



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

**Etude par chromatographie du résidu CO₂ dans le gaz naturel
au niveau du complexe GNL3Z**

Présenté par

BENYAHIA KAOUTER YOUSRA

Soutenu le 23 /06 / 2024 devant le jury composé de :

Président :	M ^{me} BENDENIA Souhila	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	M ^r KHEDIM Amine	MAA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M ^{me} DIB MERAD Hanaa	MCB	Université de Mostaganem
Co-Encadreur :	M ^{elle} MOULEBHAR Samia	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

Dédicace

*À MES PARENTS, POUR LEUR PROFOND AMOUR ET
LEUR FOI EN MOI, JE DÉDIE CE TRAVAIL, FRUIT DE
LEUR SACRIFICE ET DE LEUR ENCOURAGEMENT.
QUE DIEU LES PRÉSERVES ET LES ENTOURS DE SANTÉ.*

*À MON FRÈRE, MES SŒURS ET L'ENSEMBLE DE MA
FAMILLE BENYAHIA ET KEMAMINE.
JE VOUS EXPRIME MA PROFONDE GRATITUDE.*

*AUX AMIES ET CAMARADES DE CLASSE QUI ONT
JALONNÉ MON CHEMIN, MERCI POUR VOTRE SOUTIEN
ET VOTRE AMITIÉ.*

Remerciements

En premier lieu, Nous tenons à remercier le DIEU le tout puissant pour nous avoir donné : le courage, la patience et la bonne santé afin de mener ce projet à terme.

Un grand merci tout particulier à madame **Hanaa DIB MERAD**, Maître de conférences B à l'université de Mostaganem, qui a accepté de nous encadrer. Nous la remercierons, aussi, pour sa gentillesse, ses conseils, ses encouragements, ses remarques et surtout son aide précieuse.

Nos vifs remerciements vont, également, à Madame **Souhila BENDENIA**, Maître de conférences A à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury, c'est un grand honneur pour nous.

Nous voulons également exprimer nos sincères remerciements à monsieur **Amine Khedim**, Maître assistant A à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de juger et examiner ce travail.

Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude à M^{elle} **Samia MOULEBHAR** Samia, doctorante en génie électrique à l'université de Mostaganem, pour avoir consacré son temps à nous co-superviser et à nous guider tout au long de la réalisation de ce projet. Son expertise et ses conseils ont été déterminants pour notre réussite.

Nous adressons nos sincères remerciements à toutes personnes ayant contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail trouvent ici le témoignage de notre profond respect.

Résumé

Le gaz naturel (GN) est traité par un procédé de décarbonatation pour éliminer le dioxyde de carbone (CO₂). Ce procédé utilise la MDEA (monoéthanolamine) comme absorbant sélectif, capturant efficacement le CO₂ et réduisant sa concentration dans le GN à des niveaux acceptables, généralement inférieurs à 0,5%. Cette étape est cruciale pour éviter le givrage, la corrosion et la réduction du pouvoir calorifique, assurant ainsi la pureté du gaz avant la liquéfaction pour son transport et stockage efficaces.

L'étude par chromatographie en phase gazeuse (CPG/Méthaniseur), a été utilisée avant et après le traitement pour analyser le résidu de CO₂ et pour comprendre le processus de décarbonatation et évaluer son efficacité. À partir des analyses qualitatives par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du CO₂ dans le gaz naturel ainsi que le dosage acido-basique de CO₂ dans la MDEA pauvre et riche et le test de moussage. Les résultats suggèrent que le système d'absorption du CO₂ fonctionne efficacement. Cependant, des ajustements mineurs pourraient encore optimiser le processus de décarbonatation du GN.

Abstract

Natural gas (NG) is treated by a decarbonation process to remove carbon dioxide (CO₂). This process uses MDEA (monoethanolamine) as a selective absorbent, effectively capturing the CO₂ and reducing its concentration in the NG to acceptable levels, typically below 0.5%. This step is crucial to avoid icing, corrosion and calorific value reduction, thus ensuring gas purity prior to liquefaction for efficient transport and storage.

The gas chromatography study (GPC/Methanizer), was used before and after treatment to analyze the CO₂ residue and to understand the decarbonation process and evaluate its efficiency. Based on qualitative gas chromatography (GC) analysis of CO₂ in natural gas as well as acid-base determination of CO₂ in lean and rich MDEA and foaming test.

The results suggest that the CO₂ absorption system is operating efficiently. However, minor adjustments could still optimize the NG decarbonation process.

ملخص

تتم معالجة الغاز الطبيعي من خلال عملية إزالة الكربون لإزالة ثاني أكسيد الكربون تستخدم هذه العملية MDEA (أحادي الإيثانول أمين) كمادة ماصة انتقائية، حيث تلتقط ثاني أكسيد الكربون بشكل فعال وتقلل تركيزه في الغاز الطبيعي إلى مستويات مقبولة، بشكل عام أقل من 0.5%. تعتبر هذه الخطوة حاسمة لتجنب التثليج والتآكل وتقليل القيمة الحرارية، وبالتالي ضمان نقاء الغاز قبل تسيله من أجل نقله وتخزينه بكفاءة.

تم استخدام دراسة كروماتوغرافيا الغاز (CPG/Methanizer) قبل وبعد المعالجة لتحليل بقايا ثاني أكسيد الكربون وفهم عملية إزالة الكربون وتقييم فعاليتها. من التحليلات النوعية بواسطة التحليل اللوني للغاز لثاني أكسيد الكربون في الغاز الطبيعي بالإضافة إلى الجرعة الحمضية القاعدية لثاني أكسيد الكربون في MDEA الخالية من الدهون والغنية واختبار الرغوة. تشير النتائج إلى أن نظام امتصاص ثاني أكسيد الكربون يعمل بكفاءة. ومع ذلك، لا يزال بإمكان التعديلات الطفيفة تحسين عملية إزالة الكربون من الغاز الطبيعي

Sommaire

Dédicaces	
Remerciements	
Résumé	
Sommaire	
Introduction générale	1
CHAPITRE I : DESCRIPTION DU GNL3Z ET GENERALITES SUR LE GAZ NATUREL	
I.1. INTRODUCTION	2
I.2. LE COMPLEXE GNL3/Z	2
I.2.1 Présentation	2
I.2.2 Position géographique	2
I.2.3. Description de la zone procédée du complexe GNL3Z	3
I.3. LE GAZ NATUREL	5
I.3.1 Propriétés physicochimiques du gaz naturel	5
I.3.2 Composition du gaz naturel	6
I.3.3 Les types des gaz naturels	7
I.4. LE TRANSPORT ET LE STOCKAGE	8
I.5. LE GAZ NATUREL EN ALGERIE	10
I.5.1 Consommation de gaz naturel	11
I.6. TRAITEMENT DE GAZ NATUREL	11
I.6.1. La décarbonatation	11
I.6.2. Le Methyldiethanolamine (MDEA)	12
I.7. CONCLUSION	13
CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES	
II.1 INTRODUCTION	14
II.2. LE LABORATOIRE DU COMPLEXE	14
II.2.1. Appareil d'Essai de Formation de Mousse	14
II.2.2. L'aréomètres (densité de solution de l'amine)	15
II.3. METHODE D'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE	16
II.3.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)	17
II.3.2 Principe d'une installation de CPG	18
II.3.3. Appareillage (CPG)	18
II.3.4. La CPG Méthaniseur	24
II.4. CONCLUSION	25

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. INTRODUCTION	26
III. 2. PROBLEMATIQUE	26
III.3. LES ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG) DU GAZ NATUREL ALIMENTE	27
III.3.1 Les analyses des traces de CO2 dans le GN selon l'UOP 603	27
III.3. 1. 1. Les résultats des analyses effectuées par CPG	28
III.3.1.2. La teneur en CO2 dans le gaz naturel à l'entrée et à la sortie	31
III.4 LE DOSAGE DU POURCENTAGE DE L'EAU DE LAVAGE	32
III.4.1 Résultats du dosage de l'eau de lavage	33
III.5 DOSAGE DU POURCENTAGE EN POIDS %MDEA DANS LA SOLUTION MDEA	35
III.5.1. Résultat Dosage de la MDEA dans la solution aqueuse	37
III.6 LE TESTE DE MOUSSAGE	38
III.7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	40
CONCLUSION GENERALE	42
BIBLIOGRAPHIE	43

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le gaz naturel (GN) est une source d'énergie fossile importante, utilisée pour la production d'électricité, le chauffage et la fabrication de produits chimiques. Cependant, le GN peut contenir des impuretés, telles que le dioxyde de carbone (CO_2), qui peuvent avoir un impact négatif sur sa qualité et son utilisation. Le CO_2 peut réduire la valeur calorifique du gaz naturel et corroder les équipements de transport et de stockage. Il est donc important de quantifier et d'éliminer le CO_2 du gaz naturel avant sa commercialisation.

La chromatographie est une technique analytique puissante qui peut être utilisée pour séparer et quantifier les composants d'un mélange gazeux. Dans le cas du gaz naturel, la chromatographie en phase gazeuse (CPG) est la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la teneur en CO_2 .

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier la teneur en CO_2 dans le gaz naturel au niveau de l'unité de décarbonatation du complexe GNL3Z, en utilisant la technique de CPG. De ce fait, notre travail consiste à effectuer des analyses par chromatographie en phase gazeuse du gaz naturel contenant 1,06 % en CO_2 avant et après l'opération de l'absorption MDEA afin de montrer l'efficacité de cette dernière.

Le mémoire est structuré en trois chapitres principaux, après une introduction générale. Le premier chapitre consiste en une description du complexe GNL3Z et des généralités sur le gaz naturel et son traitement au sein du complexe. Le deuxième décrit la méthodologie expérimentale utilisée pour les différentes analyses effectuées au niveau du laboratoire du complexe. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus de l'analyse par CPG des échantillons de gaz naturel du complexe GNL3Z. Les résultats seront discutés en comparaison avec les normes en vigueur. Une conclusion générale achèvera ce mémoire.

I.1. INTRODUCTION

Ce chapitre consistera en une présentation du complexe GNL3Z et une étude bibliographique concernant le gaz naturel, ses propriétés physico-chimiques, sa composition, sa production et ses utilisations ainsi que les différents types de gaz naturel et les traitements du GN garantissent un transport sûr et efficace, protègent les installations et contribuent à la production d'une énergie propre et fiable.

I.2. LE COMPLEXE GNL3/Z

I.2.1 Présentation

Le complexe GL3Z est une usine entièrement nouvelle qui se compose d'un méga train de GNL (gaz naturel liquéfié). La capacité de production annuelle du train de GNL est de 4,7 millions de tonnes (nettes dans les cargos de GNL). L'usine GL3/Z produit du GNL mais aussi de l'éthane, du propane, du butane, de la gazoline et un courant de l'hélium brut. La production et la capacité de stockage et chargement des différents produits sont regroupées dans le tableau I.1. Le Gaz naturel liquéfié produit dans l'usine de GNL est exporté vers les marchés internationaux, tandis que les composants plus lourds, comme le GPL et la gazoline sont extraits et exportés séparément.

Tableau I.1 : la capacité de production et de stockage des différentes produites.

Produits	GNL	Propane	Butane	Gazoline	Ethane
Capacité de production (tonne/an)	4,7 million	275000	58000	47000	300000
Capacité de stockage et chargement (m³)	360000	58000	12000	1800	

I.2.2 Position géographique

Le complexe est situé le long de la côte de la Méditerranée à Bethioua, à l'est d'Arzew, dans la zone du port industriel d'Arzew El Djedid. Le site d'une surface totale de 54,6 ha, est bordé du l'usine GP1Z et l'usine de dessalement à l'est, de GL2Z à l'Ouest, la mer méditerranée et la rue du port au nord et la route principale de la zone industrielle est au sud, comme illustrée sur la figure I.1.

CHAPITRE I : DESCRIPTION DU GNL3Z ET GENERALITES SUR LE GAZ NATUREL

L'usine GNL-3Z est un projet du groupe SONATRACH, d'un contrat signé le 26 juillet 2008. C'est une installation entièrement nouvelle composée d'un train de GNL et de toutes les infrastructures nécessaires y compris les utilités, le stockage et les chargements des navires.

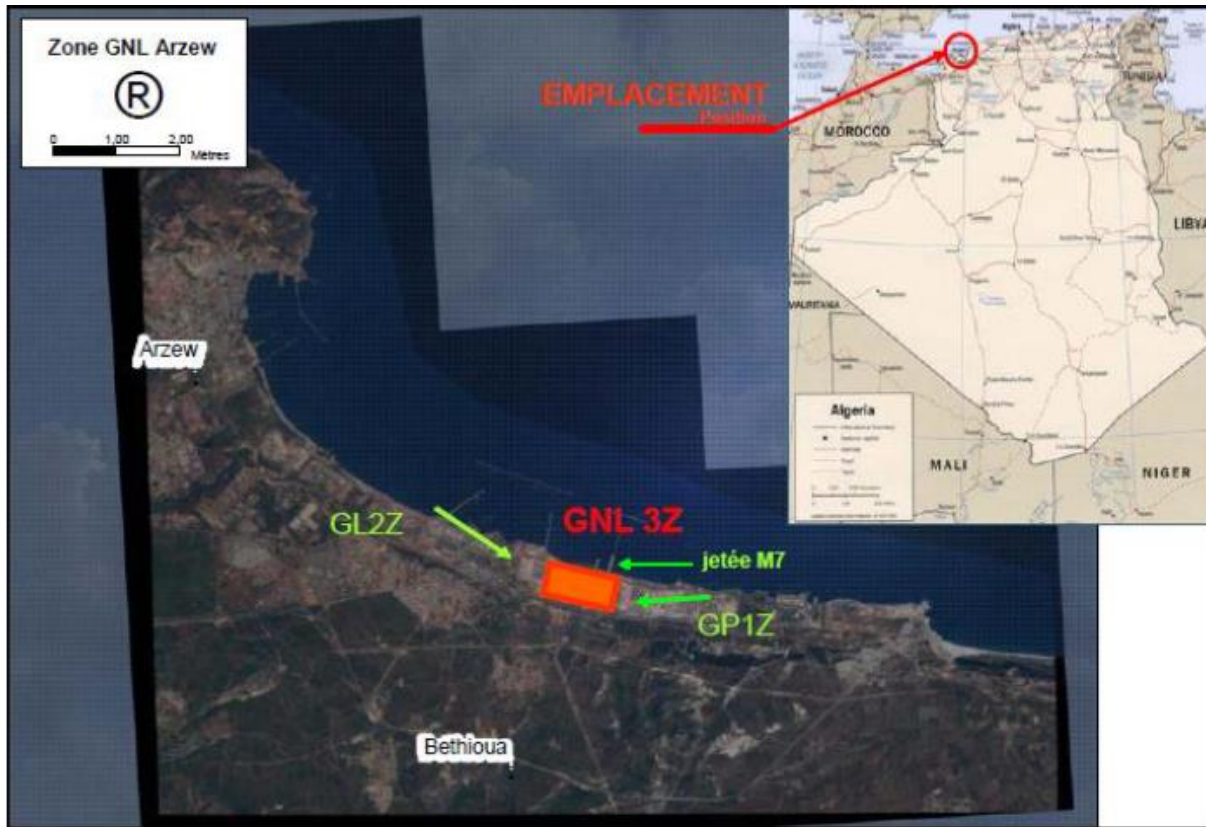


Figure I.1 : position géographique de GNL3Z.

I.2.3. Description de la zone procédée du complexe GNL3Z

La zone procédée comporte une zone d'utilités, une zone de fabrication et un terminal de stockage. Notre étude est située dans la zone fabrication et précisément aux unités : démercurisation, décarbonatation, déshydratation et liquéfaction.

I.2.3.a Unité de démercurisation (unité 11)

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

I.2.3.b Unité de décarbonatation (unité 12)

CHAPITRE I : DESCRIPTION DU GNL3Z ET GENERALITES SUR LE GAZ NATUREL

L'objectif de l'unité est l'élimination des gaz acides et la réduction du CO₂ dans le gaz d'alimentation provenant de l'unité 11, ayant une concentration inférieure à 50ppm vol.

L'unité 12 est divisée en sections, décrite sur la figure I.2, on cite :

- 1- Absorption de CO₂ avec l'MDEA
- 2- Régénération du MDEA riche
- 3- Thermo oxydation de l'Off-gaz
- 4- Dispositifs annexes (système de drainage de l'MDEA, système anti-mousse, etc.)

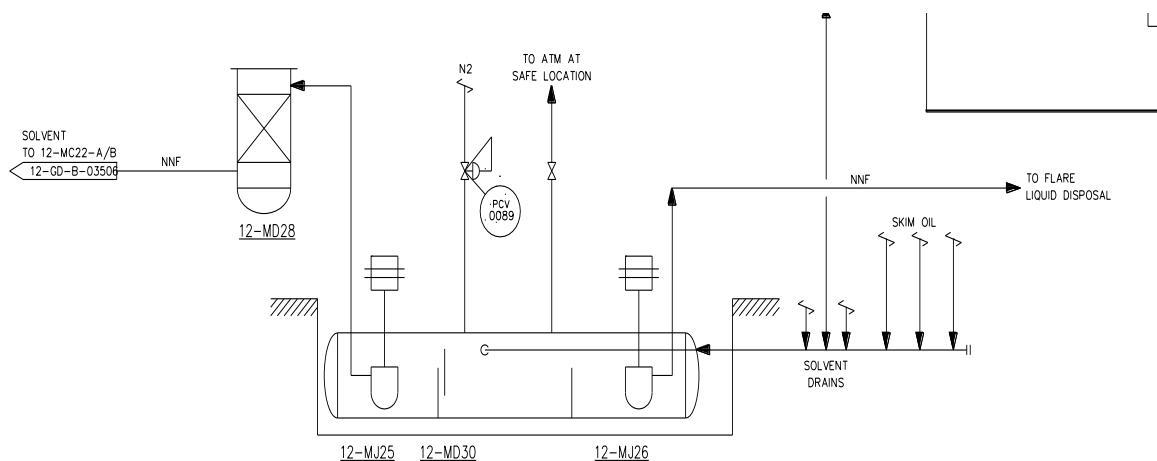


Figure I.2 : Unité de décarbonatation

I.2.3.c Unité de déshydratation (unité 13)

L'objectif de la déshydratation est de réduire la teneur en eau dans le gaz naturel d'alimentation décarbonaté provenant de l'unité 12, afin d'éviter que l'eau ne gèle dans les unités cryogéniques en aval. L'unité 13 a été conçue pour produire un gaz sec avec une teneur en eau maximum de 0,5 ppm en volume.

I.2.3.d Unité de liquéfaction (unité 15)

L'objectif de l'unité de liquéfaction est de produire du gaz naturel liquéfié (GNL), répondant à une qualité de marche spécifique, et un courant d'hélium brut.

Le gaz résiduel entrant dans l'unité 15 ne contient aucune des impuretés principales, telles que l'eau, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures lourds et le mercure. Ainsi, ces impuretés ne se solidifient pas à basse température et n'endommagent ni l'échangeur cryogénique principal (Main Cryogenic Heat Exchanger « MCHE ») ni la bête froide.

CHAPITRE I : DESCRIPTION DU GNL3Z ET GENERALITES SUR LE GAZ NATUREL

Les unités de liquéfaction et de réfrigération sont basées sur la licence d'Air Product and Chemicals Inc.'s (APCI), le procédé propane-réfrigérant mixte qui utilise un seul MCHE.

La production de GNL dépend de la puissance de la turbine à gaz disponible pour les compresseurs de réfrigérant et des exigences d'alimentation spécifique (MW/tonnes de GNL).

Le gaz résiduel est d'abord refroidi au moyen d'un cycle de réfrigération au propane, puis il est liquéfié dans le MCHE au moyen de la boucle de refroidissement au réfrigérant mixte (Mixed Refrigerant, MR).

Le GNL sortant du MCHE à haute pression est détendu en trois étapes pour :

- 1- récupérer de l'énergie par une dilatation isentropique effectuée par la turbine hydraulique ;
- 2- récupérer un courant d'Hélium brut à exporter ;
- 3- réduire la teneur en azote du produit GNL avant qu'il soit acheminé vers le stockage au moyen des pompes cryogéniques dédiées.

I.3. LE GAZ NATUREL

Le gaz naturel (GN), aussi appelé gaz fossile, est un mélange gazeux d'hydrocarbures constitué principalement de méthane (CH_4), mais comprenant généralement une certaine quantité d'autres alcanes supérieurs, et parfois un faible pourcentage de dioxyde de carbone, d'azote, de sulfure d'hydrogène ou d'hélium. Il se trouve naturellement dans les roches poreuses du sous-sol terrestre ou marin et est formé à partir de la décomposition de matière organique sur des millions d'années.

I.3.1 Propriétés physicochimiques du gaz naturel

Le GN est gazeux dans les conditions normales de température et de pression (TNP), il est incolore, insipide et inodore mais il peut contenir un produit odorant comme le mercaptan pour la détection des éventuelles fuites. Les différentes propriétés physiques du gaz naturel sont résumées dans le tableau I.2

Tableau I.2 : Propriétés physiques du gaz naturel

Propriétés	Indications
Masse molaire	16,7 g/mol
Densité de vapeur à 15 °C	0,58 (plus léger que l'air =1)
Masse volumique	0,72 g/cm ³
Point de liquéfaction	109 K
Point de solidification	88 K
Solubilité dans l'eau	0,00023 g/mol
Pourcentage de substances volatiles (%)	100 %

On peut citer quelques propriétés chimiques du gaz naturel :

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

I.3.2 Composition du gaz naturel

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

Sous sa forme commercialisable, Le gaz naturel est considéré comme un combustible propre. La composition du gaz naturel est résumé dans le tableau I.3, il ne contient presque pas de soufre et ne produit pratiquement aucun dioxyde de soufre (SO₂). Ses émissions d'oxydes d'azote sont plus faibles que celles du pétrole ou du charbon et celles de gaz carbonique (CO₂) sont inférieures à celles des autres combustibles fossiles.

Tableau I.3 : la composition GN dans le complexe GNL3Z

Composant	% Molaire
Hélium	0,19
Azote	5,78
Méthane	82,49
Ethane	07,25
Propane	2,35
Isobutane	0,47

Normal-butane	0,68
Iso-pentane	0,15
Normal-pentane	0,19
Hexane	0,23
CO ₂	0,21
H ₂ O	0,01

I.3.3 Les types des gaz naturels

Le gaz naturel se décline en plusieurs catégories, en fonction de son origine et de sa composition :

I.3.3.a. Gaz naturel conventionnel

Gaz non associé : Le type le plus courant, extrait de gisements souterrains. Sa composition est majoritairement du méthane (CH₄), avec des traces d'autres hydrocarbures et gaz non combustibles.

Gaz associé : Présent dans les réservoirs de pétrole, il est séparé du brut lors de l'extraction. Sa composition est similaire au gaz non associé, mais peut contenir davantage de propane (C₃H₈) et de butane (C₄H₁₀).

I.3.3.b. Gaz non conventionnels

Gaz de schiste : Piégé dans des roches de schiste imperméables, son extraction nécessite des techniques de fracturation hydraulique controversées. Sa composition est comparable au gaz naturel conventionnel.

Gaz de charbon : Naturellement présent dans les pores du charbon, il est libéré par chauffage ou dégazage des gisements. Sa composition peut inclure du méthane, du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'azote (N₂).

Gaz biométhane : Issu de la décomposition de matières organiques (déchets agricoles, agroalimentaires, etc.), il est une source d'énergie renouvelable. Sa composition est majoritairement du méthane.

Hydrates de méthane : Glace riche en méthane présente dans les fonds marins et le pergélisol, son exploitation potentielle pose des défis technologiques et environnementaux.

I.3.3.c. Gaz sec

Le terme "gaz sec" désigne généralement le gaz naturel après traitement pour éliminer les hydrocarbures liquides et les gaz non combustibles (eau, CO₂, N₂, etc.). Ce processus le rend plus calorifique et facilite son transport par pipeline.

La distinction entre les types de gaz naturels repose sur leur origine et leur composition. Le gaz naturel sec est une catégorie spécifique de gaz naturel traité pour en augmenter la pureté et la valeur calorifique.

I.4. LE TRANSPORT ET LE STOCKAGE

Le stockage du gaz naturel est un processus essentiel pour assurer la disponibilité dans les réseaux de distribution, il permet de prévoir d'éventuelles ruptures. Il sert également de réserve de production lorsque le gaz naturel n'est pas utilisé immédiatement après production et transport. La consommation de gaz naturel étant très saisonnière (plus élevée l'hiver qu'en été), les réservoirs souterrains sont donc indispensables pour stocker les excédents du gaz en été, qui sont ensuite utilisés les mois d'hiver.

Le transport du gaz naturel est un processus complexe et sensible, qui nécessite une grande attention à la sécurité et à l'environnement. Il existe plusieurs moyens de transport du gaz naturel, tel que :

✓ Par gazoduc

C'est l'option la plus répandue, elle est quatre à cinq fois plus coûteuse que le transport du pétrole par pipeline. Le gaz doit être comprimé tous les 120 à 150 km par des stations de compression car c'est la différence de pression qui provoque le déplacement du gaz à une vitesse de 15 à 20 km/h. La figure I.3 schématise un gazoduc.



Figure I.3: Transport du gaz naturel par gazoduc.

✓ **Par méthanier**

Dans le cas de longues distances ou de difficultés liées aux conditions géopolitiques ou géographiques des pays traversés, le transport est fait par méthanier comme illustrée sur la figure I.4 Cela nécessite de liquéfier le gaz naturel pour simplifier son transport. Le taux de progression des échanges par méthanier augmente de 7 % par an.



Figure I.4: Transport du gaz naturel par méthaniers

I.5. LE GAZ NATUREL EN ALGERIE

Depuis 1964, l'Algérie joue un rôle crucial dans l'approvisionnement en gaz naturel de l'Europe, d'abord vers l'Angleterre puis vers la France, notamment grâce aux flux de GNL (Gaz Naturel Liquéfié). La Société Nationale des Hydrocarbures (SONATRACH) est au cœur de cette activité, occupant une place prépondérante dans l'économie algérienne. En effet, elle génère plus de 95% des recettes d'exportation du pays et contribue à plus de 51% des recettes budgétaires.

L'Agence internationale de l'énergie (AIE) classe l'Algérie au 10ème rang mondial des producteurs de gaz naturel en 2018, avec 2,4% de la production mondiale. Le pays se positionne également comme 7ème exportateur mondial de gaz naturel, représentant 5,2% du total mondial.

En 2019, l'Algérie a produit 86,2 milliards de m³ de gaz naturel, soit 3,10 EJ (exajoules), enregistrant une baisse de 8,1% par rapport à 2018 mais une progression de 12% depuis 2009. Cela place l'Algérie au 10ème rang mondial avec 2,2% de la production mondiale et au 1er rang en Afrique.

En 2019, les exportations de gaz naturel algérien par gazoduc ont atteint 26,7 Mds m³, principalement destinées à l'Espagne (11,4 Mds m³) et à l'Italie (9,7 Mds m³). Les exportations par voie maritime sous forme de GNL se sont élevées à 16,6 Mds m³, avec pour principales destinations la Turquie (5,8 Mds m³), la France (3,6 Mds m³) et l'Italie (2,9 Mds m³). Au total, ses exportations (42,3 Mds m³) placent l'Algérie au 7ème rang mondial avec 3,3% du total mondial, derrière la Russie, le Qatar, les États-Unis, la Norvège, l'Australie et le Canada.

En final, l'Algérie se distingue comme un acteur majeur dans le domaine du gaz naturel, tant sur la scène européenne qu'africaine. Son importance est renforcée par sa position de premier producteur africain et de 7ème exportateur mondial, consolidant ainsi son rôle crucial dans la sécurité énergétique de ses partenaires.

I.5.1 Consommation de gaz naturel

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

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

I.6. TRAITEMENT DE GAZ NATUREL

Avant d'être liquéfié et transporté, le gaz naturel doit subir une étape de purification cruciale : c'est à dire élimination des trois éléments indésirables qui pourraient nuire au bon fonctionnement des installations :

- **Le dioxyde de carbone (CO₂)** : Aussi appelé gaz carbonique, il peut se condenser et se solidifier à des températures basses, supérieures à celle de la liquéfaction du gaz naturel (-160°C). Ce phénomène provoquerait l'obstruction des tuyauteries et des équipements.
- **L'eau** : Sa présence est également problématique car elle peut geler et bloquer les installations.
- **Le mercure** : Cet élément toxique peut endommager les équipements et représente un danger pour la santé.

I.6.1. La décarbonatation

L'élimination de CO₂ du gaz naturel est de réduire la teneur en dioxyde de carbone afin d'obtenir un gaz naturel de haute qualité pour le procédé de liquéfaction. Le CO₂ est considéré comme un contaminant indésirable car il peut provoquer des problèmes de corrosion et la solidification lorsqu'il est présent dans le gaz liquéfié. Par conséquent, l'élimination efficace du CO₂ est essentielle pour garantir la fiabilité et la rentabilité du processus de liquéfaction.

La décarbonatation est conçue pour traiter jusqu'à 2 % mole et réduction le CO₂ à 50 ppm dans le gaz naturel (GN). Le principe de la décarbonatation est illustré sur la figure I.6.

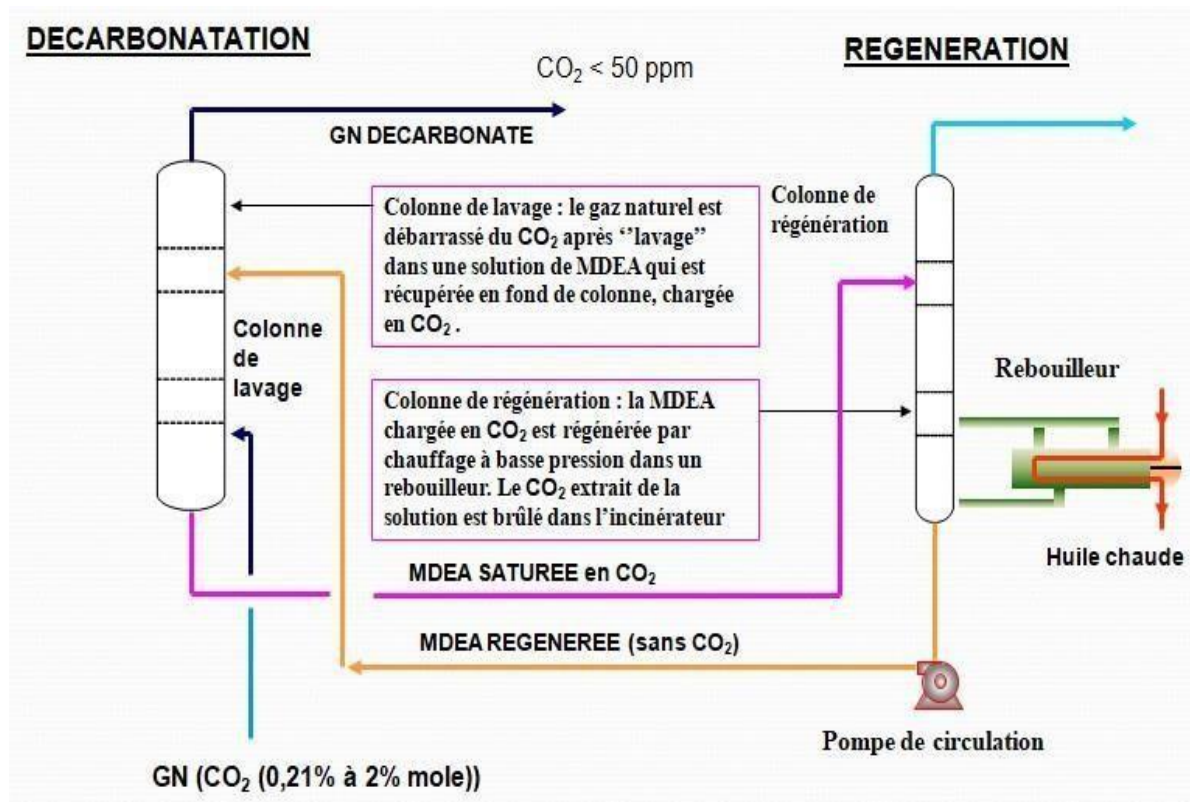


Figure I.6: Principe général de la décarbonatation.

I.6.2. Le Methyldiethanolamine (MDEA)

La N-methyldiethanolamine, connue sous le nom de methyldiethanolamine et plus communément sous le nom de MDEA, est un composé organique de formule $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$.

La N-Methyldiethanolamine est une amine tertiaire largement utilisée comme agent édulcorant dans les raffineries de produits chimiques, de pétrole de production de gaz synthèse et de gaz naturel. La N-Methyldiethanolamine purifie les gaz, en particulier le gaz naturel, pour éliminer le dioxyde de carbone éliminable en vrac et est également utilisée comme agent d'épuration et d'extraction dans le traitement des gaz.

I.8. CONCLUSION

Le gaz naturel s'impose comme une source d'énergie majeure, appréciée pour ses atouts environnementaux et son efficacité énergétique. Le complexe GNL3Z joue un rôle crucial dans le traitement et la distribution de cette ressource précieuse. En conjuguant une présentation détaillée de ce complexe avec une étude bibliographique complète sur le gaz naturel, ce chapitre offre une compréhension approfondie de cette source d'énergie et de son importance dans le paysage énergétique actuel.

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES

II.1 INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de fournir au lecteur une description claire et complète de la méthodologie employée dans ce travail ainsi que la théorie qui repose cette étude, en présentant de manière détaillée l'ensemble des éléments nécessaires à la réalisation de la partie expérimentale réalisée au niveau du laboratoire du complexe GNL3Z.

II.2. LE LABORATOIRE DU COMPLEXE

Le laboratoire d'analyse de GL3/Z se positionne comme un partenaire incontournable pour les acteurs de l'industrie gazière en leur offrant un panel d'outils analytiques de pointe destinés à la maîtrise de la qualité du gaz naturel et à l'optimisation des procédés de traitement. Les prestations offertes sont :

➤ **Analyses du gaz naturel :** La chromatographie en phase gazeuse (CPG) entre en jeu pour identifier et quantifier avec précision les différents composants présents dans le gaz naturel à sa composition naturelle. Cette analyse minutieuse permet d'obtenir une image claire de la qualité du gaz et de ses propriétés, assurant ainsi une meilleure compréhension de ses caractéristiques.

➤ **Analyses du MDEA :**

Dosage de la concentration de MDEA : La concentration de MDEA dans le solvant est mesurée avec rigueur afin de garantir son efficacité optimale dans le processus de décarbonatation.

Analyse du CO₂ dans le solvant MDEA : Le CO₂ absorbé par le MDEA lors de la décarbonatation est quantifié à la fois à l'entrée et à la sortie de la colonne de décarbonatation. Cette analyse pointue permet d'évaluer l'efficacité du processus et d'optimiser les paramètres d'exploitation pour une performance accrue.

II.2.1. Appareil d'Essai de Formation de Mousse

L'appareil d'essai de formation de mousse est un outil crucial pour mesurer la propension à la formation de mousse des solutions d'amine aqueuses. Cette propriété est d'une importance capitale dans divers domaines, notamment le traitement du gaz naturel et la production de

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES

produits pétrochimiques. En effet, une mousse excessive peut entraver le processus, réduire l'efficacité et engendrer des problèmes de sécurité.

L'appareil se compose des éléments suivants :

- **Un cylindre gradué de 500 ml** : Ce cylindre sert à contenir la solution d'amine aqueuse dont la tendance à la formation de mousse sera évaluée. Sa transparence permet une observation aisée de la mousse formée.
- **Un bécher de 250 ml** : Ce bécher sert à recueillir la mousse générée lors de l'essai. Sa capacité permet de quantifier le volume de mousse produit.
- **Le diffuseur sphérique en pierre poreuse** : Ce diffuseur, caractérisé par un diamètre de pores défini, assure une distribution uniforme du gaz dans la solution d'amine. Cela garantit des conditions d'essai reproductibles et cohérentes.
- **Le tube de verre d'alimentation** : Ce tube relie le diffuseur à la source de gaz, permettant l'injection contrôlée du gaz dans la solution d'amine.
- **Le mesureur de débit de gaz** : Cet appareil permet de mesurer précisément le débit de gaz injecté dans la solution d'amine. Cette mesure est essentielle pour standardiser les conditions d'essai et garantir la comparabilité des résultats.
- **La vanne de comptage avec connexion d'entrée/sortie** : Cette vanne permet de réguler le débit de gaz et de chronométrer la durée de l'essai. La connexion d'entrée/sortie facilite le raccordement au système de gaz et la collecte de la solution après l'essai.

II.2.2. L'aréomètres (densité de solution de l'amine)

Les aréomètres sont des instruments essentiels pour déterminer la densité des solutions d'amine, une propriété cruciale dans divers domaines industriels. En effet, la densité fournit des informations précieuses sur la composition, la pureté et le comportement de la solution.

Les aréomètres utilisés pour les solutions d'amine se composent d'une série d'aréomètres universels couvrant la plage de densité de 1,00 à 1,10 g/cm³. Ces aréomètres sont fabriqués en verre flottant et sont calibrés pour comparer la densité d'un liquide à la densité de l'eau.

Pour mesurer la densité d'une solution d'amine avec un aréomètre, il suffit de suivre les étapes suivantes :

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES

1. Remplir un cylindre gradué avec la solution d'amine jusqu'à un niveau approprié.
2. Immerger délicatement l'aréomètre dans la solution, en veillant à ne pas toucher les parois du cylindre.
3. Laisser l'aréomètre se stabiliser et lire la valeur de la densité sur l'échelle graduée à la surface du liquide.
4. Noter la température de la solution, car la densité peut varier légèrement en fonction de la température.

Outre les aréomètres universels, il existe différents types d'aréomètres spécifiques à des applications particulières :

- **Aréomètres Baumé** : Utilisés pour mesurer la densité des liquides plus denses que l'eau, comme les solutions salines ou les acides forts.
- **Aréomètres pour le sel** : Indiquent le pourcentage de sel en poids dans une solution saline.
- **Aréomètres API** : Utilisés pour mesurer la densité des produits pétroliers selon l'échelle standard définie par l'American Petroleum Institute (API).
- **Aréomètres Tralles et Proof** : Mesurent le pourcentage d'alcool éthylique par poids dans une solution aqueuse.

II.3. METHODE D'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE

La chromatographie est une méthode d'analyse précieuse qui permet de séparer les différents constituants présents dans des mélanges variés. Elle s'avère particulièrement utile pour identifier et quantifier des composés au sein d'échantillons divers, offrant ainsi une information précieuse dans de nombreux domaines scientifiques.

Le principe fondamental de la chromatographie repose sur les interactions entre un composé et deux phases non miscibles : une phase stationnaire, généralement fixée sur un support solide, et une phase mobile qui se déplace le long de celle-ci. Lorsque le mélange à analyser est introduit dans la phase mobile, ses différents composants migrent à des vitesses distinctes en fonction de leurs affinités respectives pour les deux phases. Cette différence de migration permet de séparer physiquement les composants du mélange, les rendant ainsi accessibles à une analyse ultérieure.

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES

La chromatographie a donné naissance à une multitude de techniques analytiques instrumentales, chacune présentant des caractéristiques et des applications spécifiques. Son domaine d'applicabilité est extrêmement vaste, englobant des domaines aussi divers que la chimie, la biologie, la médecine, l'environnement et l'industrie. Son efficacité et sa polyvalence en font un outil incontournable pour tout laboratoire analysant des composés moléculaires.

II.3.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Depuis plus de six décennies, la chromatographie en phase gazeuse (CPG) s'impose comme une technique d'analyse incontournable dans de nombreux domaines scientifiques. Son succès continu repose sur plusieurs atouts majeurs tel que :

- **Une sensibilité exceptionnelle** : La CPG permet de détecter des quantités infimes de composés, de l'ordre du picogramme pour certains d'entre eux, offrant une précision inégalée.
- **Une polyvalence remarquable** : La CPG s'adapte à une large gamme de composés, des plus simples aux plus complexes, présents dans des domaines aussi variés que la chimie, la biologie, l'environnement et l'industrie agroalimentaire.
- **Une rapidité d'analyse** : La mise en œuvre de la CPG est relativement simple et rapide, permettant d'obtenir des résultats dans un délai court.
- **Un potentiel d'automatisation élevé** : La CPG peut être aisément automatisée, ce qui en fait un outil précieux pour les analyses de routine et les contrôles qualité.

La CPG repose sur un principe simple de séparation des composés d'un mélange en fonction de leurs affinités respectives pour deux phases : une phase stationnaire, fixée sur un support solide, et une phase mobile gazeuse. Pour que la technique soit applicable, les composés à analyser doivent être préalablement transformés en phase gazeuse par chauffage. Cette contrainte limite son champ d'application aux composés moléculaires thermostables et suffisamment volatils.

Malgré cette limitation, la CPG trouve son utilité dans une multitude d'applications, allant du contrôle de la qualité des produits pharmaceutiques à l'analyse de la pollution atmosphérique. Les développements récents, tels que la chromatographie gazeuse à grande vitesse ou multidimensionnelle, ne font qu'accroître l'attractivité de cette technique.

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES

En finale, la chromatographie en phase gazeuse s'affirme comme une technique d'analyse incontournable, offrant une combinaison unique de sensibilité, de polyvalence, de rapidité et d'automatisation. Son champ d'application ne cesse de s'étendre grâce aux progrès technologiques, faisant de la CPG un outil indispensable pour de nombreux domaines scientifiques et industriels.

II.3.2 Principe d'une installation de CPG

Un appareil de CPG réunit dans un bâti unique, outre les trois modules classiques, injecteur, colonne et détecteur, un four thermostaté qui permet de porter, si nécessaire, la colonne à une température élevée. La phase mobile qui entraîne l'échantillon dans la colonne est un gaz, appelé gaz vecteur. Les débits, contrôlés avec précision, permettent une grande répétabilité des temps de rétention. Le principe d'une installation CPG est schématisé sur la figure II.1.

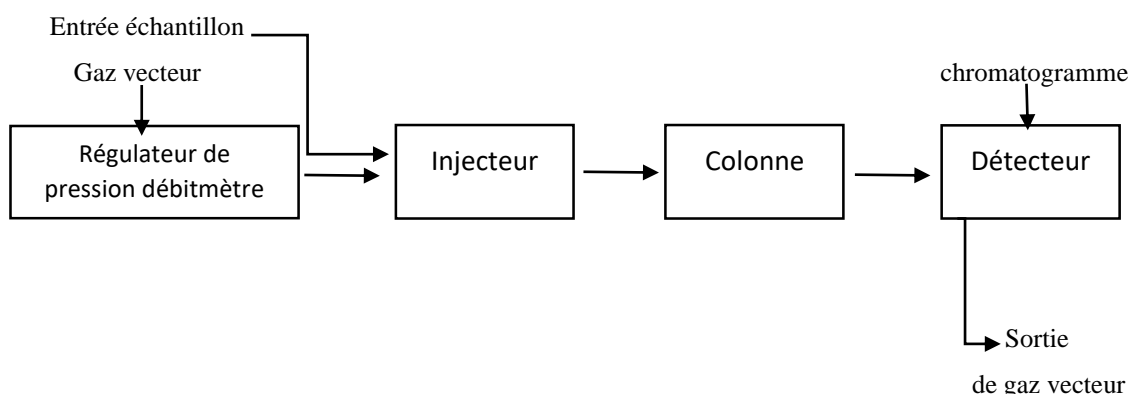


Figure II.1 : principe d'une installation CPG.

II.3.3. Appareillage (CPG)

Un chromatographe en phase gazeuse (CPG), illustré sur la figure II.2, est constitué de :

II.3.3. a. Système de gaz vecteur : servant à transporter le composant à travers la colonne à un débit constant. Le gaz vecteur est la phase mobile, son rôle est de véhiculer l'échantillon à travers la phase stationnaire jusqu'au détecteur. Ce dernier doit être : Inerte, pur, insoluble, et léger. Le choix du gaz vecteur dépend du type de détecteur, il y a quatre types de gaz utilisés sont : Hélium (He), Hydrogène (H₂), Azote (N₂) et Argon (Ar).

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES

II.3.3. b. Injecteur : l'injecteur est la porte d'entrée de l'échantillon dans le chromatographe. Il a deux fonctions : vaporiser et entrainer en tête de colonne l'échantillon mélangé au gaz vecteur, les caractéristiques des injecteurs ainsi que le mode d'injection, différent suivant les types de colonnes auxquels ils sont réunis de la manière dont est pratiquée l'injection, de sa rapidité, dépend la qualité de l'analyse. L'injecteur, schématisé sur la figure II.3, agit comme une interface entre l'échantillon et la colonne chromatographique, garantissant une introduction optimale du mélange à analyser pour une séparation et une identification précises des différents composants.

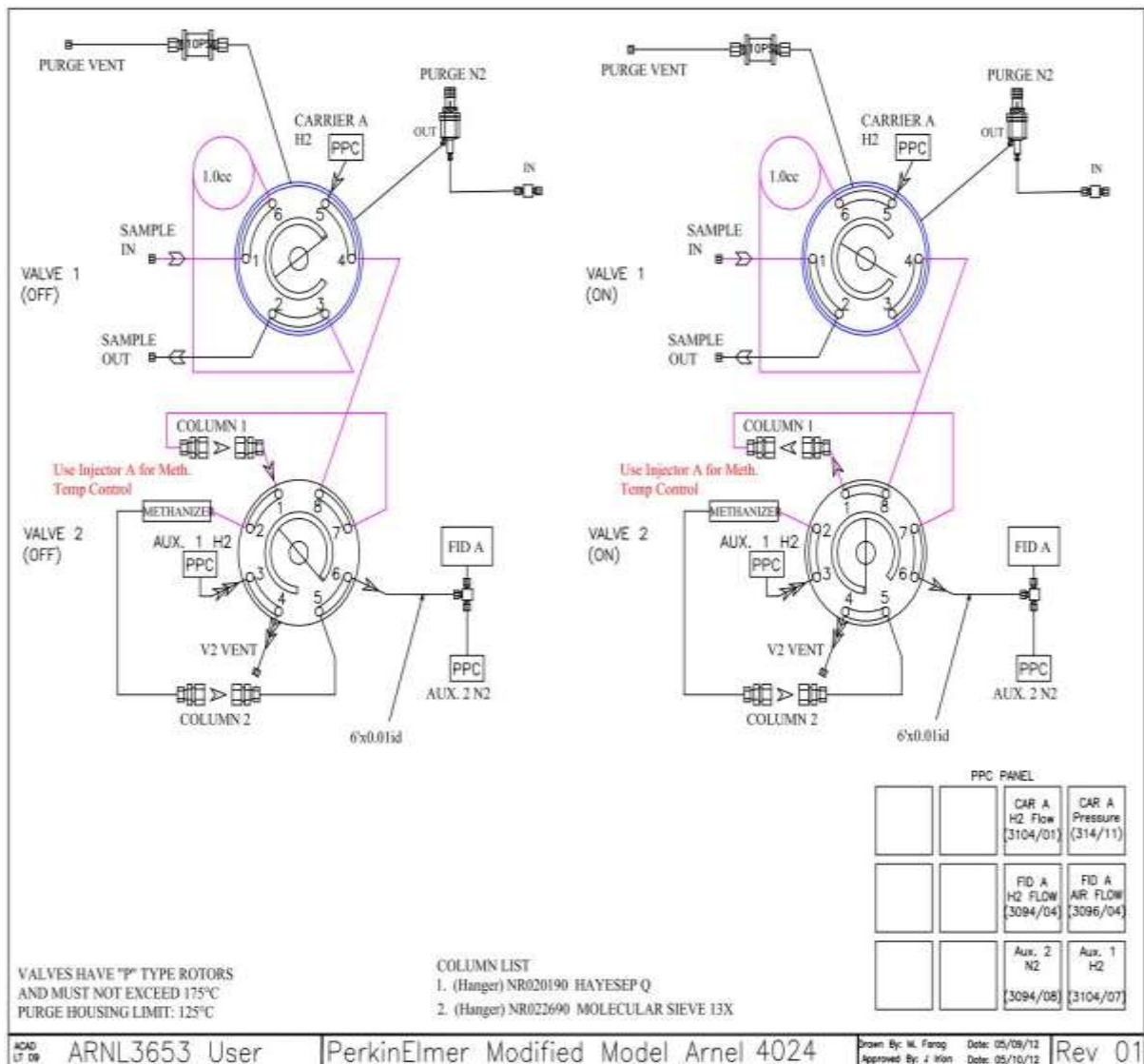


Figure II.2 : Schéma d'appareillage d'un chromatographe

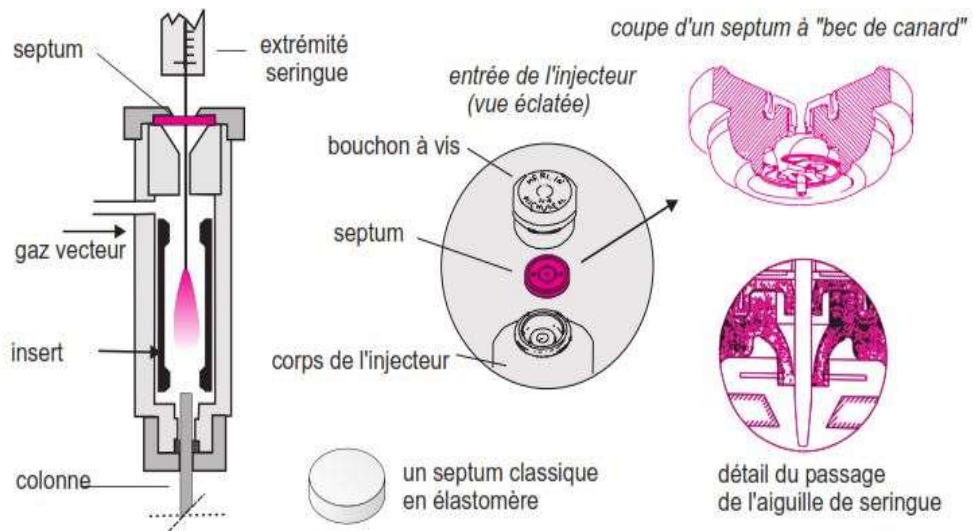


Figure II.3 : Injecteur à vaporisation directe utilisé pour colonnes remplies.

II.3.3. c. Une colonne chromatographique : Il existe deux types de colonnes, les colonnes remplies (ou colonnes à garnissage) et les colonnes capillaires. Elles n'offrent pas les mêmes performances.

Pour les colonnes remplies, la phase stationnaire est immobilisée par imprégnation ou par réaction chimique avec le support poreux.

Pour les colonnes capillaires, une faible épaisseur de phase stationnaire est soit déposée, soit greffée sur la surface interne de la colonne.



Figure II.4 : colonne du laboratoire GL3Z.

II.3.3.d. Le détecteur : En chromatographie en phase gazeuse (CPG), les détecteurs jouent un rôle crucial en agissant comme de véritables explorateurs des composants invisibles présents dans l'échantillon. Ces détecteurs, généralement de type différentiel, analysent la composition du gaz qui sort de la colonne chromatographique et produisent un signal sous forme de pic d'allure gaussienne. La hauteur et la surface de ce pic sont proportionnelles à la quantité du composé détecté.

Parmi les détecteurs les plus couramment utilisés en CPG, on retrouve :

- **FID (Détecteur à ionisation de flamme) :** Ce détecteur universel est sensible à la plupart des composés organiques. Il fonctionne en ionisant les molécules organiques dans une flamme et en mesurant le courant généré par les ions.
- **TCD (Détecteur à conductivité thermique) :** Ce détecteur mesure la différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur pur et le gaz contenant l'échantillon. Il est particulièrement utile pour les analyses de gaz inertes ou de composés avec une faible réponse à d'autres détecteurs.
- **ECD (Détecteur à capture d'électrons) :** Ce détecteur est sensible aux composés contenant des halogènes (Cl, Br, I), des groupes nitro (NO₂) ou des doubles liaisons C=C halogénées. Il fonctionne en capturant les électrons libres libérés par ces composés.

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES

- **NPD (Détecteur d'azote phosphoreux) :** Ce détecteur est spécifique aux composés azotés et phosphorés. Il fonctionne en ionisant ces composés par une réaction chimique avec du phosphore et en mesurant le courant généré par les ions.
- **MSD (Détecteur de spectromètre de masse) :** Ce détecteur sophistiqué permet non seulement de quantifier les composés mais également de les identifier en fonction de leur masse et de leur structure fragmentaire. Il est couplé à un spectromètre de masse pour analyser les ions produits par l'échantillon.

Le choix du détecteur approprié dépend de la nature des composés à analyser et des objectifs de l'analyse.

II.3.3.e. Un intégrateur/contrôleur : En chromatographie en phase gazeuse (CPG), l'intégrateur/contrôleur joue un rôle crucial en orchestrant l'ensemble du processus analytique. Ce véritable chef d'orchestre s'occupe de plusieurs tâches essentielles :

1. Acquisition et traitement des données :

- **Réception des signaux du détecteur :** L'intégrateur/contrôleur reçoit les signaux électriques produits par le détecteur, qui traduisent la présence et la quantité des différents composants présents dans l'échantillon.
- **Conversion des signaux en données numériques :** Ces signaux analogiques sont ensuite convertis en données numériques compréhensibles par l'ordinateur.
- **Traitement et analyse des données :** Les données numériques sont traitées et analysées pour déterminer la hauteur et la surface des pics chromatographiques, qui sont directement proportionnelles à la concentration des composés détectés.

2. Contrôle des paramètres d'analyse :

- **Gestion des paramètres du chromatographe :** L'intégrateur/contrôleur permet de définir et de contrôler divers paramètres du chromatographe, tels que la température du four, le débit des gaz, la pression d'injection, etc.

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES

- **Optimisation des conditions d'analyse** : Il optimise automatiquement les conditions d'analyse en fonction des caractéristiques de l'échantillon et du type d'analyse à effectuer.

3. Communication et présentation des résultats :

- **Affichage des chromatogrammes** : Les chromatogrammes, qui représentent la séparation des composants de l'échantillon en fonction de leur temps de rétention, sont affichés sur un écran ou enregistrés sur un support numérique.
- **Calcul des concentrations** : L'intégrateur/contrôleur calcule automatiquement les concentrations des différents composants présents dans l'échantillon à partir des données chromatographiques.
- **Production de rapports d'analyse** : Des rapports d'analyse complets, comprenant les chromatogrammes, les concentrations des composants et d'autres informations pertinentes, sont générés et peuvent être exportés vers différents formats.

II.3.3.d. Le chromatogramme : le chromatogramme est le résultat final de l'analyse. Il s'agit d'un graphique qui représente la séparation des différents composants d'un mélange en fonction de leur affinité pour la phase stationnaire et la phase mobile. Chaque composant du mélange est représenté par un pic, dont la position et la forme fournissent des informations précieuses sur sa nature et sa quantité. Les informations qui peuvent être fournies par le chromatogramme sont :

- **Identification des composants** : La position d'un pic sur l'axe des temps permet d'identifier le composant correspondant en le comparant à des standards de référence ou en utilisant des bases de données de spectres de rétention.
- **Quantification des composants** : La surface du pic est proportionnelle à la quantité du composant dans l'échantillon. Des techniques d'étalonnage permettent de déterminer la concentration exacte de chaque composant.
- **Qualité de la séparation** : La forme des pics et leur séparation relative renseignent sur la qualité de la séparation des composants. Des pics larges ou mal séparés peuvent indiquer des problèmes de résolution de la colonne ou des conditions d'analyse non optimales.

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES

Le chromatogramme est un outil essentiel pour l'analyse de mélanges complexes en CPG. Il permet d'identifier et de quantifier les différents composants présents dans un échantillon avec une grande précision. Un exemple de chromatogramme est présenté sur la figure II.5.

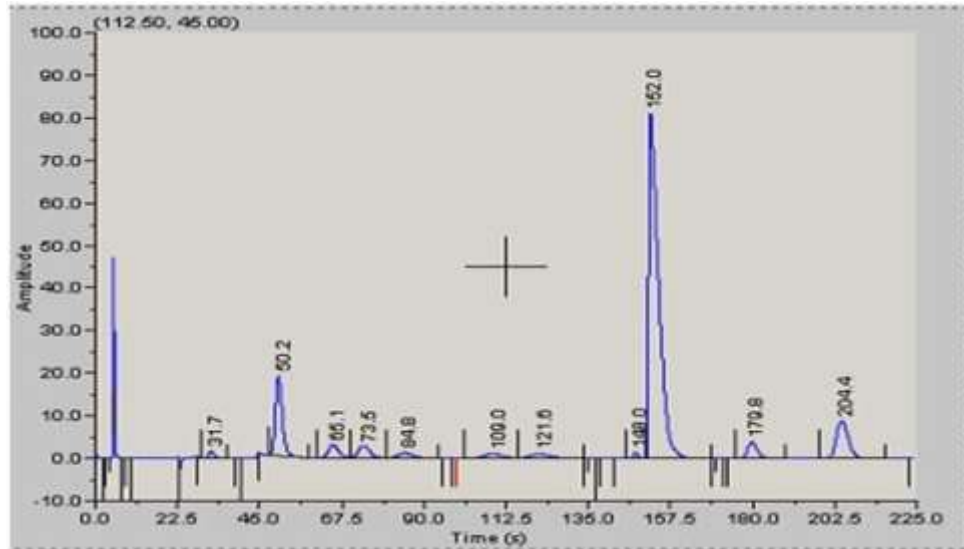


Figure II.5 : Chromatogramme de CPG.

II.3.4. La CPG Méthaniseur

Une CPG méthaniseur, ou chromatographe en phase gazeuse avec méthaniseur, est un instrument d'analyse utilisé pour mesurer les concentrations de monoxyde de carbone (CO), de méthane (CH₄) et de dioxyde de carbone (CO₂) dans un échantillon gazeux. Il est utilisé pour surveiller les concentrations de gaz dans divers procédés industriels, tels que la production de gaz naturel, la production de produits chimiques et le traitement des eaux usées. Il fonctionne en suivant les étapes suivantes :

1. Injection d'échantillon : L'échantillon gazeux est injecté dans une colonne remplie d'un matériau absorbant appelé "phase stationnaire". La quantité d'échantillon injectée est généralement très petite, de l'ordre de quelques microlitres.

2. Séparation des gaz : Les différents gaz de l'échantillon se déplacent à des vitesses différentes dans la colonne en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Le CO, le CH₄ et le CO₂ se séparent ainsi les uns des autres. La vitesse de déplacement d'un gaz dépend de sa force d'interaction avec la phase stationnaire. Les gaz qui interagissent fortement avec la phase stationnaire se déplacent plus lentement que ceux qui interagissent faiblement.

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES METHODES ET OUTILS D'ANALYSES

3. Méthanisation : Le CO et le CO₂ passent ensuite dans un méthaniseur, où ils sont convertis en méthane (CH₄) par réaction d'hydrogénation catalytique. Cette conversion permet de les détecter plus facilement à l'étape suivante. La réaction de méthanisation est catalysée par un métal noble, généralement du nickel ou du platine.

4. Détection : Les gaz (maintenant tous sous forme de CH₄) passent enfin dans un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le FID ionise les gaz et mesure la quantité d'ions produits. La quantité d'ions est proportionnelle à la concentration de chaque gaz dans l'échantillon. Le signal du FID est enregistré par un ordinateur et converti en un chromatogramme.

II.4. CONCLUSION

Au terme de ce chapitre consacré au matériel et aux méthodes employés, il apparaît clairement que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) se distingue comme une technique d'analyse simple, efficace et parfaitement adaptée à l'étude du gaz naturel. Son atout majeur réside dans sa capacité à analyser avec une précision remarquable la composition du gaz naturel, permettant ainsi de quantifier avec exactitude la teneur en CO₂ à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. INTRODUCTION

Le gaz naturel est une ressource énergétique importante, principalement composé de méthane (CH_4). Cependant, il peut également contenir des impuretés telles que le dioxyde de carbone (CO_2). La présence de CO_2 dans le gaz naturel peut avoir un impact négatif sur son utilisation, réduisant son pouvoir calorifique et pouvant corroder les infrastructures de transport.

Le complexe GNL3Z utilise la chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour analyser la composition du gaz naturel et quantifier la teneur en CO_2 résiduel. La CPG est une technique d'analyse qui permet de séparer et d'identifier les composants d'un mélange gazeux.

Ce chapitre présente les principaux résultats de cette étude, en fournissant une analyse détaillée des résultats de l'étude, permettant de mieux comprendre le comportement du CO_2 dans le processus de décarbonation du gaz naturel.

III. 2. PROBLEMATIQUE

La présence de CO_2 résiduel dans le gaz naturel brut ou traité au complexe GNL3Z constitue une problématique majeure. Ce CO_2 résiduel provient principalement de l'alimentation en gaz naturel brut, qui peut contenir des quantités variables de CO_2 . Le CO_2 résiduel peut avoir plusieurs impacts négatifs tels que :

- **La réduction du pouvoir calorifique du gaz naturel :** Le CO_2 est un gaz inerte qui ne brûle pas. Sa présence dans le gaz naturel diminue donc sa concentration en méthane, le composant combustible du gaz. Cela se traduit par une réduction du pouvoir calorifique du gaz, ce qui le rend moins performant lors de son utilisation.
- **La corrosion des infrastructures de transport :** Le CO_2 peut réagir avec l'eau présente dans les pipelines et les autres infrastructures de transport du gaz naturel, formant de l'acide carbonique (H_2CO_3). Cet acide est corrosif et peut endommager les infrastructures, entraînant des fuites et des ruptures.
- **Impact environnemental :** Le rejet de CO_2 dans l'atmosphère lors de l'utilisation du gaz naturel contribue au changement climatique. Il est donc important de limiter la quantité de CO_2 résiduel dans le gaz naturel pour réduire son impact environnemental.

Chapitre III : Résultats et discussions

La problématique du CO₂ résiduel dans le gaz naturel au niveau du complexe GNL3Z est une question complexe qui nécessite une gestion attentive. La quantification et la caractérisation des composés présents dans le résidu CO₂ garantie la qualité du gaz naturel, prolonger la durée de vie des infrastructures et respecter les réglementations environnementales.

III.3. LES ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG) DU GAZ NATUREL ALIMENTE

Le laboratoire d'analyse GNL3/Z offre la possibilité d'effectuer des analyses quantitatives du gaz naturel à son état naturel en employant la technique de chromatographie.

III.3.1 Les analyses des traces de CO₂ dans le GN selon l'UOP 603

L'UOP 603 est une méthode d'analyse standardisée qui utilise la chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec un détecteur à conductivité thermique (TCD) pour séparer et mesurer la concentration de CO₂ dans un échantillon de GN.

On effectue l'analyse des traces de monoxyde de carbone, de méthane et de dioxyde de carbone dans des échantillons gazeux, pendant la période du 15/01/2024 jusqu'au 03/02/2024.

La procédure détaillée pour l'analyse du gaz naturel après décarbonatation et conversion du CO₂ en CH₄ à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un méthaniseur, est décrite par les étapes du protocole suivant :

1. Allumer le chromatographe Perkins Elmer Clarus 580 et initialiser le logiciel Total Chrom ;
2. Introduire l'échantillon de gaz naturel traité après décarbonatation dans la bombe d'échantillonnage de 500 cc, présenté sur la figure III.1 ;
3. Connecter la bombe d'échantillonnage à l'injecteur de l'appareil ;
4. Injecter l'échantillon de gaz naturel dans l'injecteur pour le vaporiser et le mélanger au gaz vecteur (hydrogène) ;
5. Les composants de l'échantillon sont transportés par le gaz vecteur dans la colonne de séparation thermostatée contenant la phase stationnaire ;
6. À la sortie de la colonne, les composants sont détectés par le détecteur FID (Flame Ionization Detector) qui envoie un signal électrique à l'enregistreur ;
7. Les résultats de l'analyse, incluant la transformation du CO₂ en CH₄, sont affichés sous forme de pics sur le chromatogramme.

Chapitre III : Résultats et discussions

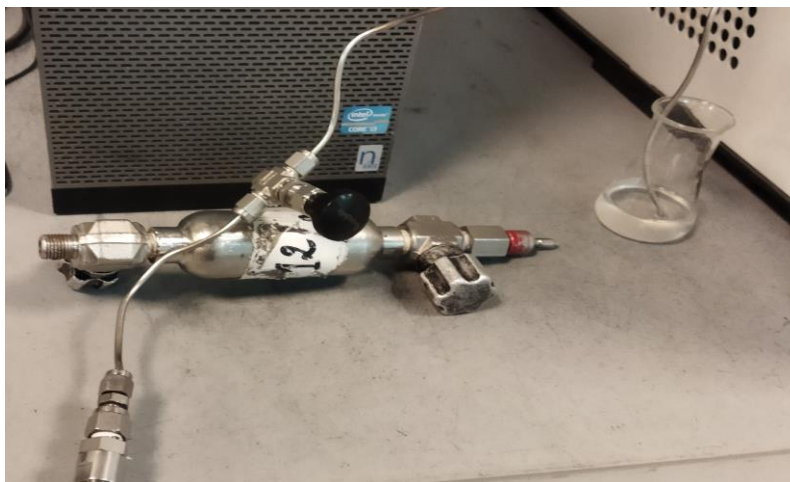


Figure III.1: l'échantillon de gaz naturel décarbonaté 12-S-014

Les conditions de l'appareil pour effectuer analyse du CO₂ sont regroupées sur le tableau III.1

Tableau III.1 : condition d'analyse par l'appareil chromatographie.

Colonne (HAYESEP Q et MOLECULAR SIEVE 13 X)	
Température	400 C°
Détecteur (FID)	
Flux de l'air	450 ml/min
Flux de l'hydrogène	45ml/min
Gaz vecteur (H₂)	
Flux	30ml /min

III.3. 1. 1. Les résultats des analyses effectuées par CPG

Les figures III.2 et III.3 présentent les chromatogrammes obtenus par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avant l'absorption du CO₂ à partir d'un mélange gazeux (GN) contenant 1,06 % de CO₂. Les analyses du gaz naturel ont été effectuées à l'aide de deux chromatographes distincts : CPG et Méthaniseur.

Chapitre III : Résultats et discussions

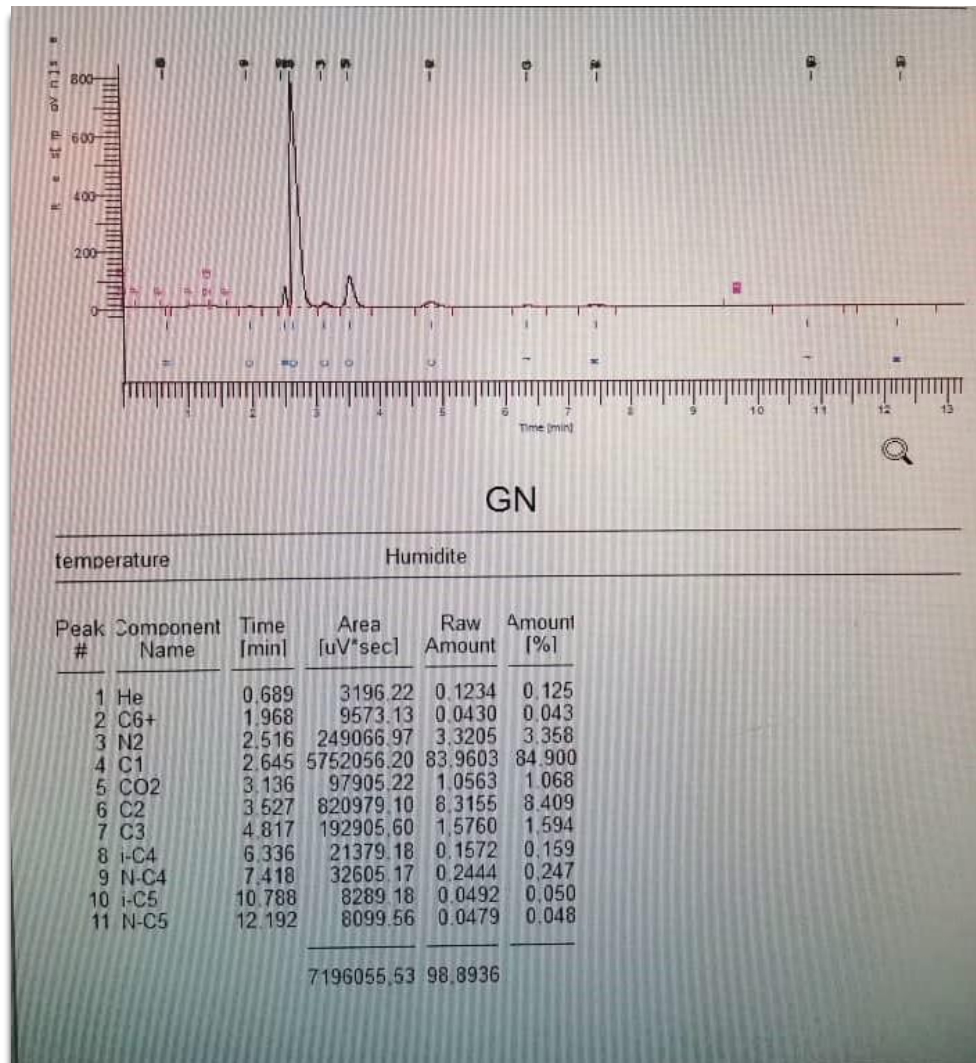


Figure III. 2 : Chromatogramme du mélange gazeux (GN) de l'alimentation.

Chapitre III : Résultats et discussions

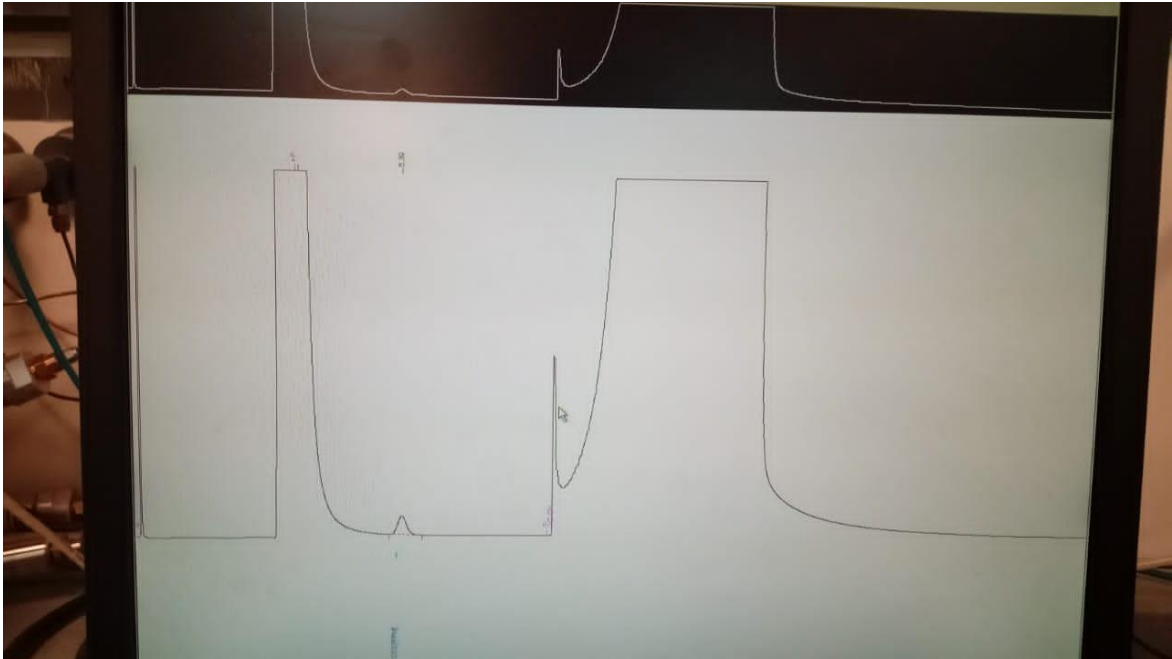


Figure III.3 : Chromatogramme du gaz naturel (GN) traité.

Tableau III.2: Temps de rétention et aires de pic de CO₂ avant et après absorption.

Temps de rétention de CO₂ entrée (min)	4,856
Temps de rétention de CO₂ sortie (min)	2,475
Aire de pic de CO₂ avant absorption	228,24
Aire de pic de CO₂ après absorption	$2,21 \cdot 10^{-5}$

Le tableau III.2 présente les valeurs du temps de rétention et de l'aire de pic du CO₂ mesurées avant et après le processus d'absorption. Ces données permettent d'évaluer l'efficacité de l'absorption du CO₂.

On observe une diminution du temps de rétention du CO₂ après absorption. Ce phénomène s'explique par l'élimination du CO₂ de la phase mobile, le rendant ainsi indisponible pour migrer à travers la colonne chromatographique. En parallèle, une diminution de l'aire de pic du CO₂ est également constatée. Cette observation confirme la réduction de la quantité de CO₂ dans l'échantillon suite à l'absorption.

L'analyse conjointe du temps de rétention et de l'aire de pic du CO₂ avant et après absorption fournit une indication précieuse sur l'efficacité du processus d'absorption. La

Chapitre III : Résultats et discussions

diminution simultanée de ces deux paramètres confirme l'élimination effective du CO₂ de l'échantillon.

III.3.1.2. La teneur en CO₂ dans le gaz naturel à l'entrée et à la sortie

Le tableau III.3 regroupe les différents résultats des essais effectués durant le stage de la période allant du 21 janvier 2024 au 28 janvier 2024 par chromatographie en phase gazeuse (CPG) à l'entrée et à la sortie de l'unité de décarbonatation

Tableau III.3 : Teneurs en CO₂ dans le gaz naturel (Entrée/ Sortie).

Date	CO₂ moyen (%mol) à l'entrée	CO₂ moyen (%mol) à la sortie
21-01-2024	0,873159	0,0003145
22-01-2024	0,931219	0,0003021
23-01-2024	0,905212	0,0003255
24-01-2024	0,9479	0,0003257
25-01-2024	1,041332	0,0003305
26-01-2024	0,874902	0,0002852
27-01-2024	0,870466	0,000278
28-01-2024	1,015687	0,0002907

Le tableau III.3 présente les valeurs moyennes de la teneur en CO₂ dans le gaz naturel à l'entrée et à la sortie de la section décarbonatation. On observe :

- ✓ Une Réduction significative de La teneur en CO₂ est réduite de plus de 99% de l'entrée à la sortie. Cela démontre l'efficacité du processus d'élimination du CO₂.
- ✓ La variation de la teneur en CO₂ à l'entrée, allant de 0,575873% mol à 1,343761% mol, peut être attribuée à des facteurs tels que la source du gaz naturel ou des changements

Chapitre III : Résultats et discussions

dans les conditions de fonctionnement.

- ✓ Malgré la variation de la teneur en CO₂ à l'entrée, la teneur en CO₂ à la sortie reste constamment basse, indiquant que le processus d'élimination est efficace pour maintenir un faible niveau de CO₂ dans le gaz naturel traité.

Les recommandations à suivre :

- ✓ Il est recommandé de continuer à surveiller la teneur en CO₂ à l'entrée et à la sortie afin de garantir une performance constante du processus d'élimination du CO₂.
- ✓ Une enquête plus approfondie sur les facteurs à l'origine de la variation de la teneur en CO₂ à l'entrée pourrait contribuer à optimiser le processus d'élimination du CO₂ et potentiellement à réduire sa consommation d'énergie.
- ✓ Une évaluation régulière de l'efficacité du processus, y compris la consommation d'énergie et le taux d'élimination du CO₂, peut aider à maintenir une performance optimale et à identifier les domaines potentiels d'amélioration.

III.4 LE DOSAGE DU POURCENTAGE DE L'EAU DE LAVAGE

L'analyse du pourcentage d'eau de lavage est d'une importance capitale pour le bon fonctionnement du système d'absorption du CO₂. En effet, elle permet de maintenir un équilibre optimal entre l'eau et le MDEA (activateur) qui assure une absorption efficace du

Pour mener à bien cette analyse, il est nécessaire de disposer du matériel suivant :

- Une burette de 250 ml ;
- Un erlenmeyer de 50 ml ;
- Une balance analytique ;
- Une pipette ;
- Une Solution d'acide chloridrique (HCl) de concentration 0,79 N ;
- Un indicateur de Tashiro Riedel-de -Haen ;
- Une eau déminéralisée.

La procédure d'analyse implique plusieurs étapes, illustré sur la figure III.4, suivantes :

1. Prélever un volume précis d'eau de lavage à l'aide d'une pipette.
2. Introduire l'échantillon d'eau de lavage dans l'Erlenmeyer.

Chapitre III : Résultats et discussions

3. Ajouter quelques gouttes d'indicateur de Tashiro Riedel-de –Haen à l'échantillon.
4. Remplir la burette de solution de HCl 0,69N. Procéder au titrage goutte à goutte de l'échantillon d'eau de lavage avec la solution de HCl jusqu'au changement de couleur de l'indicateur.
5. Noter le volume de HCl utilisé lors du titrage. Utiliser ce volume pour calculer le pourcentage d'eau dans l'échantillon.



Figure III.4: titrage d'eau de lavage.

III.4.1 Résultats du dosage de l'eau de lavage

Après avoir noté le volume d'acide chlorhydrique utilisé lors du titrage, il est essentiel de calculer le pourcentage molaire d'eau de lavage en se basant sur ce volume et la concentration connue de l'acide. Ce calcul permettra d'obtenir une valeur précise du pourcentage molaire d'eau de lavage dans l'échantillon analysé, ce qui est crucial pour évaluer l'efficacité du processus d'absorption du CO₂.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.4 : Résultats du dosage de l'eau de lavage

Date	Wt %
21-01-2024	2,86
22-01-2024	2,92
23-01-2024	5,98
24-01-2024	3,27
25-01-2024	3,54
26-01-2024	3,32
27-01-2024	2,70
28-01-2024	2,81

L'analyse du pourcentage d'eau de lavage est cruciale pour le bon fonctionnement du système d'absorption du CO₂. Elle permet de maintenir un équilibre optimal entre l'eau et le MDEA (activateur), garantissant une absorption efficace du CO₂. Un pourcentage d'eau adéquat est essentiel pour :

- ✓ L'eau agit comme solvant pour le CO₂, permettant au MDEA de l'absorber efficacement, favorisant la capture du CO₂ ;
- ✓ Une teneur en eau suffisante diminue la viscosité de la solution MDEA, améliorant ainsi le flux et la performance du système d'absorption ;
- ✓ Un excès d'eau peut entraîner la formation de mousse, perturbant le fonctionnement du système ;
- ✓ Un niveau d'eau adéquat contribue à protéger les équipements contre la corrosion.

On observe que les résultats du dosage de l'eau de lavage, présentés dans le tableau III.4, indiquent que le pourcentage d'eau varie entre 2,70% et 5,98% sur la période du 21 au 28 janvier 2024. La norme optimale de pourcentage d'eau se situe généralement entre 3% et 5%. Le pourcentage d'eau dépasse la plage optimale, sauf pour le 23 janvier, indiquant un possible déséquilibre entre l'eau et la MDEA. Cela pourrait légèrement affecter l'efficacité de l'absorption du CO₂.

Chapitre III : Résultats et discussions

Sur la base de ces résultats, il est recommandé de :

- Surveiller de près le pourcentage d'eau de lavage : Des analyses régulières sont essentielles pour s'assurer que le niveau d'eau se situe dans la plage optimale.
- Ajuster la quantité d'eau ajoutée : Si le pourcentage d'eau est trop bas, il faut en ajouter davantage. Si le pourcentage est trop élevé, il faut en réduire la quantité.
- Vérifier le fonctionnement du système d'absorption : Un déséquilibre en eau peut indiquer d'autres problèmes au sein du système. Il est important de surveiller les performances du système et d'identifier d'éventuels problèmes.

En maintenant un pourcentage d'eau de lavage optimal, on garantit le bon fonctionnement du système d'absorption du CO₂, optimisant ainsi la capture du CO₂ et minimisant les risques de corrosion.

III.5 DOSAGE DU POURCENTAGE EN POIDS %MDEA DANS LA SOLUTION MDEA

La détermination du pourcentage en poids de %MDEA dans une solution MDEA est d'une importance cruciale dans divers domaines industriels, notamment la capture du CO₂ ou décarbonation et le traitement du gaz naturel. Cette méthode est basée sur un titrage alcalimétrique par l'intermédiaire d'un indicateur coloré, présenté sur la figure III.5.

Pour mener à bien cette analyse, il est nécessaire de disposer du matériel et réactif suivants :

- ✓ Une burette 250 ml ;
- ✓ Un erlenmeyer 50 ml ;
- ✓ Une balance analytique ;
- ✓ Une Pipette ;
- ✓ Une solution de HCL de concentration 0.96N ;
- ✓ Un indicateur de Tashiro Riedel de Haen ;
- ✓ Une eau déminéralisée.

Chapitre III : Résultats et discussions

Pour effectuer l'analyse on passe par les étapes suivantes :

1. Peser une masse précise de MDEA à l'aide de la balance analytique et l'introduire dans un erlenmeyer de 50 mL.
2. Ajouter quelques gouttes d'indicateur TASHIRO à la solution de MDEA.
3. Rincer la pipette avec de l'eau distillée et l'essuyer soigneusement.
4. Remplir la burette de solution de HCl 0,69N. Procéder au titrage goutte à goutte de l'échantillon d'eau de lavage avec la solution de HCl jusqu'au changement de couleur de l'indicateur au bleu violet.
5. Noter le volume de HCl utilisé lors du titrage. Utiliser ce volume pour calculer le pourcentage d'eau dans l'échantillon.

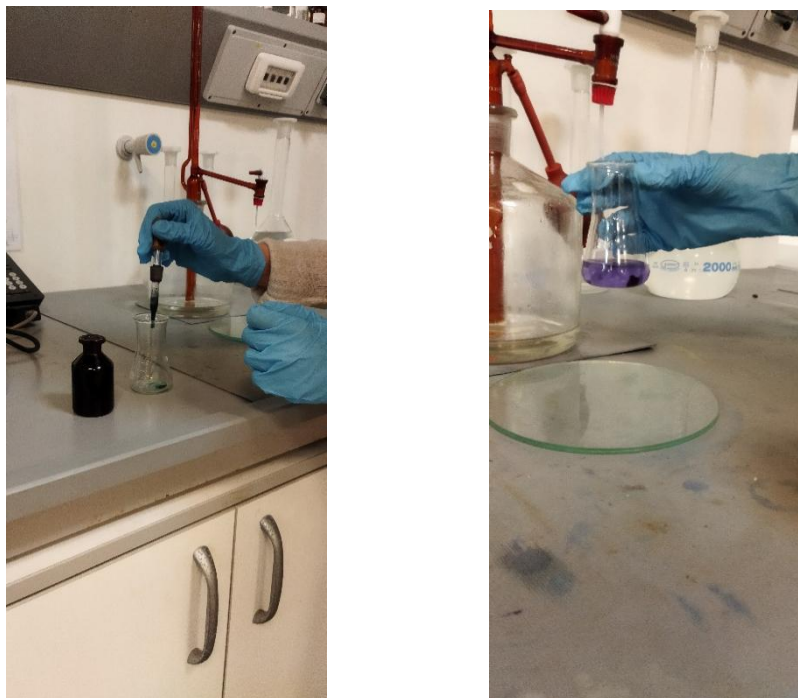


Figure III.5: Dosage de la MDEA

Chapitre III : Résultats et discussions

III.5.1. Résultat Dosage de la MDEA dans la solution aqueuse

Les concentrations de la MDEA obtenues durant la période de stage, sur le tableau III.5 sont résumées les résultats du 21 janvier 2024 au 28 janvier 2024.

Tableau III.5 : Résultats du dosage de la MDEA

Date	Quantité de MDEA pauvre	Quantité de MDEA riche
21jan2024	41,32	41,66
22jan2024	41,83	42,19
23jan2024	42,05	42,15
24jan2024	40,87	42,34
25jan2024	40,37	40,35
26jan2024	40,76	40,92
27jan2024	40,58	41,12
28jan2024	41,25	40,97

Pour remplir le tableau III.5, on utilise la formule suivante :

$$\text{MDEA}\% = \frac{V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \times F}{m}$$

OÙ ; **m** : représente la masse pesé dans 5 ml de MDEA ;

F : Facteur de solvant MDEA, qui vaut 9,25 ;

N : la normalité de l'acide chlorhydrique, elle vaut 0,96 N ;

V : le volume de l'acide chlorhydrique versé.

A titre d'exemple pour le calcul %MDEA riche, effectué le 27/02/2024 :

Chapitre III : Résultats et discussions

Une masse de MDEA $m=0,96$ g et un volume de HCl versé de 4,61ml

$$\text{MDEA \% poids} = \frac{4,96 \times 0,96 \times 9,25}{1,0715} = 41,12\%$$

D'après le tableau III.5, on observe que La quantité de MDEA riche est systématiquement légèrement supérieure à la quantité de MDEA pauvre, ce qui est attendu car la solution riche est censée contenir plus de MDEA que la solution pauvre.

Le dosage de la MDEA dans la solution aqueuse donne des concentrations moyennes comprises entre 40,92% et 42,35 % massique, ces valeurs ne doivent pas dépasser la norme de 50%.

III.6. LE TESTE DE MOUSSAGE

L'objectif de ce test de moussage est d'évaluer la tendance au moussage des solutions de MDEA et comparer différentes techniques d'anti-moussage. Pour ce faire un courant d'air ou d'azote est injecté dans une solution de MDEA contenue dans une éprouvette graduée. La hauteur de la mousse formée est mesurée. La hauteur et la stabilité de la mousse sont des indicateurs de la tendance au moussage de la solution. Pour la réalisation de ce test on aura besoin de l'appareillage suivant :

- ✓ Une éprouvette graduée de 500 ml ;
- ✓ Un diffuseur de gaz en verre fritté ;
- ✓ Un débitmètre air pour régler le débit d'air à 500 ml par minute ;
- ✓ Un régulateur de pression pour l'air ;
- ✓ Une solution de MDEA.

Mode opératoire, illustré sur la figure III.6, se déroule de la manière suivante :

- ✓ Verser 150 ml de la solution à analyser dans une éprouvette graduée de 500 ml ;
- ✓ Connecter le régulateur de pression d'azote ou d'air au cylindre d'air ;
- ✓ Relier la sortie du régulateur à l'entrée du débitmètre à l'aide d'un tube en PVC ;
- ✓ Connecter la sortie du débitmètre au tube de dispersion de gaz (diffuseur) ;
- ✓ Immerger le tube de dispersion dans l'éprouvette, en veillant à ce que son extrémité frittée repose sur le fond ;
- ✓ Régler le débit d'air à 60 ml/min (ou à un débit optimal pour la formation de mousse sans dépasser 350 ml) ;

Chapitre III : Résultats et discussions

- ✓ Laisser l'air s'écouler pendant 5 minutes ;
- ✓ Noter la hauteur maximale de la mousse atteinte en mm (dans les 5 minutes suivant le début de l'écoulement d'air) ;
- ✓ Sans interrompre l'écoulement d'air, retirer le tube de dispersion de l'éprouvette, plonger le tube de dispersion dans un bécher contenant de l'eau distillée pendant 15 secondes. Et sécher l'extérieur du tube de dispersion. Le tube de dispersion est maintenant prêt à être utilisé pour l'analyse d'un autre échantillon.

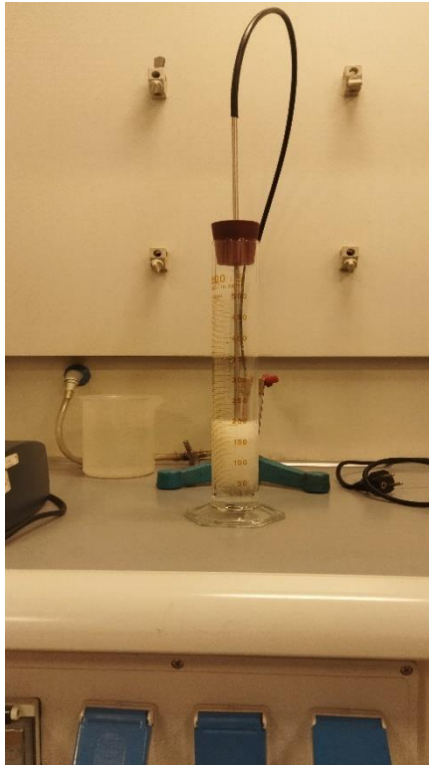


Figure III.6: analyse de teste de moussage

Pour calculer les résultats d'un test de moussage, on mesure la hauteur de la mousse formée et la stabilité de la mousse dans le temps. La hauteur de la mousse est mesurée à trois temps différents et on effectue la moyenne des résultats obtenus. Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau III.6 suivant

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.6 : résultats de test de moussage.

Date	Quantité
21-01-2024	220
22-01-2024	200
23-01-2024	200
24-01-2024	200
25-01-2024	195
26-01-2024	190
27-01-2024	180
28-01-2024	190

Les résultats des tests de moussage indiquent que les valeurs se situent entre 180 et 195 ml, bien en dessous de la norme ou limite admissible de 350 ml. Dépasser cette valeur limite pourrait signaler une formation excessive de mousse, susceptible d'entraîner des pertes de produit, une diminution de l'efficacité de l'absorption et des risques pour la sécurité des opérateurs.

III.7. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Notre étude a été réalisée au niveau du complexe GNL3Z à Bettioua zone industriel d'Arzew, le stage pratique nous a permis d'approfondir les connaissances théoriques et de maîtriser le fonctionnement des unités du complexe notamment l'unité de décarbonatation.

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

A partir des résultats obtenus de l'analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse (CPG) du CO₂ dans le gaz naturel ainsi que le dosage acido-basique de CO₂ dans la MDEA pauvre et riche et test de moussage, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ La teneur en CO₂ est constamment basse à la sortie indiquant que le processus d'élimination est efficace pour maintenir une faible concentration de CO₂ dans le gaz naturel traité GN.
- ✓ Malgré la variation de la teneur en CO₂ à l'entrée, la teneur en CO₂ à la sortie reste

Chapitre III : Résultats et discussions

constamment basse, indiquant que le processus de décarbonations est efficace.

- ✓ Le maintien d'un pourcentage d'eau de lavage optimal est crucial pour une absorption efficace du CO₂ et la protection de l'équipement.
- ✓ Le pourcentage d'eau de lavage dépasse la plage optimale, sauf pour le 23 janvier 2024, indiquant un déséquilibre potentiel entre l'eau et le MDEA. Ce déséquilibre pourrait légèrement affecter l'efficacité de l'absorption du CO₂.
- ✓ La teneur en MDEA dans la solution aqueuse est dans la plage acceptable.
- ✓ Les résultats des tests de mousse indiquent que les valeurs sont bien inférieures à la limite admissible, suggérant une formation minimale de mousse.

Dans l'ensemble, les résultats suggèrent que le système d'absorption du CO₂ fonctionne efficacement. Cependant, des ajustements mineurs au pourcentage d'eau de lavage pourraient encore optimiser le processus nous proposons les recommandations suivantes :

- Continuer à surveiller la teneur en CO₂ à l'entrée et à la sortie afin de garantir une performance constante du processus de décarbonations.
- Enquêter sur les facteurs à l'origine de la variation de la teneur en CO₂ à l'entrée pour optimiser le processus d'élimination du CO₂, pour obtenir une réduction potentiellement de la consommation d'énergie.
- Évaluer régulièrement l'efficacité du processus, y compris la consommation d'énergie et le taux d'élimination du CO₂, pour maintenir une performance optimale et identifier les domaines potentiels d'amélioration.
- Surveiller de près le pourcentage d'eau de lavage, en ajustant la quantité d'eau ajoutée en fonction du pourcentage d'eau de lavage.
- Vérifier le fonctionnement du système d'absorption pour détecter d'éventuels problèmes sous-jacents.

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire décrit une étude menée au sein de l'unité de décarbonatation du complexe GNL3Z à Bettioua, Algérie. L'objectif principal était d'évaluer l'efficacité du procédé d'absorption MDEA pour éliminer le CO₂ du gaz naturel.

Des analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont été réalisées sur le gaz naturel avant et après l'absorption MDEA pour mesurer la teneur en CO₂. Des dosages acido-basiques ont été effectués pour déterminer la concentration de CO₂ dans la solution MDEA pauvre et riche. Des tests de moussage ont également été réalisés pour évaluer la stabilité de la solution MDEA.

Les résultats ont montré que :

- La teneur en CO₂ à la sortie de l'unité est constamment basse, indiquant une élimination efficace du CO₂.
- Le processus d'absorption MDEA est efficace malgré les variations de la teneur en CO₂ à l'entrée.
- Le maintien d'un pourcentage d'eau de lavage optimal est crucial pour l'efficacité de l'absorption et la protection de l'équipement.
- La teneur en MDEA dans la solution aqueuse est dans la plage acceptable.
- Les tests de mousse indiquent une formation minimale de mousse.

Le système d'absorption MDEA fonctionne efficacement pour éliminer le CO₂ du gaz naturel. Des ajustements mineurs au pourcentage d'eau de lavage pourraient encore optimiser le processus. Tout en suivant quelques recommandations tel que :

- Continuer à surveiller la teneur en CO₂ à l'entrée et à la sortie.
- Enquêter sur les causes des variations de la teneur en CO₂ à l'entrée.
- Évaluer régulièrement l'efficacité du processus.
- Surveiller de près le pourcentage d'eau de lavage.
- Vérifier le fonctionnement du système d'absorption.

Bibliographie

- [1] Présentation du complexe de liquéfaction GNL3/Z manuel de formation.
- [2] Description des unités de procédé, projet GNL3/Z, Arzew, Algérie
- [3] F,DJAMAI . N,DAIFALLAH. Étude de la variation de la teneur en CO₂ sur la performance de l'unité de décarbonatation au niveau de GL1/K / mémoire de fin d'étude, université Guelma. 2022
- [4] <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/changements-climatiques/emissions-gaz-effet-serre/orientation-quantification/potentiels-rechauffement-planetaire.html>
- [5] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/gaz-naturel>
- [6] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/gaz-naturel>
- [7] <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-fossiles/tout-savoir-gaz-naturel>
- [8] <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-fossiles/tout-savoir-gaz-naturel>
- [9] [http : www.energy.gov.dz](http://www.energy.gov.dz) .10/05/2022
- [10] Description des unités de procédé, projet GNL3/Z, Arzew, Algérie
- [11] <https://www.atamanchemicals.com/methyl-diethanolamine-mdea>
- [12] Description du laboratoire,, GNL3/Z, Arzew, Algérie
- [13] Description du laboratoire,, GNL3/Z, Arzew, Algérie
- [14] Description du laboratoire,, GNL3/Z, Arzew, Algérie
- [15] Annick Rouessac,Francis Rouessac (2004). Analyses chimique : méthode et technique instrumentale moderne. Paris, 459p
- [16] <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/chromatographie/la-chromatographie-en-phase-gazeuse-exemples-d>
- [17] Annick Rouessac,Francis Rouessac (2004). Analyses chimique : méthode et technique instrumentale moderne. Paris, 459p