous le sigle **PVC** (sigle venant de l'appellation anglaise polyvinyl chloride) est un polymère thermoplastique de grande consommation, amorphe ou faiblement cristallin, principal représentant de la famille chloropolymères.

Il est préparé à partir de deux matières premières : à 57 % de sel de mer (NaCl) et à 43 % de pétrole ; c'est la seule matière plastique constituée par plus de 50 % de matière première d'origine minérale.

II.6.1. Propriétés physico-chimiques :

A- Propriétés Physiques Du PVC :

Le PVC, le PE, le PP et le PS sont des plastiques d'usage général. Les caractéristiques du plastique particulier sont déterminées par sa composition chimique et le type de structure moléculaire (formation moléculaire : structure cristalline / amorphe).

Le PVC a une structure amorphe avec des atomes de chlore polaires dans la structure moléculaire. Avoir des atomes de chlore et la structure moléculaire amorphe sont inséparablement liés. Bien que les plastiques semblent très similaires dans le contexte de l'utilisation quotidienne, le PVC a des caractéristiques complètement différentes en termes de performances et de fonctions par rapport aux plastiques oléfiniques qui n'ont que des atomes de carbone et d'hydrogène dans leurs structures moléculaires.

Chapitre II : Description de la section de la décarbonatation

La stabilité chimique est une caractéristique commune parmi les substances contenant des halogènes tels que le chlore et le fluor. Ceci s'applique aux résines de PVC, qui possèdent en outre des propriétés ignifuges, une durabilité et une résistance huile / produit chimique.



Figure II.5 . Le poly chlorure de vinyle

B- Propriétés chimiques Du PVC :

Le PVC est résistant à l'acide, à l'alcali et à presque tous les produits chimiques inorganiques. Bien que le PVC gonfle ou se dissolve dans les hydrocarbures aromatiques, les cétones et les éthers cycliques, le PVC est difficile à dissoudre dans d'autres solvants organiques.

II.6.2. Formule Moléculaire :

De formule chimique $-(CH_2-CHCl)_n-$, il est obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle (sigle VCM, formule $CH_2=CHCl$). Le PVC est un matériau organique.

II.6.3. Caractéristiques et Avantages :

- Résistance hydrostatique à court ou long terme.
- Flexibilité
- Excellent comportement face au coup de bélier.
- Efficacité énergétique.
- Nécessité de matières premières moins importante. ...
- Coût moins élevé à l'installation.

Le PVC rigide est surtout utilisé pour la fabrication de profilés et tubes par extrusion. Le PVC souple (ou PVC plastifié) sert par exemple dans l'industrie des vêtements et des tapisseries

II.6.4. Usage et formes commerciales :

Il existe de nombreuses utilisations du PVC dans l'industrie. On trouve principalement quatre types de PVC :

Chapitre II : Description de la section de la décarbonatation

Le PVC rigide, typiquement les tuyaux de canalisation, a un aspect lisse. Les tuyaux représentent plus de 40 % de la consommation de PVC. On fabrique aussi des cartes « format carte de crédit » (cartes de membre, fidélité, réduction, client, etc.). Elles peuvent être aussi en poly (téréphtalate d'éthylène) (PET) ou en polycarbonate (PC). On utilise également le PVC pour les emballages des comprimés, les blisters, et est souvent accolé à une fine feuille d'aluminium ;

- Le PVC souple, qui recouvre certaines pièces telles les manches de pinces, a un aspect brillant. On peut aussi le trouver dans les sols plastiques, les revêtements muraux PVC, dans des types de plafonds tels les plafonds tendus.

Chapitre II : Description de la section de la décarbonatation

Chapitre II : Description de la section décarbonatation

- Les films de PVC plastifié (commercialisés en bobines) utilisés (sous forme de film adhésif) comme lamination ou pour le marquage publicitaire, ou (sous forme de film étirable) comme emballage ;
- Le PVC expansé (souvent appelé Forex), utilisé pour faire de la publicité sur le lieu de vente (PLV), ou des enseignes.

En fonction de sa dureté **la densité** du **PVC** est comprise entre 1,25 pour les plus souples et 1,45 pour les grades non plastifiés. Le **PVC** résiste bien à de nombreux acides, aux bases, mais est sensible aux solvants. Suivant les grades, il peut être utilisé jusqu'à 80 °c en continu.

II.6.5. Hygiène et sécurité :

La polymérisation du PVC est irréversible. Certains plastifiants entrant dans sa composition peuvent présenter un risque pour la santé.

Le PVC permet l'utilisation du chlore rejeté lors de la fabrication de produits tels que le savon, la lessive. C'est aujourd'hui une des solutions pour éviter des stockages importants et dangereux de chlore. Ce polymère se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Si le PVC a été autant décrié, c'est parce qu'il est soupçonné de contribuer :

- aux pluies acides.
- au rejet de dioxines. Voir l'étude de Greenpeace montrant les effets dévastateurs en matière de rejets dans l'atmosphère à la suite de la combustion du PVC;
- aux cancers. Le CIRC a classé le polymère dans le groupe 3 : « L'agent (le mélange, les circonstances d'exposition) ne peut pas être classé quant à sa cancérogénicité pour l'homme ».

Chapitre III

Étude de la section de la décarbonatation

Chapitre III : Etude de la section de la décarbonatation

III.1. Introduction

Le traitement du gaz regroupe les sections de Décarbonatation et de Déshydratation dans lesquelles le gaz naturel d'alimentation est débarrassé du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, avant d'entrer dans la section de séparation où les hydrocarbures lourds sont éliminés.

Le système de décarbonatation est situé dans la partie centre-est du train du procédé. L'unité de décarbonatation utilisant la mono-éthanol-amine (MEA), est la première unité qui reçoit le gaz d'alimentation à son entrée dans le procédé. Une solution aqueuse de MEA agit comme agent d'absorption dans le système de décarbonatation.

La section de décarbonatation sert à enlever la plus grande partie du gaz carbonique contenue dans le gaz d'alimentation, avant l'admission de celui-ci dans la section de liquéfaction du procédé.

La concentration du gaz carbonique (CO₂) doit être réduite à 70 ppm (en volume) pour éviter la formation de glace carbonique dans la section de liquéfaction, dû à la solidification du CO₂ à basses températures. Une concentration trop élevée de gaz carbonique entrant dans la section de liquéfaction causerait une solidification dans les refroidisseurs et dans l'échangeur principal. Cette situation entraînerait un arrêt du train de procédé. En cas de mauvais fonctionnement du système de décarbonatation, il faut déclencher tous les équipements du train affecté.

III.2. Principes opératoires :

III.2.1. Alimentation en gaz naturel et décarbonatations :

Le gaz naturel d'alimentation après son admission dans l'unité est réparti vers chaque train de procédé par l'intermédiaire d'un collecteur principal.

Le gaz naturel brut pénètre d'abord dans le ballon séparateur (131-F), afin de séparer tous les hydrocarbures lourds susceptibles d'être présents dans le gaz d'alimentation. Tout liquide s'accumulant au fond de ce ballon est évacué vers le système de rejet des hydrocarbures liquides (installations auxiliaires).

Le gaz naturel sortant en tête de (131-F) passe à travers un débrumeur métallique placé au sommet du ballon, puis est préchauffé à 38°C dans les tubes du préchauffeur de gaz d'alimentation (131-C) par de la vapeur à 4,5 bars. Le gaz préchauffé est combiné au gaz recyclé provenant du système de régénération du sécheur de gaz et le courant ainsi obtenu est injecté au fond de l'absorbeur.

Le gaz s'élevant dans l'absorbeur est mis en contact à contre-courant avec une solution pauvre (solution de MEA régénérée ou pauvre en gaz carbonique) à 38°C pénétrant par le 5ème plateau de l'absorbeur. Le gaz carbonique est absorbé par la solution pauvre de MEA. Le gaz

Chapitre III : Etude de la section de la décarbonatation

naturel à 38°C, dont la teneur en gaz carbonique a été réduite à 70 ppm, sort par le sommet de l'absorbeur et dirigé vers le séchage. La solution « riche » de MEA (riche en gaz carbonique) quitte l'absorbeur par le fond pour entrer dans le ballon de séparation des hydrocarbures (137-F) à environ 43°C. Dans ce ballon, la plupart des hydrocarbures dissous sont libérés par vaporisation instantanée (flash). Un dispositif est prévu pour permettre aux hydrocarbures lourds liquides accumulés dans le ballon de déborder dans le compartiment de purge situé à l'intérieur du ballon. Ces hydrocarbures lourds sont dirigés vers le système de rejet d'hydrocarbures liquides.

Les quatre plateaux supérieurs de l'absorbeur sont des plateaux de lavage à l'eau permettant de récupérer la MEA vaporisée et entraînée par le gaz. Ce lavage réduit au minimum les pertes de MEA. Une pompe (136-J) assure un débit d'eau de 17 m³/h du quatrième plateau vers le premier. De l'eau d'appoint (eau d'alimentation chaudières) est ajoutée à l'eau de recyclage avant son entrée au niveau du premier plateau. Une quantité d'eau équivalente est soutirée au refoulement de la pompe et est injectée en aval du préchauffeur de gaz d'alimentation (131-C). L'injection d'eau a pour but de saturer le gaz d'alimentation de vapeur d'eau de façon à éviter l'encrassement des injecteurs de gaz à l'admission de l'absorbeur. Il est possible de renvoyer l'eau de purge vers le régénérateur comme eau d'appoint.

L'absorbeur fonctionne normalement lorsque le niveau de MEA est au-dessus du point d'admission de gaz c'est à dire que le gaz naturel injecté dans l'absorbeur remonte sous pression dans la solution MEA sous forme de bulles. Le niveau de la solution MEA enrichie, du fond de l'absorbeur, est contrôlé par la pression différentielle (LIC-I06) développée par la charge du liquide dans l'absorbeur. Ce mode de fonctionnement permet d'extraire le maximum de gaz carbonique du gaz d'alimentation.

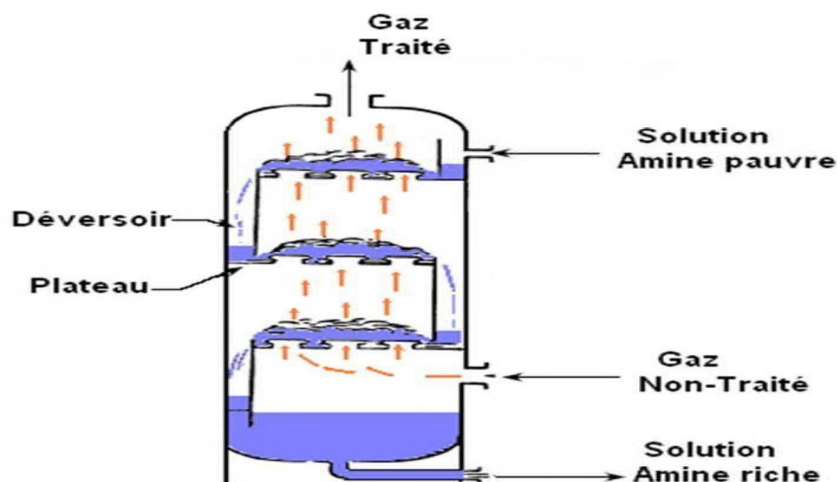


Figure.III.01. Schéma explicative de l'adsorbeur

III.2.2. Régénérateur de MEA :

La MEA enrichie (MEA + CO₂ dissout) provenant du ballon de séparation des hydrocarbures (137-F) est chauffée dans les échangeurs (133-C) avec la solution chaude de MEA pauvre qui provient du fond du régénérateur.

La MEA riche est chauffée à 102°C et introduite en tête de la tour de régénération. Le régénérateur à 25 plateaux perforés fonctionne normalement à 110°C et 1,0 bar (effectif) en fond de la colonne. Le rebouilleur (134-C) du décarbonateur est chauffé par la vapeur à 4,5 bars. Le régénérateur peut fonctionner à 121°C et 1,0 bar (en fond de colonne) permettant ainsi d'extraire le maximum de gaz carbonique.

Le gaz carbonique extrait de la solution riche de MEA passe dans le condenseur de tête (135-C) afin de condenser la majeure partie de la vapeur d'eau à 60°C. Le condensat est séparé dans le ballon de reflux de condensat (133-F). Le gaz carbonique contenant une petite quantité de vapeur d'eau est évacué en tête du ballon de reflux vers l'atmosphère.

Un faible débit de solution MEA pauvre est injecté dans la conduite de vapeur de tête du régénérateur. Ce courant sert d'inhibiteur afin de minimiser la corrosion dans la conduite de vapeur et dans le condenseur de tête du régénérateur (135-C). Ce courant est prélevé côté refoulement de la pompe de circulation de MEA (131-J) et le débit est réglé par une vanne manuelle. Un orifice de restriction de 13 mm est inséré en amont de la vanne pour provoquer une chute de pression. Un autre orifice de restriction de 2 mm est inséré en aval de la vanne.

Une pression différentielle d'environ 3,3 bars est créée de manière à permettre une bonne régulation du débit de solution MEA pauvre alimentant la conduite de tête du régénérateur.

L'eau condensée dans le condenseur de tête (et l'eau d'appoint constituée par l'eau de lavage de l'absorbeur) est renvoyée au régénérateur de façon à équilibrer le bilan eau du système. Le condensat du séparateur de gaz d'alimentation du sécheur (141-F) peut être renvoyé au ballon de séparation des hydrocarbures (137-F) pour réduire la quantité d'eau d'appoint nécessaire.

La solution MEA pauvre provenant du fond du régénérateur est tout d'abord refroidie à 60°C dans les échangeurs (133-C) avec la solution MEA riche. Elle est ensuite refroidie dans le refroidisseur (132-C) jusqu'à une température de 38°C par l'eau de mer avant d'être dirigée vers le sommet de l'absorbeur de gaz carbonique.

La pompe de circulation de MEA pauvre (131-J/JA) aspire à la sortie du refroidisseur (132-C) et refoule au niveau du 5^{ème} plateau de l'absorbeur de CO₂. Le CO₂ contenu dans le GN est absorbé par la MEA grâce au lavage à contre-courant.

III.2.3. Rebouilleur du régénérateur :

La chaleur nécessaire au régénérateur est fournie par le rebouilleur (I34-C). La solution s'écoule par gravité à partir du 25^{ème} plateau du régénérateur à travers les tubes du rebouilleur.

La vapeur 4,5 bars nécessaires au rebouillage est désurchauffée par de l'eau d'alimentation des chaudières. Le débit de vapeur est contrôlé par (FIC-I05). Le rebouilleur est muni d'un pot de condensat dont le niveau est réglé par (LIC-I21) pour recouvrir de condensat les tubes du rebouilleur en fonction de la demande calorifique nécessaire. Le condensat du rebouilleur est évacué par la vanne de régulation (LV-I21) vers le collecteur de condensat.

III.2.4. Filtration de MEA pauvre et riche :

Un filtre à charbon pour MEA pauvre (I32-F) et un filtre à cartouche pour solution MEA riche (I31-L) sont prévus pour retenir les impuretés solides de la solution MEA. Si on les laissait s'accumuler, ces impuretés risqueraient de faire mousser la solution dans l'absorbeur (I31-E) et dans le régénérateur (I32-E). Les deux filtres n'admettent qu'une partie du débit total de leur solution respective.

III.2.4.1. Filtration de MEA pauvre :

La solution MEA pauvre traversant le filtre (I32-F) est prélevé en aval de la vanne de régulation (FV-I10). Le débit, indiqué sur (FI-I12), est contrôlé par une vanne manuelle. Le débit prévu est égal à 5% environ de celui de la solution pauvre (3,2 m³/h). Le courant de soutirage pénètre par le haut et s'écoule à travers du lit de charbon actif, sort par le fond, se mélange à la solution pauvre et passe dans l'absorbeur.

III.2.4.2. Filtration de MEA riche :

La solution MEA riche provenant du bas de l'absorbeur est prélevée en amont de la vanne de régulation de niveau (LV-I09) et pénètre par le fond du filtre à cartouche (I31-L). Son débit est égal à environ 10% de celui de la solution riche quittant le fond de l'absorbeur etsa valeur (6,35 m³/h) est indiquée sur (FI-I04). Ce débit est contrôlé manuellement par une vanne montée sur la conduite d'admission du filtre.

La MEA filtrée ressort en tête de colonne et rejoint la solution riche pour passer dans le ballon de séparation des hydrocarbures (I37-F). Ce filtre à cartouche sert à retenir des matières solides comme le tartre, la boue et quelques produits corrosifs contenus dans la MEA.

III.2.5. Vaporisateur de MEA :

Le vaporisateur de MEA (I36-C), conçu pour un débit égal à 3% de circulation (2 m³/h), permet d'éliminer la plupart des produits corrosifs contenus dans la MEA et de nettoyerla solution de MEA contaminée provenant du puisard de MEA. Le débit à travers le vaporisateur

Chapitre III : Etude de la section de la décarbonatation

dépend de la propreté du système. Toutes les impuretés présentes sont non volatiles et peuvent être séparées de la solution de MEA par la vaporisation d'une partie de la MEA.

Un soutirage latéral de la solution pauvre est effectué sur la conduite de sortie au fond du régénérateur.

Puisqu'un régulateur de niveau (LC-123) maintient le niveau du liquide dans le vaporisateur, le débit de MEA admis est fonction de la vitesse de vaporisation.

A mesure que la solution bouille, la concentration en MEA augmente jusqu'à ce que la vaporisation commence. Cette vapeur entre dans le régénérateur au-dessous du 25^{ème} plateau. Avant leur entrée dans le régénérateur, les vapeurs traversent un séparateur qui recueille tout liquide entraîné, lequel est envoyé dans le vaporisateur avec le courant d'alimentation.

Un équilibre est atteint lorsque la concentration en MEA de la phase vapeur est égale à celle de la solution entrant dans le vaporisateur. Cependant, étant donné que des impuretés à haut point d'ébullition s'accumulent dans le vaporisateur, la température de sortie de la vapeur a tendance à augmenter. Lorsqu'elle atteint environ 143°C, les impuretés accumulées doivent être enlevées. Ces impuretés peuvent être des solides très fins en suspension, des sels minéraux ou des produits de dégradation de l'amine.

Le vaporisateur ne doit pas être utilisé au-dessus de 148°C car ceci pourrait entraîner la vaporisation des impuretés et donc leur retour dans la solution MEA en circulation.

III.2.6. Système de stockage et puisard de MEA :

Chaque réservoir de stockage de MEA (3 au total) sert à alimenter deux unités de décarbonatation. Ces réservoirs sont situés dans les trains 1, 3 et 5. Chaque réservoir a une capacité de 128,5 m³.

Le réservoir de stockage de MEA (135-F) constitue la réserve de solution et suffit à approvisionner les trains 1 et 2 ; le réservoir (335-F) approvisionne les trains 3 et 4 et le réservoir (535-F) les trains 5 et 6.

Au sommet de chaque réservoir de stockage de MEA est installée une arrivée d'azote (N₂) comportant une vanne de régulation de pression. Ces vannes doivent être réglées de manière à assurer une faible pression positive dans les réservoirs pour empêcher l'entrée d'air. Des reniflards (événets) et des indicateurs locaux de niveau sont également prévus.

Les indicateurs de pression (PI-125) et de température (TI-I04) complètent les accessoires. Les réservoirs de stockage sont également utilisés en tant que capacités temporaires de MEA provenant de l'un ou l'autre des deux trains respectifs, lorsqu'il faut purger le système de MEA par pompage à des fins d'entretien.

Chapitre III : Etude de la section de la décarbonatation

Le puisard de MEA (134-F) et la pompe du puisard (135-J) sont utilisés pour le bac de stockage de MEA. Le puisard reçoit les fuites et les purges de MEA du système. Il sert également à mélanger la solution aqueuse de MEA pour la charge initiale, et fournit l'appoint normal à l'unité de traitement par MEA.

Une partie de ce réservoir est souterraine. Le collecteur de purge est raccordé au bas du puisard. La pompe du puisard de MEA (135-J) aspire depuis le fond du réservoir et peut transférer la solution de MEA à l'aspiration de la pompe de circulation (131-J), à l'entrée du vaporisateur de MEA ou au réservoir de stockage (135-F). Des canalisations permettent de faire circuler la solution de MEA dans le puisard.

Le réservoir possède un raccord de remplissage installé au sommet pour l'établissement de la réserve initiale de MEA. Lorsque la MEA est introduite, du condensat est ajouté en quantité suffisante pour former une solution à 15%. Il est possible de faire circuler le contenu du réservoir pour assurer un mélange convenable jusqu'à ce que les 15% soient atteints, après quoi la solution peut être transférée dans le réservoir de stockage (135-F) pour la constitution de la réserve initiale. Cette opération s'effectue essentiellement par lots. Comme indiqué précédemment, la solution diluée peut être transférée à d'autres endroits, différents de ceux indiqués ci-dessus.

Le produit qui entre dans le puisard de MEA par le collecteur souterrain est une solution de MEA provenant de la purge des unités suivantes :

- Du régénérateur,
- Du rebouilleur et du ballon de reflux,
- Du vaporisateur de MEA,
- De l'échangeur de chaleur de MEA (133-C),
- Du refroidisseur de MEA (132-C),
- Du ballon de séparation des hydrocarbures (137-F),
- De l'absorbeur de CO₂ (131-E),
- Du filtre à cartouche de MEA (131-L),
- Du filtre à charbon (132-F) et
- Des purges de fond du réservoir de stockage de MEA.

Chapitre III : Etude de la section de la décarbonatation

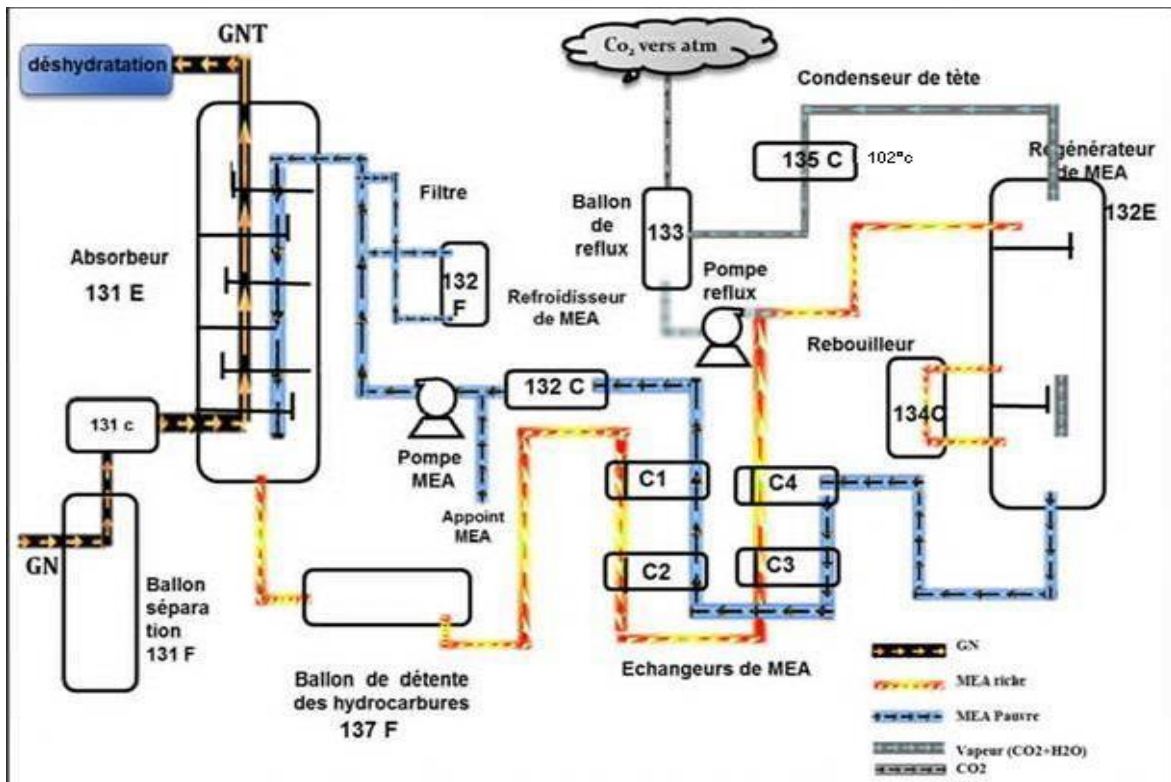


Figure.III.02 . Schéma de section de décarbonatation (train 100)

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de donner les résultats déterminés par la simulation d'unité d'élimination du dioxyde de carbone contenu dans le gaz naturel à différentes concentrations (2,6% - 3,4%) par le solvant chimique monoéтанолamine « MEA ».

La simulation peut être définie comme l'utilisation d'un modèle mathématique pour générer une description du comportement d'un système physique (procédé).

L'avantage majeur de la simulation est la fourniture d'un bon aperçu du comportement du système réel. Cet aperçu peut être difficile de l'avoir à travers l'expérience et l'intuition seule, en particulier pour les systèmes complexes avec plusieurs variables interactives [12]

IV.2. Présentation du logiciel de simulation Hysys :

HYSYS n'est pas le logiciel de simulation le plus flexible, ni le plus utilisé dans l'industrie, mais il a l'avantage d'être convivial et facile à utiliser une fois que les éléments de base sont compris. HYSYS a été développé pour l'industrie du pétrole, bien qu'il soit utilisé pour d'autres types de procédés chimiques. Les simulations sont accomplies en utilisant les outils des menus. En plus, il dispose d'une interface graphique pour la construction des diagrammes du procédé (PDF – Process Flow Diagrams). On présente ici les étapes nécessaires pour une simulation [12].

IV.3. Définition de Hysys :

Le Simulateur HYSYS est un ensemble des modèles mathématiques des opérations unitaires (ballon, colonne de distillation, compresseur, vanne...etc.), ces opérations sont connectées dans un schéma de procédé PFD par le courant d'information généré dans ces opérations.

Donc le HYSYS est un programme informatique pour la simulation des procédés de l'industrie de gaz, des procédés de raffinage et de la pétrochimie,

- A l'état stationnaire.
- En situation dynamique.

Le HYSYS peut être utilisé pour :

- Engineering.
- Établissement des bilans de matière et d'énergie d'un procédé industriel.
- Dimensionnement des équipements.
- Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de composition de l'alimentation.
- Détermination des performances des équipements

Pour l'utilisation du HYSYS l'utilisateur doit :

- Choisir un modèle thermodynamique et les constituants.
- Établir le schéma de procédés PFD.
- Spécifier les paramètres nécessaires de chaque opération.
- Il peut aussi dimensionner des équipements.

Le HYSYS résout le schéma du procédé, les résultats sont des bilans de matières et d'énergie.

IV.4. Le choix du modèle thermodynamique :

Les logiciels de simulation donnent accès à plusieurs modèles thermodynamiques pour la prédiction de l'équilibre liquide vapeur, d'enthalpie et d'entropie ainsi que les propriétés de transports.

La réussite de la simulation dépend du choix du modèle thermodynamique, parce que ce dernier est établi pour une classe de fluide et un domaine de conditions pression et de température recommandée.

Pour les procédés de traitement du gaz, l'équation d'état de l'Amine est généralement le modèle recommandé. Elle contient les données pour modeler le processus de l'absorption et désorption des gaz acides

IV.5. Simulation du procédé de décarbonatation :

Pour Simuler le Processus de Décarbonatation, une étude comparative se fait entre :

- Résultats donnée par le Simulateur HYSYS.
- Conditions opératoires actuelles [12].

Les étapes de simulation

- **Le choix de model thermodynamique : amine.**
- **Le choix du la composition du gaz naturel :**

Le tableau IV.1 donne la composition du gaz d'alimentation

Tableau IV.1 : Composition du Gaz d'alimentation

| <i>Composition du gaz</i> | <i>Fraction molaire</i> |
|---------------------------|-------------------------|
| <i>Nitrogène</i> | 0,0323 |
| <i>CO₂</i> | 0,0341 |
| <i>Méthane</i> | 0,8223 |
| <i>Ethane</i> | 0,0766 |
| <i>Propane</i> | 0,0208 |
| <i>i-Butane</i> | 0,039 |
| <i>n-Butane</i> | 0,048 |
| <i>i-Pentane</i> | 0,016 |
| <i>n-Pentane</i> | 0,016 |
| <i>n-Hexane</i> | 0,019 |
| <i>H₂S</i> | 0,000 |

Les conditions d'opérateurs :

Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Paramètres opératoires

| | <i>Gaz riche</i> | <i>MEA Pauvre</i> |
|--------------------------|------------------|-------------------|
| <i>Température (°C)</i> | 39,6 | 40,3 |
| <i>Pression (Bar)</i> | 42,2 | 71 |
| <i>Débit (kg/h)</i> | 20000 | 67000 |
| <i>Concentration (%)</i> | 0 | 10,5 à 14,5 |

IV.6. Cinétique Chimique :

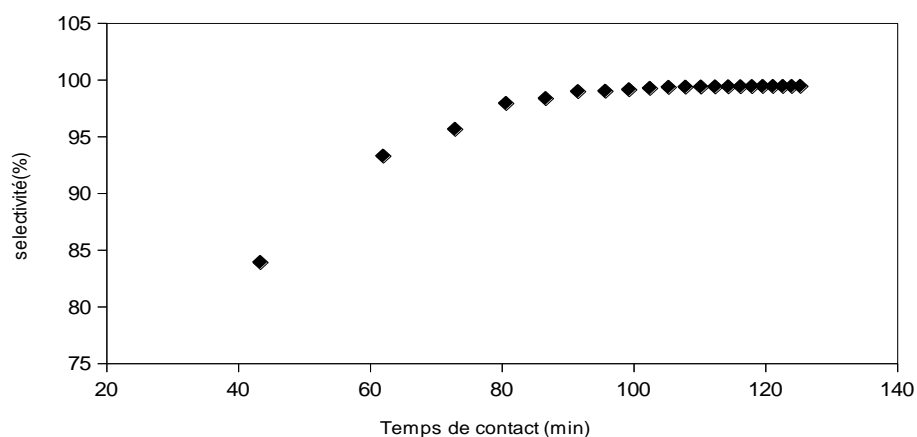


Figure IV.3. Effet du temps de contact sur sélectivité du CO₂ par PVC membranaire

La courbe montre le changement de la sélectivité en fonction du temps de contact.

On peut déviser cette allure en 3 parties :

La première partie [0-80,6 min] : Processus d'adsorption est plus rapide à cause les pores de la membrane étaient initialement vacants.

La deuxième partie [80,6-119.56 min] : Processus d'adsorption est lent jusqu'à l'équilibre indiquant aussi qu'il y a une augmentation monotone de la sélectivité, à cause des pores de la membrane contenant des molécules de CO₂.

la troisième partie ou le temps de contact est supérieur de 119,56 : Processus d'adsorption est nul à cause de la saturation totale des pores de la membrane par des molécules du CO₂.

IV.7. Modèle d'elovich :

Le modèle d'Elovich (1962) est basé sur un développement cinétique sur la base de l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption. L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes. La forme linéaire de cette équation. Elle dépend de α et β . que sont les coefficients d'Elovich, et qui représentent respectivement la vitesse initiale de sorption (min.mg/g) et la constante de désorption (mg/g). Les coefficients d'Elovich ont été calculés à partir des graphes de q_t en fonction de $\ln(t)$,

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln (\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} \ln (t)$$

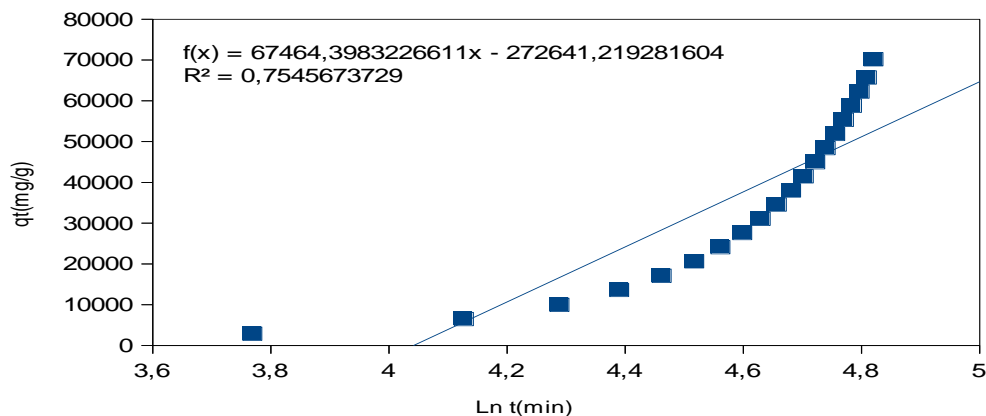


Figure IV.2. Isotherme d'adsorption d'Elovich du CO₂ par le PVC membranaire

On peut constater qu'il s'agit d'une courbe exponentielle et que l'augmentation de quantité de matière engendre systématiquement l'augmentation du temps.

$$qt = \frac{1}{\beta} * \ln (\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} \ln (t)$$

$$\frac{1}{\beta} = a \quad , \quad \frac{1}{\beta} = 67464.3983, \beta = \frac{1}{67464,3983} = 1.4822$$

$$\frac{1}{\beta} * \ln (\alpha * \beta) = b, \ln (\alpha * \beta) = \beta b, \alpha\beta = \exp^{\beta b}, \alpha = \frac{\exp^{\beta b}}{\beta}$$

$$\alpha = \frac{\exp(1.4822 * 272641.2192)}{1.4822} = 7.4111 * 10^5$$

IV.8. Pression transmembranaire :

$$PTM = \frac{P(\text{alimentation}) + P(\text{perméat})}{2} - P_{\text{perméat}}$$

➤ Le colmatage des membranes :

$$J = \frac{Q}{s} = Lp * PTM$$

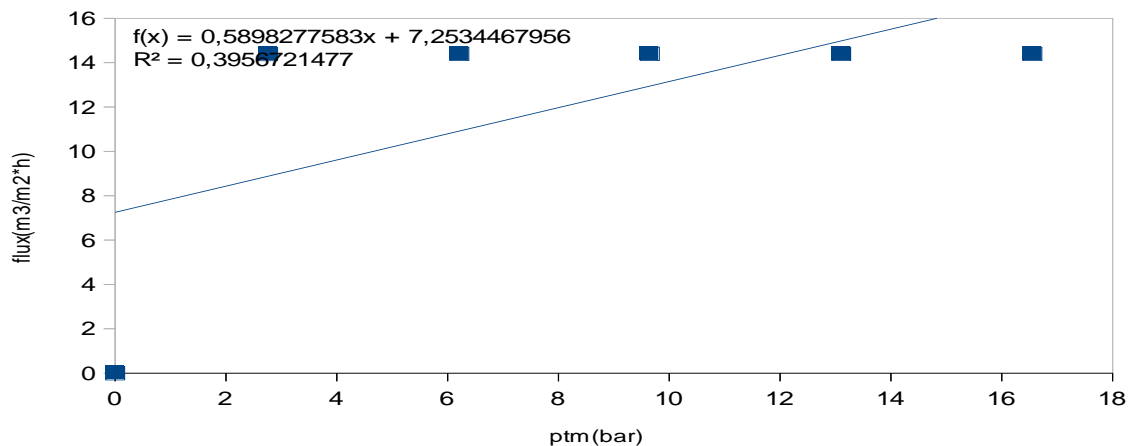


Figure IV.6. Effet de la pression transmembranaire sur le flux de gaz naturel stationnaire pour le PVC membranaire

L'évolution du taux du flux en fonction de la pression est représentée dans la courbe IV.6.

La variation du taux de flux est proportionnelle avec la pression exprimée en bar commençant par un flux 7.5 m³/m².h à la pression 0 bar jusqu'à 16 m³/m².h à une pression égale à 17 bars.

$$f(x) = 0.5898 x + 7.253446$$

Par projection, on trouve sur le schéma :

| PTM(bar) | R ² |
|----------|----------------|
| 2.76 | 0.39507214 |

IV.9. Modèle Henry : Ce modèle isotherme décrit adéquatement le processus d'adsorption à de faibles concentrations de sorte que toutes les molécules d'adsorbat sont sans interaction avec les molécules. Les concentrations dans les phases sont associées à une expression linéaire. Il s'exprime comme suit : **Cfiltrat = KD * Palimentation**

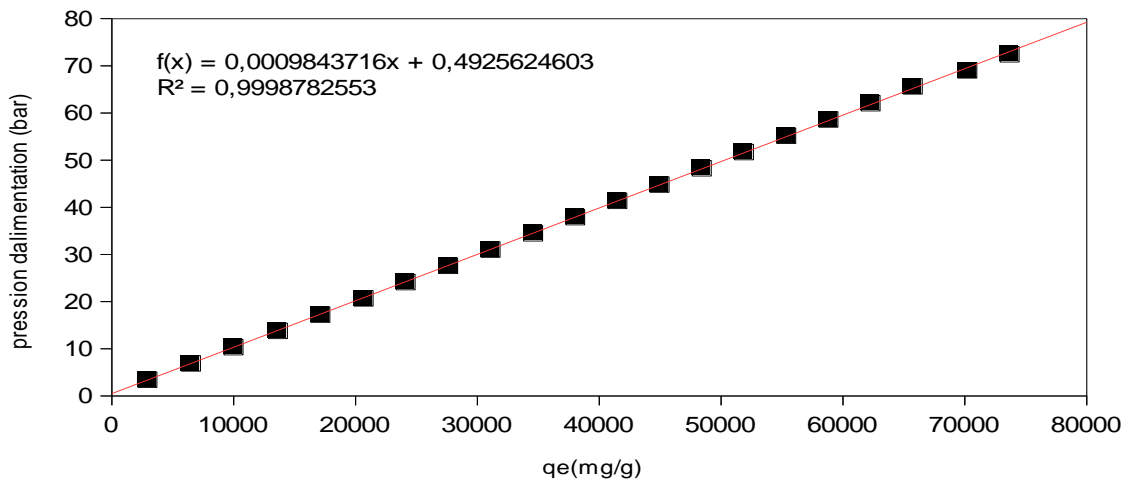


Figure IV.5. L'effet de la pression d'alimentation sur la concentration du perméat de CO₂ dans le PVC membranaire

On peut déduire le coefficient de la solubilité, qui est égal pour chaque membrane $9.84 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

La variation de la pression est proportionnelle à la quantité de matière transformé par membrane atteignant une valeur de 70 bars à une quantité d'environ 73000 mg/g.

| KD | R ² |
|----------------------|----------------|
| $9.84 \cdot 10^{-4}$ | 0.9998 |

➤ $\ln kd = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) :$

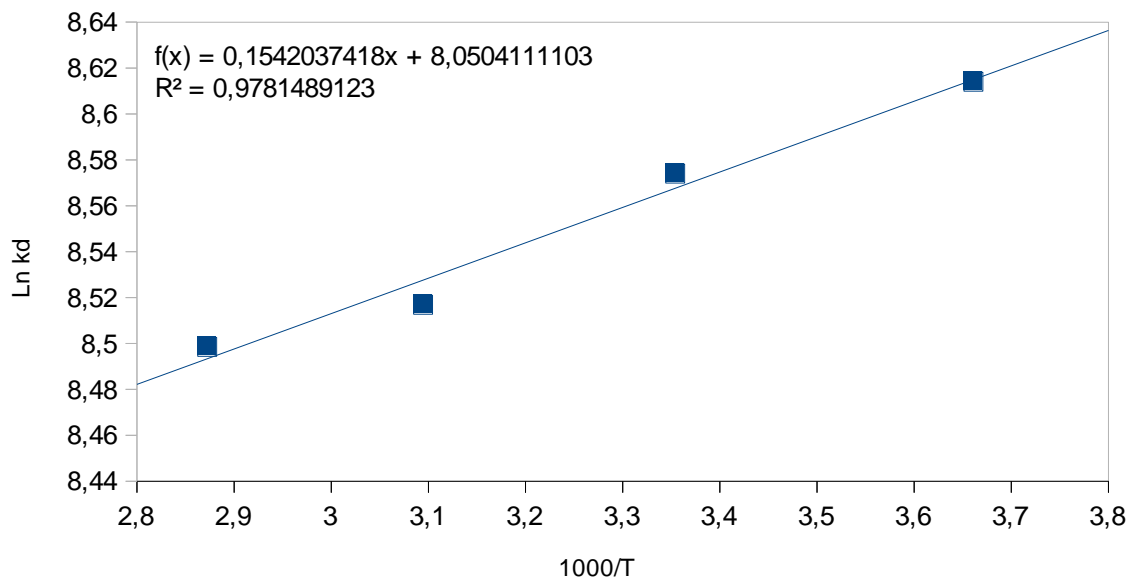


Figure IV.7. Courbe de variation de ln Kd en fonction de 1000/T

La courbe précédente représente la variation de ln Kd en fonction de 1000/T.

Ln Kd augmente lorsque la température tant à baisser ce qui est distingué par les variations des valeurs dans la courbe car lorsque la température diminue le ratio 1000/T augmente ce qui implique l'augmentation de Ln Kd.

| | ΔS (J/mol.K) | ΔH (kJ/mol.K) | ΔG (kJ/mol.K) | | | |
|-----|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|----------|---------|
| | | | 273.15K | 298.15 | 323.15 | 348.15 |
| PVC | 66.8955 | -1.2814 | -19.5539 | -18.6869 | -22.8986 | -24.571 |

- Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'élimination des molécules du CO_2 (adsorption) a eu lieu d'une façon spontanée et favorable.

Les valeurs négatives de l'enthalpie ΔH montrent que le processus est exothermique.

- Les valeurs de l'enthalpie qui sont inférieures de 40 KJ/mol indiquent que le processus de fixation du CO_2 sur la membrane du PVC_3 est probablement un phénomène de physisorption.

la loi de Gibbs : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

IV.10. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle se base sur les hypothèses suivantes :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, de l'adsorbant (adsorption localisée) Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules)

La surface est plate c-à-d uniforme à l'échelle microscopique.

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} * C_e + \frac{1}{q_{max} * k_e}$$

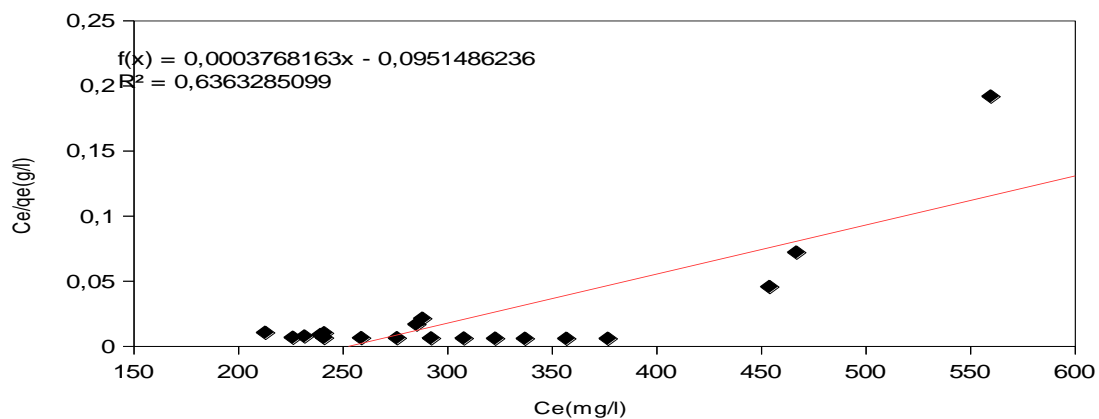


Figure IV.4. Isotherme d'adsorption de Langmuir du H₂S par le PVC membranaire

La courbe représente la variation de la quantité de matière transformé par membrane en fonction de concentration du filtre.

L'analyse effectuée montre que la quantité transformée par membre reste stable entre 200-380 mg/l puis elle augmente à une concentration supérieure à 450m/l.

$$y = ax + b \quad , \quad f(x) = 0.0003768163x - 0.951486236$$

$$a = 0.0003768163 \quad , \quad \frac{1}{q_{max}} = 0.0003768163$$

$$q_{max} = \frac{1}{0.0003768163} = 2702.7027027 \text{ mg/g}$$

$$b = \frac{1}{q_{max} * k_e} \quad , \quad b = 0.0951$$

$$K_e = \frac{1}{q_{max} * b} = \frac{1}{2702.7027 * 0.0951} = 0.0038 \text{ g/mg}$$

Conclusion générale

Le complexe GL2/Z est confronté à des problèmes d'exploitation sur les sections de décarbonatation dans l'ensemble des trains de procédé, du fait de l'utilisation de l'amine primaire MEA (Monoéthanolamine) comme solvant d'absorption.

Les principales préoccupations techniques enregistrées et qui restent liées à l'utilisation de ce solvant sont :

- ✓ Le moussage de la solution MEA.
- ✓ La corrosion du circuit MEA.
- ✓ L'entraînement de la MEA avec le gaz dans la colonne d'absorption.
- ✓ La dégradation de la MEA, entraînant une baisse du rendement d'absorption.
- ✓ La consommation énergétique élevée au niveau de la régénération du solvant.

Nous avons donc résolu une proposition comment contribution à l'étude de la décarbonations du gaz naturel Algérien au moyen d'une membrane en PVC

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] Manuel de service formation IAP, 2011.
- [2] Manuel de service formation GL2Z « Soft (Procède De Liquéfaction Du Gaz Naturel) Process »,2010.
- [3] Manuel opératoire du complexe GL2Z, 1993.
- [4] Manuel opératoire de procédé « section traitement », volume I ,1981.
- [5] Manuel de service formation GL2Z « Soft (Procède De Liquéfaction Du Gaz Naturel) Process »,1992.
- [6] Manuel opératoire GL2/Z, « Section fractionnement », Volume III, 1981.
- [7] Manuel opératoire du procédé de liquéfaction Complexe GL2 /Z. Mars 1979 p 2-174
- [8] Manuel de formation Industrie, « Décarbonatation du Gaz Naturel », UFR/ Gas Engineering& Refining.
- [9] Pierre C. Distillation. Absorption Colonnes garnies. Techniques de l'ingénieur, opérations unitaires : séparation Gaz-Liquide. "1993/03/10.
- [10] <https://www.lenntech.fr/membrane-systems-management->
- [11] JOHN POLASEK. Selecting Amines for Sweetening Units Bryan Research & Engineering, Department of Chemical Engineering Texas, A&M University, College Station, Texas.
- [12] Hysys Process Documentations, Hypotech, Ing, AEA Groupe, Calgary, 2000 (CD.ROM).

