

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option : Analyse Spectrale en Chimie

Par

CHAHED Abdelghani

**ÉTUDE COMPARATIVE ENTRE DEUX MÉTHODES DE
CALCUL (GDF ET BELGE) POUR LA DETERMINATION
DE L'ENERGIE LIVRÉE AU TERMINAL GL2/Z**

Soutenu le 29/05/2016 devant la commission d'examen :

Président	:	BELALIA Mahmoud	MCA	Université de Mostaganem
Examineur	:	KADI MOHAMMED	MAA	Université de Mostaganem
Rapporteur	:	BELHAKEM Ahmed	MCA	Université de Mostaganem
Co-rapporteur	:	RAHILA FOUAD	DOCTEUR	GL2/Z

Année universitaire : 2015/2016

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
LISTE DES FIGURES.....	IV
LISTE DES TABLEAUX	V
INTRODUCTION GENERALE	01

CHAPITRE I : Gaz naturel

I.1. Introduction.....	02
I.2. Définition du gaz naturel.....	02
I.3. Origine du gaz naturel.....	03
I.4. Caractéristiques du gaz naturel	04
I.5. Gaz naturel liquéfié.....	04
I.5.1. Procédé général de liquéfaction du gaz naturel	05

CHAPITRE II : Description du complexe GL2/Z

II.1. Fonction de l'usine GL2/Z	07
II.2. Situation géographique du complexe	07
II.3. Organigramme du complexe GL2/Z.....	09
II.4. Capacité de production du complexe.....	10
II.5. Destination de la production.....	10
II.6. Procédures et technologies GL2/Z	10

CHAPITRE III : Généralités sur La chromatographie

III.1. Définition de la chromatographie.....	15
III.2. Classification des méthodes chromatographiques.....	16
III.3. Le chromatogramme.....	16
III.4. Modèle des plateaux.....	17
III.5. La chromatographie en phase gazeuse CPG	18
III.5.1. Principe d'une installation de CPG	18
III.5.2. Gaz vecteur et régulateur de débit.....	20
III.5.3. Différents modules spécialisés composent l'appareil CPG.....	21

CHAPITRE IV : Les Différentes méthodes de calcule sur chargement GNL

IV.1. Mesures effectuées sur la cargaison au terminal.....	24
IV.1.1. Jaugeage et calcule du volume de GNL transféré.....	24
IV.1.2. Détermination de la température du GNL et de la phase gaz	24
IV.2. Méthodes et calcule du l'énergie de GNL livrée	27
IV.2.1. L'ISO	27
IV.2.1.1. La Norme ISO 8943/2007: Echantillonnage du GNL	27
IV.2.1.1.1. Echantillonnage en bouteille du GNL (continue)	28
IV.2.1.1.2. Echantillonnage en ligne du GNL (Discontinue)	29
IV.2.1.1.3. Le point d'échantillonnage.....	30
IV.2.1.1.4. Vaporisateur de GNL	30
IV.2.1.2. La Norme ISO 6976/1995.....	31
IV.2.1.2.1. Méthode de détermination de l'énergie chargée	32
IV.2.1.2.1.1. Calcul de l'énergie brute chargée.....	33
IV.2.1.2.1.1.1. Calcul du volume de GNL chargé V_{GNL}	33
IV.2.1.2.1.1.2. Calcul de la masse volumique du GNL chargé ρ_{GNL}	33
IV.2.1.2.1.1.2.1. Domaines d'application de la méthode de KMK.....	33
IV.2.1.2.1.1.2.2. Formule de la méthode KMK	34
IV.2.1.2.1.1.3. Calcul du pouvoir calorifique du GNL chargé.....	34
IV.2.1.2.1.1.3.1 Base de masse	34
IV.2.1.2.1.1.3.2. Base de volume du gaz.....	35
IV.2.1.2.1.2. Calcul de l'énergie du gaz retour	35
IV.2.1.2.1.2.1. Calcul du volume du gaz retour V_{GN}	35
IV.2.1.2.1.2.2. Calcul du pouvoir calorifique supérieur du gaz retour H_{GN}	36
IV.2.1.2.1.3. Calcul de l'énergie utilisée par les machines du méthanier	37
IV.2.2. La Norme ASTM D1945	37
IV.2.2.1. Principe de la méthode.....	38
IV.2.2.2. Analyse quantitative.....	39

CHAPITRE V : Partie pratique

V.1. Introduction	40
V.2. Fiche technique du navire Lalla Fatma N'Soumer.....	41
V.3. Echantillonnage du GNL (ISO 8943/2007).....	42
V.4. Analyse du GNL de chargement (ASTM D1945).....	43

Calculs et Résultats	45
Conclusion.....	62
Annexes	
Bibliographie	

Liste des figures

Figure 01. Chaîne de transport du gaz naturel liquéfié	05
Figure 02. Schéma de procédé de liquéfaction.....	06
Figure 03. Situation géographique du complexe GL2/Z.....	07
Figure 04. Organigramme du complexe GL2/Z.....	09
Figure 05. Schéma processus de démercurisation du GN	10
Figure 06. Schéma de la décarbonatation du gaz naturel	11
Figure 07. Schéma de la section de déshydratation du GN.....	11
Figure 08. Schéma simplifié du fractionnement des produits lourds	12
Figure 09. Schéma de Liquéfaction et MCR.....	13
Figure 10. L'expérience de base en chromatographie	16
Figure 11. Principe de l'analyse par chromatographie	17
Figure 12. Schéma fonctionnel d'un appareil de CPG	19
Figure 13. La vitesse de déplacement des constituants dans la colonne	20
Figure 14. Variation de la viscosité des trois gaz	20
Figure 15. Injecteur	21
Figure 16. Colonnes remplis et capillaires utilisées en CPG	22
Figure 17. Appareils de mesurage de la température du GNL.....	25
Figure 18. Radar pour la mesure du niveau de GNL.....	26
Figure 19.1. System d'échantillonnage de GNL en mode continue	29
Figure 19.2. System d'échantillonnage de GNL en mode discontinue	29
Figure 19.3. Exemple de point d'échantillonnage.....	30
Figure 19.4. Système d'échantillonnage de GNL avec vaporisateur	31
Figure 20. Phases de déchargement ou rechargement d'une cargaison de GNL	32
Figure 21. Système chromatographie phase gazeuse CPG	39
Figure 22. Méthanier Lalla Fatma N'Soumer	41
Figure 23. Bombe d'échantillonnage de type "HOOKE"	42
Figure 24. Chromatograph type VARIAN 3800	44
Figure 25. Les différentes valeurs de la masse volumique par les deux méthodes	59
Figure 26. Représente l'énergie livrée par les deux méthodes.....	60
Figure 27. Représente le cout à payer par le client	60
Figure 28. L'évolution de la différence financière entre les deux méthodes sur 10 ans.....	61

Liste des tableaux

Tableau 01. Quelques compositions types de gaz naturel ne contenant pas de H ₂ S	03
Tableau 02. Les caractéristiques des réservoirs	14
Tableau 03. Choix de la phase stationnaire en fonction de la nature des échantillons	23
Tableau 04. Les types de détecteur et leur sélectivité	23
Tableau 05. Les limites de la méthode de Klosek-McKinley	33
Tableau 06. Domaine d'application de l'ASTM D1945	37
Tableau 07. Système de sélection des Éléments du chromatographe	38

Introduction

Introduction générale :

Quand il est fait allusion au marché du GNL, il s'agit du transport de gaz naturel sous forme liquide c'est-à-dire des chaînes de GNL. Dans le cadre de ces chaînes de GNL, comme pour le gaz naturel, des acheteurs et des vendeurs sont liés par des contrats à long terme portant sur des quantités définies à l'avance, produites dans une usine de liquéfaction donnée et reçues dans un terminal méthanier donné. Ces contrats contiennent des articles décrits toutes les procédures et les méthodes nécessaires utilisés pour le chargement du GNL au méthanier talques : l'échantillonnage, la méthode d'analyse, la méthode de calcul.....etc.

Notre travail concerne la dernière étape de procédé de liquéfaction du GN, à savoir la livraison du GNL à un client étranger (commercialisation). Il s'agit d'un calcul énergétique du GNL livré, et d'un calcul de coût.

Le calcul de l'énergie est basé sur la connaissance de la masse volumique et du pouvoir calorifique supérieure du GNL. Deux méthodes ont été utilisées pour le calcul de la masse volumique.

Chapitre I

Chapitre I : Gaz naturel

I.1. Introduction :

Le gaz naturel est une énergie primaire bien répartie dans le monde, propre et de plus en plus utilisée. Elle dispose de nombreuses qualités abondance relative, souplesse d'utilisation, qualités écologiques, prix compétitifs. La mise en œuvre de cette énergie repose sur la maîtrise technique de l'ensemble de la chaîne gazière, qui va de l'extraction aux utilisateurs, en passant par le stockage, le transport, et 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 % de méthane (CH_4). [3]

I.2. Définition du gaz naturel :

Le gaz naturel est un hydrocarbure naturel. Les hydrocarbures forment une classe de composés organiques constitués de carbone et d'hydrogène. Le pétrole brut, le gaz naturel et le charbon en font partie.

Le composant principal du gaz naturel (GN) est le méthane (souvent plus de 80 %) ; viennent ensuite les hydrocarbures saturés plus lourds (éthane, propane, butane etc.) dont les proportions décroissent avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone (tableau 01). [6]

Les hydrocarbures en C_3 et C_4 forment la fraction GPL (Gaz Pétrole Liquéfié). La fraction la plus lourde correspondant aux hydrocarbures à cinq atomes de carbone ou plus (fraction C_5^+) est appelée gazoline. [7]

Le gaz naturel peut contenir des constituants autre que des hydrocarbures, notamment de l'eau et des gaz acides : dioxyde de carbone et hydrogène sulfuré, ainsi que l'azote, de l'Hélium, de faibles quantités d'hydrogène, d'Argon et même parfois des impuretés métalliques (mercure et Arsenic). [8]

Le gaz naturel peut être utilisé aussi bien comme source d'énergie que comme matière première. Non renouvelable mais relativement abondant et assez bien réparti dans le monde, il dispose de nombreuses qualités (souplesse d'utilisation, qualités écologiques) et présente donc, potentiellement, une large gamme d'usages massifs. Toutefois, il reste difficile à

transporter car il doit être concentré, soit par compression pour transiter dans les gazoducs, soit par liquéfaction à très basse température pour être chargé dans des méthaniers. [6]

Composants	Type de gaz			
	Gaz brut	Gaz épuré à l'entrée du liquéfacteur		
	Algérie	Algérie	Libye	Libye « gaz associé » (1)
He	0.19	0.19	1.1	
N ₂	5.60	5.61		1.4
CO ₂	0.21	0.01	84.9	
CH ₄	83.40	83.57	7.3	63.0
C ₂ H ₆	7.60	7.62	3.5	19.1
C ₃ H ₈	1.90	1.90	0.9	10.0
i-C ₄ H ₁₀	0.30	0.30	0.9	2.1
n-C ₄ H ₁₀	0.40	0.40	0.4	2.2
i-C ₅ H ₁₂	0.12	0.12	0.4	0.8
n-C ₅ H ₁₂	0.13	0.13	0.6	0.8
C ₆ H ₁₄ etC ₆₊	0.15	0.15		0.6
Total.....% mol	100.00	100.00	100.00	100.00
H₂O.....ppm (2)	15	< 1	< 1	< 1
(1) Gaz récupéré lors d'une extraction de pétrole.				
(2) Ppm : partie par million, en volume				

Tab 01. Quelques compositions types de gaz naturel ne contenant pas de H₂S.

I.3. Origine du gaz naturel :

La genèse du gaz naturel est tout à fait analogue à la genèse du pétrole (qui est un mélange d'hydrocarbures lourd) et résulte de la décomposition de la matière organique essentiellement sous-marine déposée au cours des époques (300 millions d'années) et en forme sous les couches sédimentaires. C'est la raison pour laquelle les couches dans lesquelles se trouvent piégé du gaz naturel sont en général plus profondes. Une certaine quantité du gaz naturel se présente toujours en association avec les gisements de pétrole, c'est le cas par exemple à HASSI MASSAOUD. [6]

I.4. Caractéristiques du gaz naturel :

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

I.4.A- Densité : Pour un gaz elle est définie par le rapport de sa masse volumique à celle de l'air dans les conditions déterminées de la température et de la pression.

I.4.B- Pouvoir calorifique : C'est la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une unité de volume du gaz, mesurée dans les conditions de référence. Le pouvoir calorifique pour le gaz naturel s'exprime en (j/m³).

I.4.C- Pouvoir calorifique supérieur (PCS): C'est la quantité de chaleur dégagée lorsque tous les produits de combustion sont ramènes à la température ambiante, l'eau formée étant liquide.

I.4.D- Pouvoir calorifique inférieur (PCI): C'est la quantité de chaleur dégagée lorsque tous les produits de combustion sont ramènes à la température ambiante, l'eau restée à l'état vapeur.[4]

I.5. Gaz naturel liquéfié :

Pourquoi liquéfier le gaz naturel ?

Le Gaz Naturel Liquéfié étant avant tout du gaz naturel sous une autre forme physique, il est impossible d'en parler sans se référer à l'industrie gazière dans son ensemble, qu'il s'agisse des aspects techniques ou commerciaux. C'est pourquoi avant de présenter quelques considérations sur les marchés du Gaz Naturel Liquéfié puis sur les spécificités techniques de son exploitation, il est utile de préciser les raisons pour lesquelles l'industrie gazière a eu recours à cette transformation physique du gaz naturel pour satisfaire la demande des consommateurs. Les initiales GNL, pour Gaz Naturel Liquéfié, désignent plus précisément le gaz naturel rendu liquide à -162°C environ aux alentours de la pression atmosphérique. Sa masse volumique est alors environ 600 fois supérieure à celle du même produit à l'état gazeux. [9]

Cette transformation ouvre la possibilité de transporter et/ou de stocker d'importantes quantités d'énergies dans des volumes réduits. La réduction de volume apportée par le GNL

est enfin (et surtout) utilisée pour transporter l'énergie en liquéfiant le gaz naturel à proximité de la source, en transportant le produit ainsi obtenu par voie maritime jusqu'à un terminal situé près de zones de consommation dans lesquels le GNL est regazéifié et injecté dans le réseau de gaz naturel. L'ensemble constitué de l'usine de liquéfaction, de navires méthaniers, et d'un terminal de regazéification porte le nom de chaîne de GNL. [12]

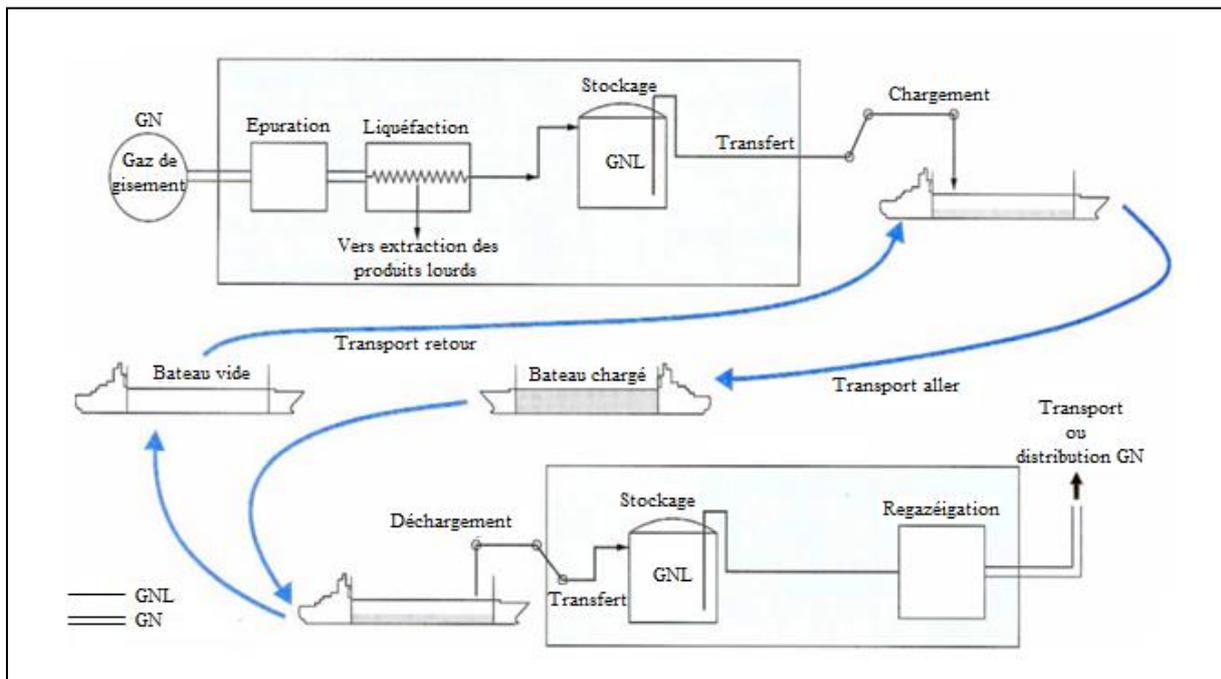


Figure 01. Chaîne de transport du gaz naturel liquéfié.

I.5.1. Procédé général de liquéfaction du gaz naturel :

Le principe de la liquéfaction de gaz naturel consiste à abaisser son enthalpie par réfrigération jusqu'à une température de stockage de -162°C .

Afin de mieux discerner la diversité des besoins, il suffit d'énumérer les différentes opérations sur le GNL depuis sa production jusqu'à sa regazéification. Les principales étapes sont :

- liquéfaction.
- stockage transfert.
- transport.
- déchargement stockage.
- ajustement éventuel.
- regazéification.

Toutes ces opérations s'effectuent à des niveaux de pression et de température très différents et sont généralement le siège d'une formation de deux phases l'une liquide, l'autre gazeuse dont les compositions et les importances respectives varient selon leur nature. [12]

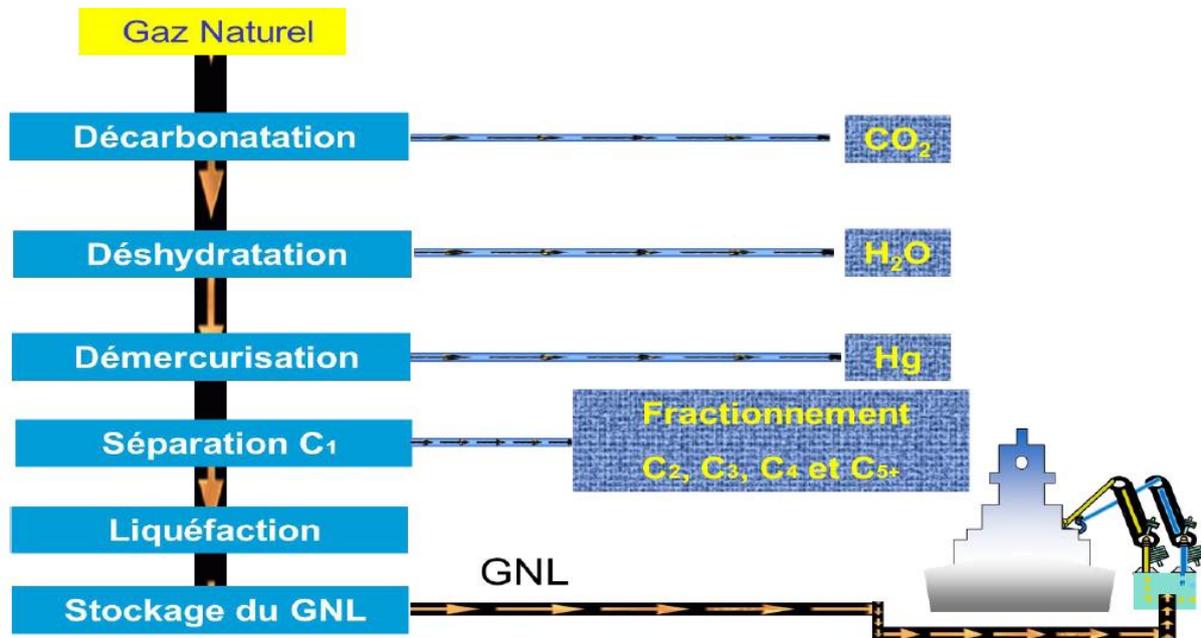


Figure 02. Schéma de procédé de liquéfaction.

Chapitre II

Chapitre II : Description du complexe GL2/Z

II.1. 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 la gazoline.

Ce gaz est acheminé par pipeline vers l'usine; il est traité, liquéfié et stocké, ensuite le gaz naturel liquéfié (GNL) est pompé et chargé dans des méthaniers spécialement conçus pour le transport cryogénique pour être expédié vers l'étranger.

II.2. Situation géographique du complexe :

Le complexe de liquéfaction de gaz naturel GL2/Z est situé à BETHIOUA, implantée en bordure de la mer et distante de 40 Km à l'ouest d'Oran et de 450 Km d'Alger. Il s'étend sur une superficie de 72 hectares au sein de la zone industrielle d'Arzew.

Il est limitrophe du complexe GP1/Z et KAHRAMA à l'Est et le complexe de liquéfaction de gaz naturel GL1 Z à l'Ouest, au Nord par la mer et au sud par le village de BETHIOUA

Son emplacement au bord de la mer lui permet d'utiliser son eau comme source d'alimentation pour le refroidissement des équipements, la production d'eau distillé et la lutte anti-incendie, et facilite le transport du GNL à partir des méthaniers. [1]

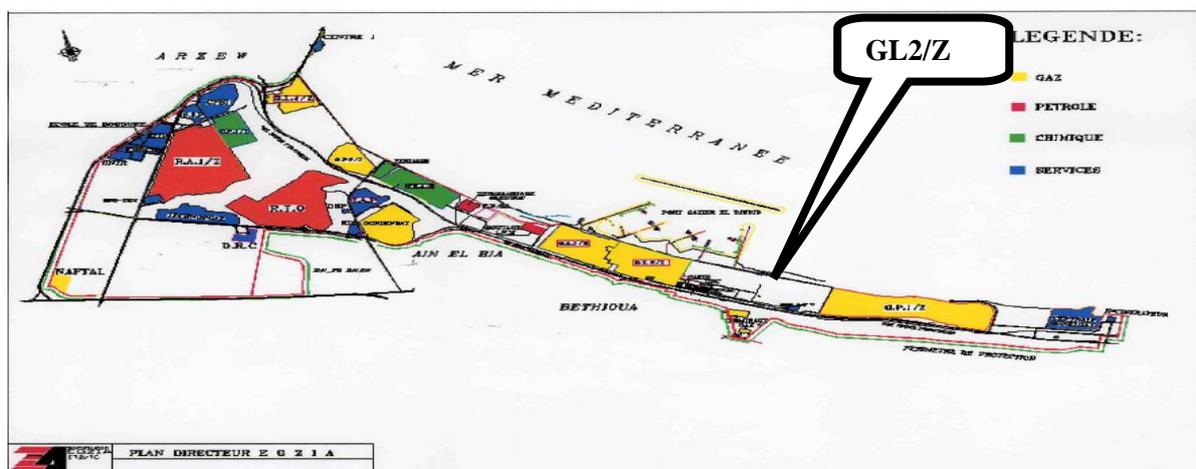


Figure 03. Situation géographique du complexe GL2/Z

1^{ère} Zone : Utilités

Les utilités constituent une zone importante au sein du complexe GL2/Z. Elles permettent d'assurer la fourniture de tous les besoins pendant le démarrage et la marche normale des trains de liquéfaction.

- **Source d'énergie:** La vapeur d'eau est la source d'énergie choisie pour le complexe (trois chaudières haute pression 62 bars et une chaudière basse pression 4,5 bars plus deux chaudières IHI à 400 t)
- **Source de refroidissement:** L'eau est la source de refroidissement transportée par un ensemble de six (06) pompes de grande puissance de 175000 m³/h.
- **Production d'électricité:** La production d'électricité est assurée par trois (03) alternateurs entraînés par des turbines à vapeurs. Les turbo-alternateurs fournissent l'énergie de 36 MW par générateur.
- **Unité de dessalement:** Elle permet de produire l'eau distillée à l'alimentation des chaudières de 225 m³/h.
- **Production d'air comprimé:** Une grande partie de l'instrumentation du complexe est pneumatique. La production de l'air comprimé est assurée par un ensemble de quatre (04) compresseurs et d'un compresseur d'air secours.

2^{ème} Zone : Process

Cette zone est composée de six (06) trains de liquéfaction identiques qui produisent 9000 m³/jour/train du GNL. Chaque train de liquéfaction est composé de huit sections à savoir

- (Fig. 02) :
- La section de démercurisation,
 - La section de décarbonatation,
 - La section de déshydratation,
 - La section séparation et tour de lavage (Phase lourde / phase légère),
 - La section de pré-refroidissement,
 - La section de fractionnement,
 - Le circuit de réfrigérant mixte.

3^{ème} Zone : Terminal

C'est la zone de stockage et de chargement, elle contient trois (03) réservoirs de GNL d'une capacité de 100000 m³, deux (02) réservoirs de gazoline d'une capacité de 14500 m³.

- Une station de pompage de GNL d'une capacité de 10000 m³/h.
- Deux quais d'expédition avec huit bras de chargement.

Un réseau d'annexe comprenant les systèmes d'épuration pour les torches et le brûlot.

II.3. Organigramme du complexe GL2/Z :

L'organisation de GL2/Z est basée sur la constitution des différents départements :

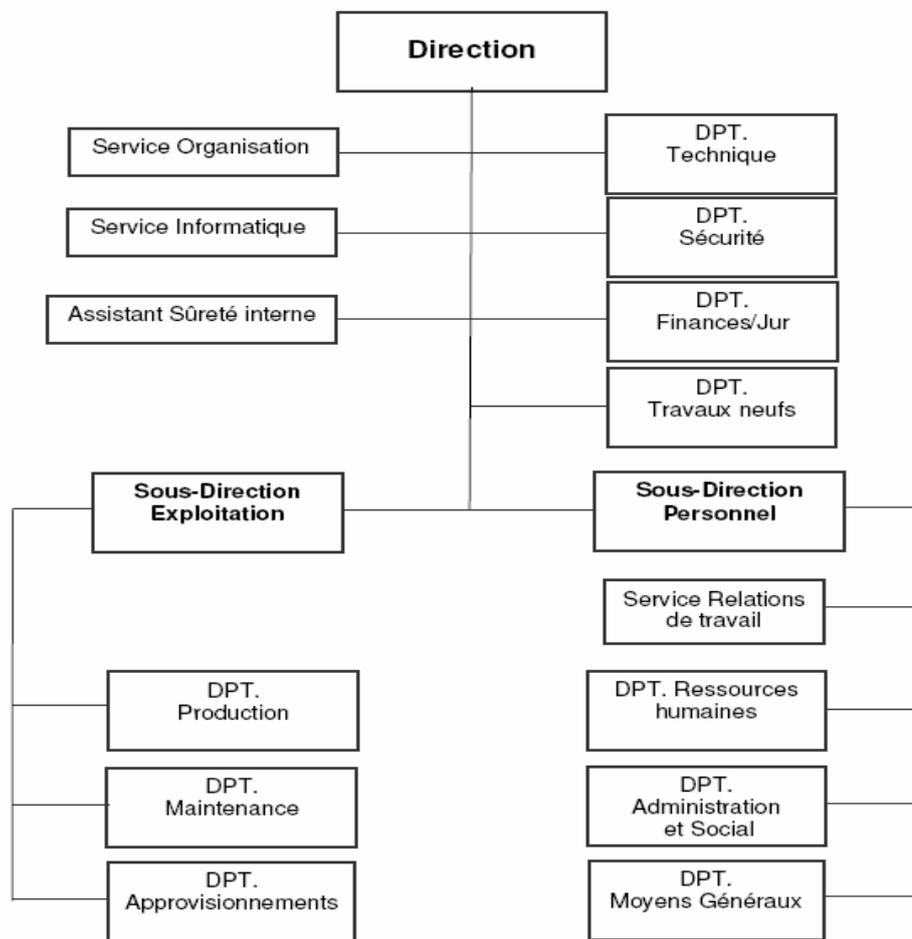


Figure 04. Organigramme du complexe GL2/Z.

II.4. Capacité de production du complexe :

- GNL : 17,820 millions de m³ par an avec extraction
- Propane : 28,5 t/h ou 250600 tonnes /an.
- Butane : 20,31 t/h ou 177 959 tonnes/an.
- Gazoline : 6,91 t/h ou 60955 tonnes par an.
- Extraction de L'Hélium et Azote.

II.5. Destination de la production :

- GNL et Gazoline : Europe et USA.
- Propane et Butane : vers GP1Z pour commercialisation.
- Gaz de charge : Vers Hélios pour la liquéfaction de l'Hélium, l'Azote vers COGIZ pour le stockage et conditionnement.

II.6. Procédures et technologies GL2/Z :

L'usine de liquéfaction comprend six trains de liquéfaction indépendants qui fonctionnent en parallèle avec une capacité de production du GNL de 8400 m³ /h ; dans chaque train le gaz d'alimentation passe par trois différentes étapes de traitement :

II.6.A- Section de traitement de gaz : Elle comprend trois étapes :

II.6.A.1- Démercurisation : Le mercure (Hg) est très corrosif, la réaction de démercurisation se passe au niveau du démercuseur 140D qui retient les traces du mercure par absorption moléculaire. Il contient un lit de billes d'aluminium Al₂O₃, recouverte de sulfate de cuivre (CuSO₄). [11]

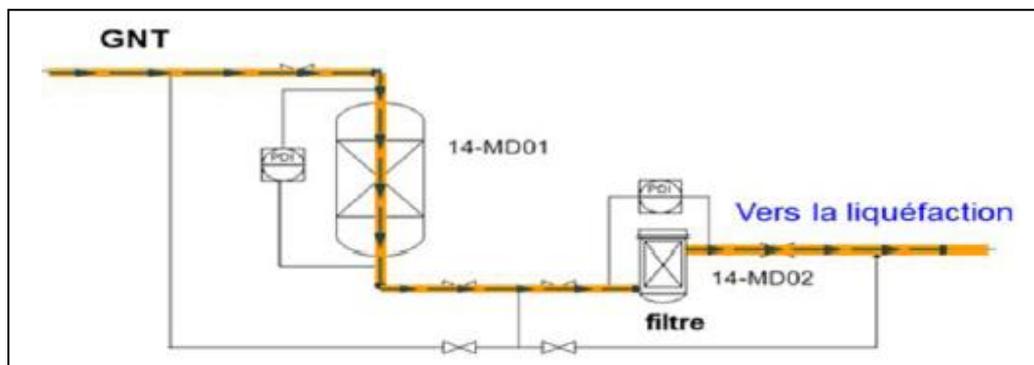


Figure 05. Schéma processus de démercurisation du GN.

II.6.A.2- Décarbonation : Le gaz carbonique (CO₂) est extrait du gaz naturel par lavage de celui-ci à contrecourant dans une colonne par une solution aqueuse à 15% massique de mono-éthanolamine (MEA)

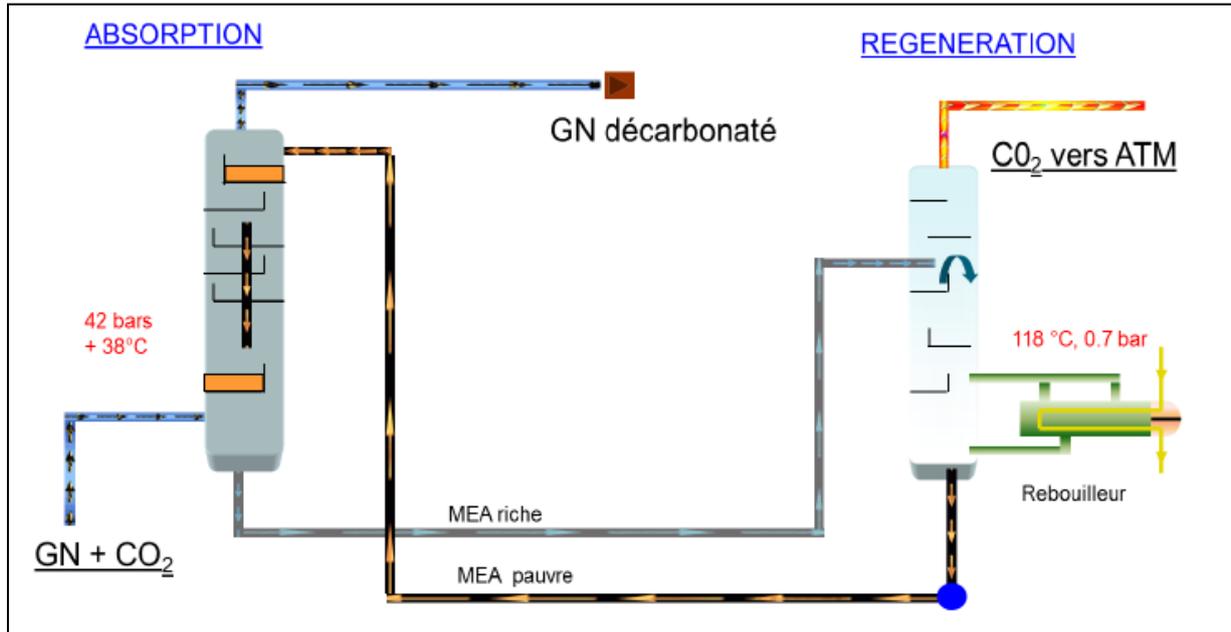
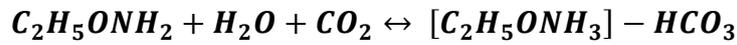


Figure 06. Schéma de la décarbonation du gaz naturel.

II.6.A.3- Déshydratation : Le système de déshydratation sert à éliminer les vapeurs d'eau par absorption par l'intermédiaire de sécheurs pour éviter la formation de bouchons de glace qui causeraient des bouchages des équipements de liquéfaction.

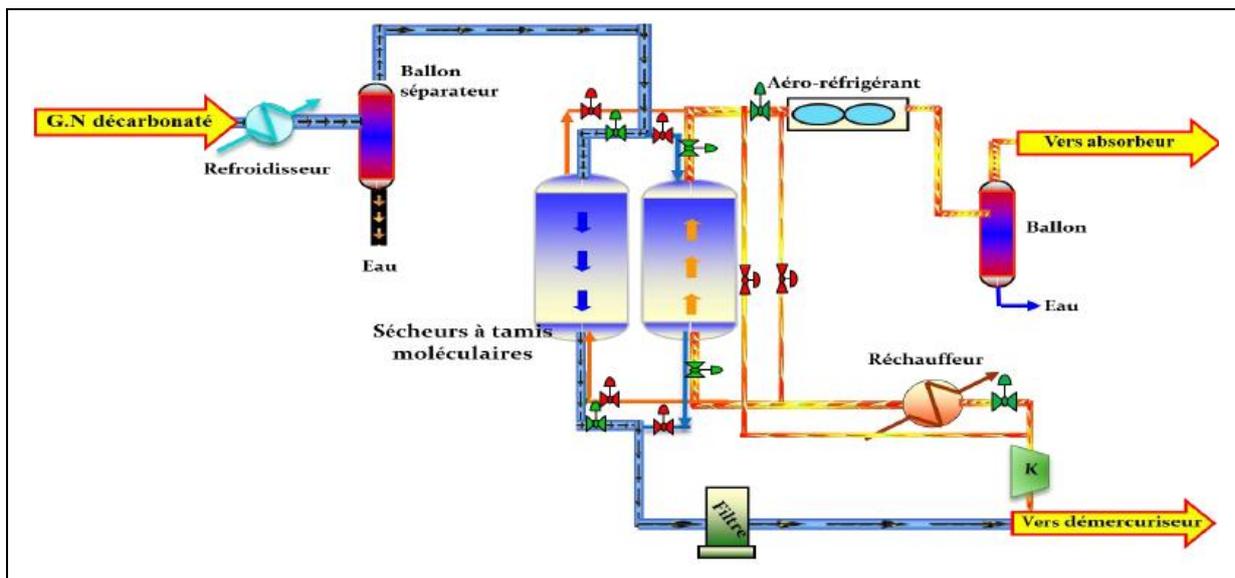


Figure 07. Schéma de la section de déshydratation du GN.

II.6.B- Section de séparation et de liquéfaction : Elle comprend deux étapes :

II.6.B.1- Section de séparation : La section de séparation est conçue pour séparer les hydrocarbures lourds du gaz naturel d'alimentation, afin de le liquéfier et ensuite de le stocker, par contre les hydrocarbures lourds sont envoyés à la section de fractionnement. [11]

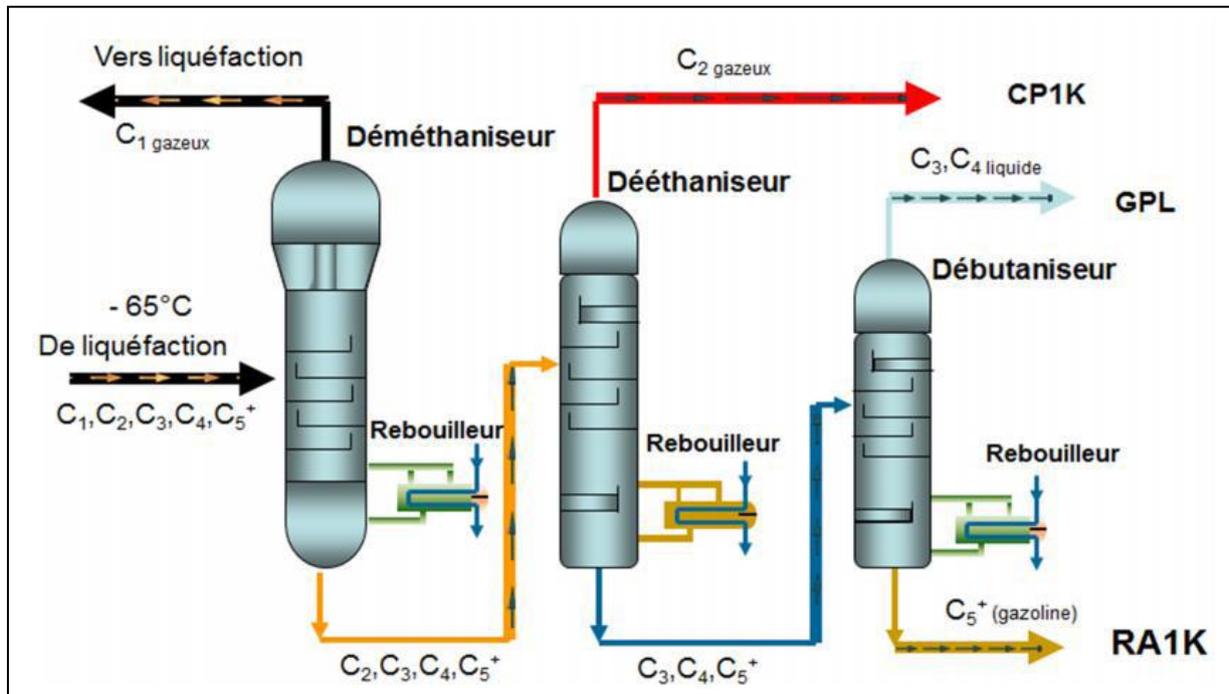


Figure 08. Schéma simplifié du fractionnement des produits lourds.

II.6.B.2- Section de liquéfaction de GN : Le GN pénètre dans le faisceau central de l'échangeur principal où il est réfrigéré à -110°C par échange thermique avec les faisceaux MCR¹ liquide et MCR vapeur, puis le gaz partiellement condensé est liquéfié complètement dans le faisceau froid de l'échangeur principal par échange thermique avec le MCR vapeur condensé et se dirige vers l'échangeur à -148°C et sous une pression de 24 bars, en se combinant à la sortie avec un courant de propane et d'éthane en provenance du fractionnement, refroidi dans l'échangeur de rejet. Ce mélange liquide/gaz est détendu à 4,8 bars dans le ballon de gaz combustible haute pression « 110F », pour éliminer l'azote dissout dans la phase liquide du GNL, qui alors est envoyé vers le réseau combustible de procédé haut pression. Le liquide du ballon de détente d'azote sert d'agent réchauffant au rebouilleur du déazoteur et pour l'échange thermique avec le liquide de fond de la colonne, se refroidit à -159°C avant de pénétrer en tête de la tour « 402E ». Les composants légers, essentiellement, l'azote sont extraits par vaporisation et montent le long de la colonne. La phase liquide GNL

débarrassée de l'azote est récupéré au fond du déazoteur où l'acheminement vers le stockage à l'aide des pompes GNL.

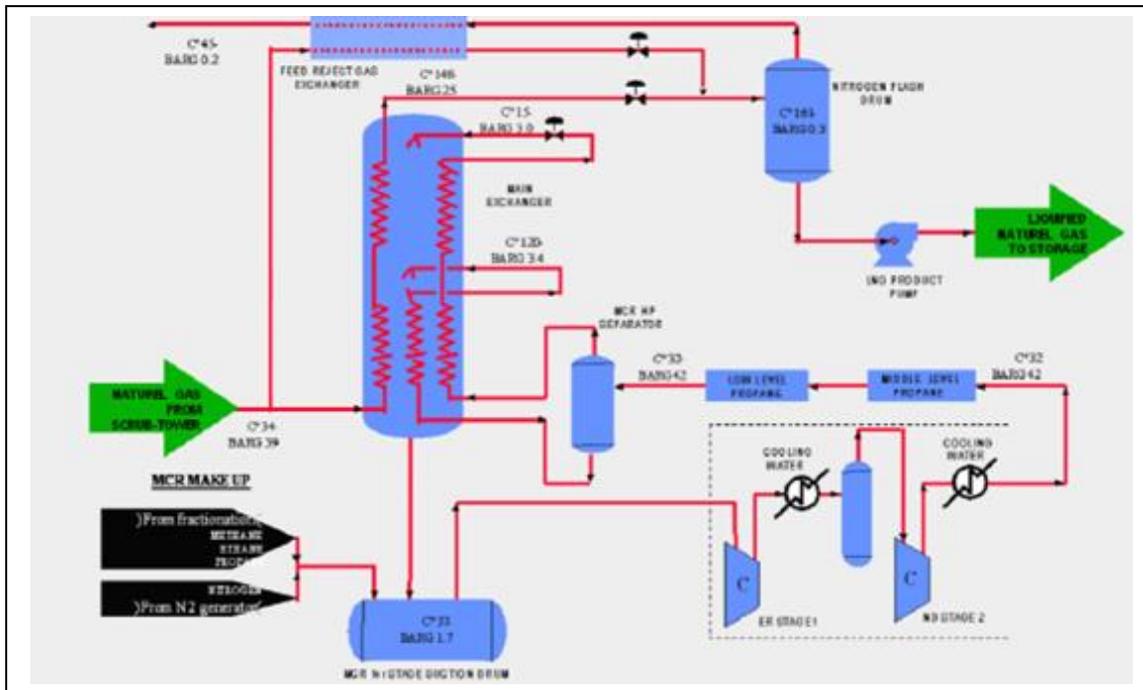


Figure 09. Schéma de Liquéfaction et MCR.

II.6.C- Elimination d'azote et Hélium du Gaz naturel liquéfié : Sortant de la tête de l'échangeur principal le GNL riche en azote passe dans l'échangeur de rejet, se combine à la sortie avec un courant de gaz composé d'éthane et de propane provenant du fractionnement, il est refroidi dans l'échangeur de rejet, ce mélange liquide/gaz est détendu puis refroidi dans l'échangeur, ce dernier est détendu de 24 bars relatifs à 4,8 bars relatifs dans le ballon de flash de gaz combustible de procédé haut pression.

Le GNL de ballon de détente d'azote sert d'agent réchauffant au rebouilleur du déazoteur et par échange thermique avec le liquide de fond de la colonne il se refroidi à (-159°C).

L'azote est extrait par évaporation du haut de la colonne, la phase liquide GNL débarrassée de l'azote est récupéré au fond du déazoteur où elle est liée vers le stockage, Hélium est dirigé vers l'usine HELIOS. [11]

II.6.D- Stockage du gaz naturel liquéfié : Trois (03) réservoirs de GNL assurent le stockage de la totalité de la production de GNL des six trains pendant cinq jours environ. Les réservoirs d'une capacité unitaire de 100000 m³ permettent de stocker le GNL à la pression de 1,03 bars et à une température de (-162 °C). [11]

Capacité	100000 m ³
Diamètre extérieur	76,8 m
Hauteur paroi verticale	34,9 m
Température de service	-163°C
Pression de service	1,05 bar absolu
Taux d'évaporation	Inférieur à 0,07% de la capacité total

Tab 02. Les caractéristiques des réservoirs.

Chapitre III

Chapitre III: Généralités sur La chromatographie

III.1. Définition de la chromatographie :

Le mot chromatographie vient du mot Grec : Chromatos = Couleur et graphas = écrire

La chromatographie (introduite en 1952) est une méthode de séparation des constituants présents dans des mélanges variés. Elle sert en analyse pour identifier et quantifier des composés au sein d'échantillons divers. Le principe de base repose sur les équilibres de concentration qui apparaissent lorsqu'un composé est mis en présence de deux phases non miscibles. En chromatographie, l'une, dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première. Si plusieurs composés sont présents, ils se trouvent entraînés à des vitesses différentes, provoquant leur séparation.

Ce procédé hydrodynamique a donné naissance à une méthode analytique instrumentale qui a un très grand domaine d'applicabilité et par suite se trouve très répandue. Aucun laboratoire analysant des composés moléculaires ne peut ignorer la chromatographie.

Principe : L'expérience de base en chromatographie peut être décrite comme suit (fig.12) :

- ✓ On immobilise dans une colonne un solide finement divisé appelé phase stationnaire.
- ✓ On place au sommet de cette colonne un petit volume de l'échantillon à séparer.
- ✓ On force cet échantillon à traverser la colonne de haut en bas au moyen de la phase mobile afin d'entraîner ses divers constituants.

Si les composés présents migrent à des vitesses différentes, ils pourront être recueillis séparément, chacun en solution dans la phase mobile. [21]

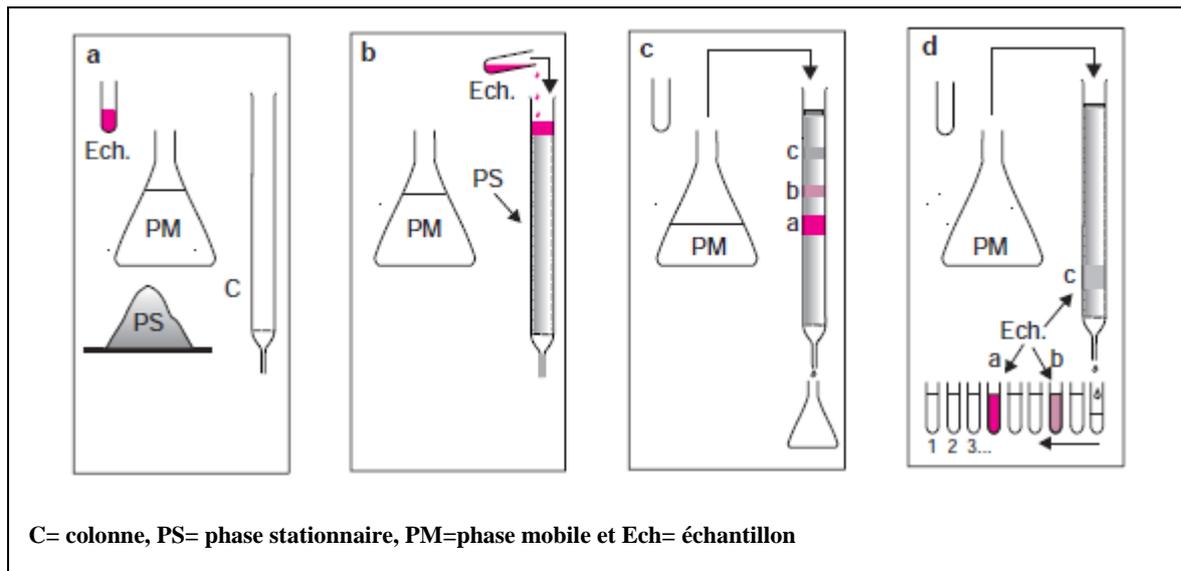


Figure 10. L'expérience de base en chromatographie.

III.2. Classification des méthodes chromatographiques :

Les méthodes chromatographiques peuvent être classées en fonction de la nature physique des phases mobile et stationnaire. Parmi ces méthodes, les plus courantes sont la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC), la chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie sur colonne. [26]

Les analyses chromatographiques aboutissent à l'obtention d'un chromatogramme, qui correspond au tracé des variations de composition de la phase éluée au cours du temps. Pour obtenir ce document particulier, il faut placer à l'extrémité aval de la colonne un capteur dont il existe un grand nombre de variantes. [11]

III.3. Le chromatogramme :

Le chromatogramme est une courbe qui traduit la variation au cours du temps d'un paramètre relié à la concentration instantanée du soluté en sortie de colonne (fig.13.1). Le temps (ou très rarement le volume d'éluion) est porté en abscisse et l'intensité du signal de détection en ordonnée. La ligne de base correspond au tracé obtenu en l'absence de composé élué. La séparation est complète quand le chromatogramme présente autant de pics

chromatographiques revenant à la ligne de base qu'il y a de composés dans le mélange à analyser.

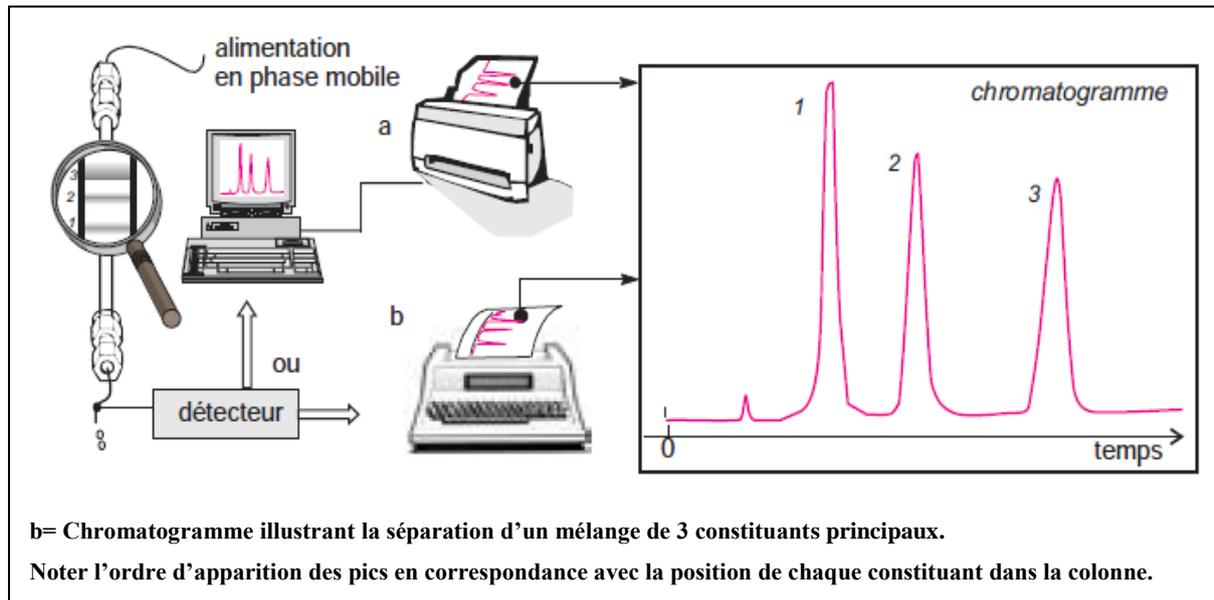


Figure 11. Principe de l'analyse par chromatographie.

III.4. Modèle des plateaux :

Pour expliquer le mécanisme de migration et de séparation des composés dans la colonne, le modèle le plus ancien, ou modèle des plateaux de **Craig**, qui permet de décrire de manière simple les séparations.

Bien que la chromatographie soit un phénomène continu, on considère dans le modèle statique de **Craig**, que chaque soluté se déplace progressivement en une suite d'étapes distinctes.

Le processus élémentaire est représenté par un cycle d'adsorption/désorption. L'enchaînement de ces étapes reproduit la migration des fluides dans la colonne, de même qu'un film de dessins animés donne l'illusion du mouvement par une suite d'images fixes. Chaque étape correspond à un nouvel état d'équilibre de toute la colonne. Ces équilibres successifs sont à la base de la notion de **plateau théorique** selon lequel la colonne de longueur L est découpée en N petits disques fictifs de même hauteur H , numérotés de 1 à n .

À chaque nouvel équilibre le soluté a progressé d'un petit disque supplémentaire dans la colonne, appelé plateau théorique. [21]

La hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT ou H) vaut donc : $H = \frac{L}{N}$.

III.5. La chromatographie en phase gazeuse CPG :

La chromatographie en phase gaz (CPG) permet la séparation de mélange rendu gazeux par une suite continue d'équilibre entre la phase mobile gazeuse et la phase fixe solide, situé à l'intérieur de la colonne. Il est important de noter que la CPG peut être utilisée pour tout composé susceptible d'être volatilisé par élévation de température. Il n'y a donc pas nécessité absolue de travailler sur des molécules se trouvant naturellement à l'état gazeux. Le passage de l'état liquide à l'état gazeux nécessite une température compatible avec cet état sans provoquer la destruction des molécules à chromatographie, et cela durant toute la chromatographie.

Il existe deux types de chromatographie en phase gazeuse :

- **Chromatographie gazeuse d'adsorption** : phase stationnaire est un solide (gel de silice, charbon actif, tamis moléculaire...). La séparation est déterminée par les propriétés adsorbants du solide vis-à-vis de la substance à analyser.
- **Chromatographie gazeuse d'absorption** : phase stationnaire est un liquide (PSL) fixé sous forme d'une couche mince ininterrompue sur la surface d'un porteur solide (support) inerte. La séparation est déterminée par les propriétés du liquide. Cette technique est la plus utilisée

Dans les deux cas, le gaz vecteur est le gaz qui véhicule les solutés ; la phase mobile est constituée du gaz vecteur et des solutés gazeux. [11]

III.5.1. 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 .

L'analyse débute à l'instant où on introduit une très petite quantité de l'échantillon, sous forme liquide ou gazeuse, dans l'injecteur, qui a la double fonction de le porter à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux en tête de la colonne. Celle-ci se présente comme un tube de faible section enroulé sur lui-même, de 1 à plus de 100 m de longueur suivant les

cas et contenant la phase stationnaire. Cette colonne est placée dans une enceinte à température régulée. Elle peut servir à des milliers d'injections successives. La phase gazeuse qui a traversé la colonne passe dans un détecteur avant de sortir à l'air libre. [21]

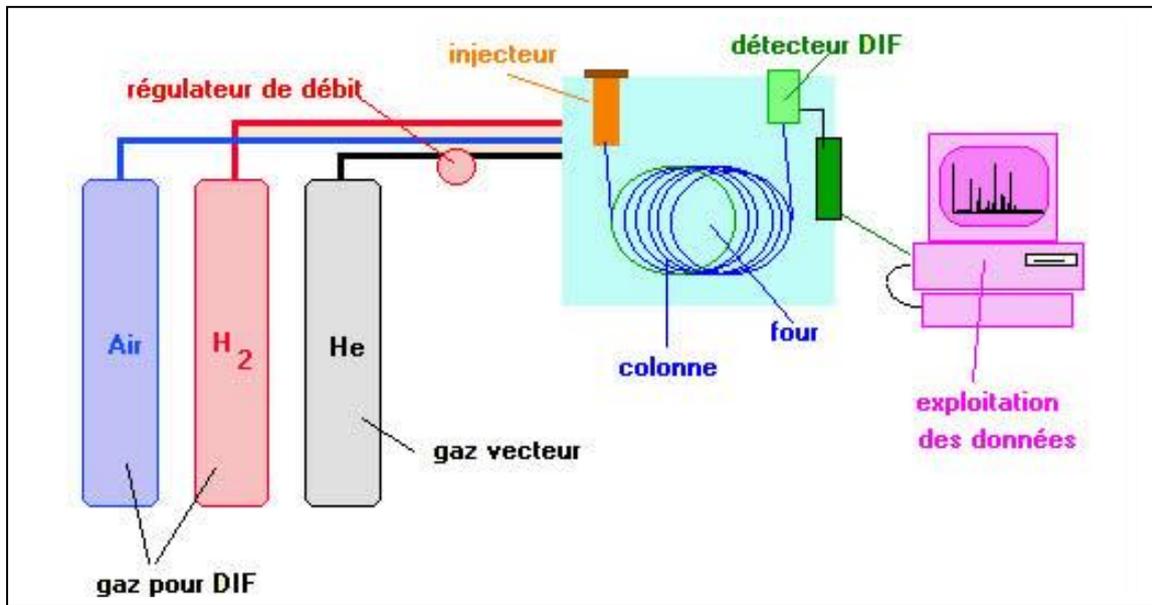
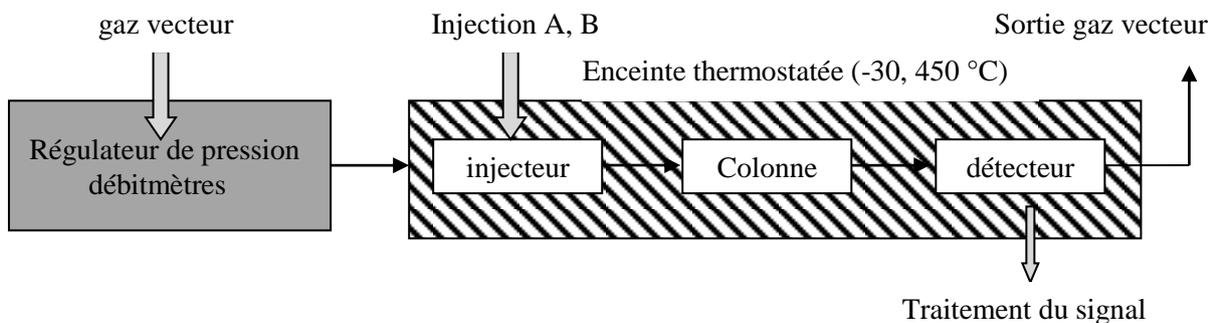


Figure 12. Schéma fonctionnel d'un appareil de CPG.

On considère le principe d'analyse à l'aide d'un schéma :



On injecte les substances à doser A et B à la tête de la colonne, après évaporation des substances A, B elles arrivent sur la phase stationnaire. Il se passe immédiatement l'adsorption et l'absorption des corps A, B.

Soit $K_A \gg K_B$:

Un gaz vecteur arrive dans la colonne, entraîne les particules des corps A et B qui se trouve dans la phase gazeuse, le long de la colonne. Les particules entraînées sont adsorbées sur la deuxième partie de la colonne. [21]

La vitesse de déplacement des corps A et B n'est pas la même, les substances ayant constant de partage plus petite sort le première.

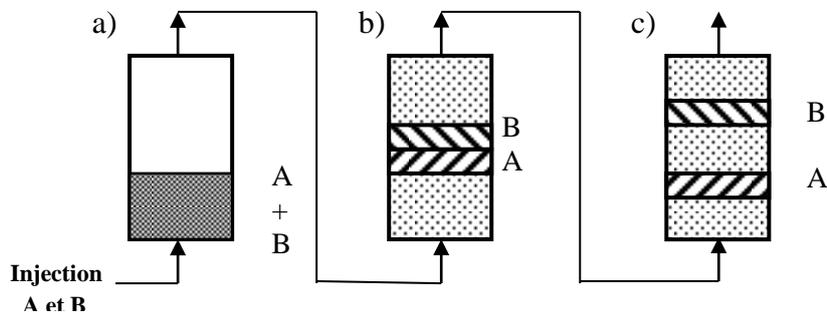


Figure 13. La vitesse de déplacement des constituants dans la colonne.

III.5.2. Gaz vecteur et régulateur de débit :

On utilise comme phase mobile l'un des trois gaz suivants : l'hélium, le diazote ou le dihydrogène.

La nature du gaz vecteur ne modifie pas de manière significative les valeurs des coefficients de distribution K des composés par suite de l'absence d'interaction entre gaz et solutés, la température étant le seul facteur de modification important.

La viscosité et la vitesse du gaz dans la colonne ont une influence sur la dispersion des composés dans la phase stationnaire et sur la diffusion dans la phase mobile, donc sur le paramètre d'efficacité N et sur la sensibilité de la détection. [21]

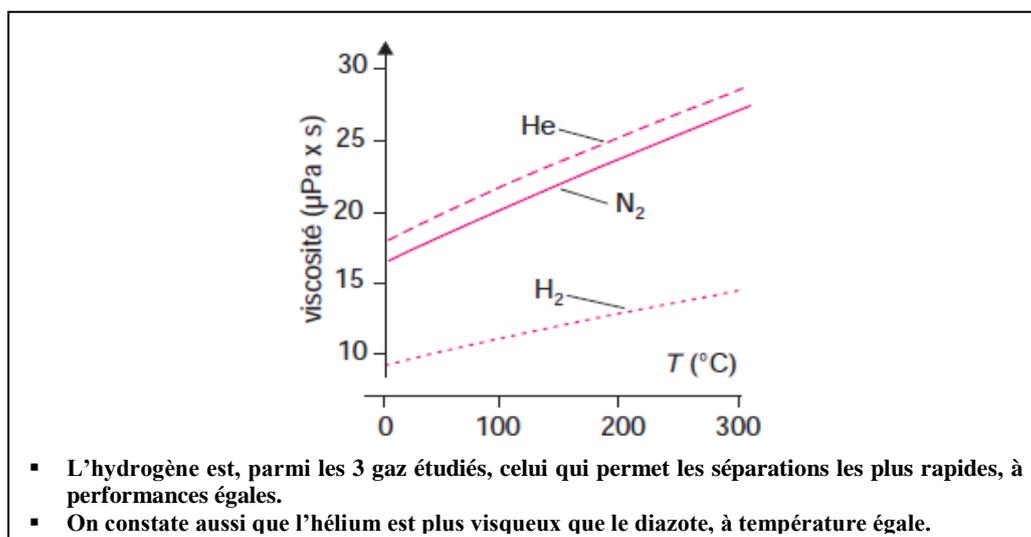


Figure 14. Variation de la viscosité des trois gaz.

III.5.3. Différents modules spécialisés composent l'appareil CPG :

III.5.3.A- Injecteurs : L'injecteur est la porte d'entrée de l'échantillon dans le chromatographe. Il a deux autres fonctions : vaporiser et entraîner en tête de colonne l'échantillon mélangé au gaz vecteur.

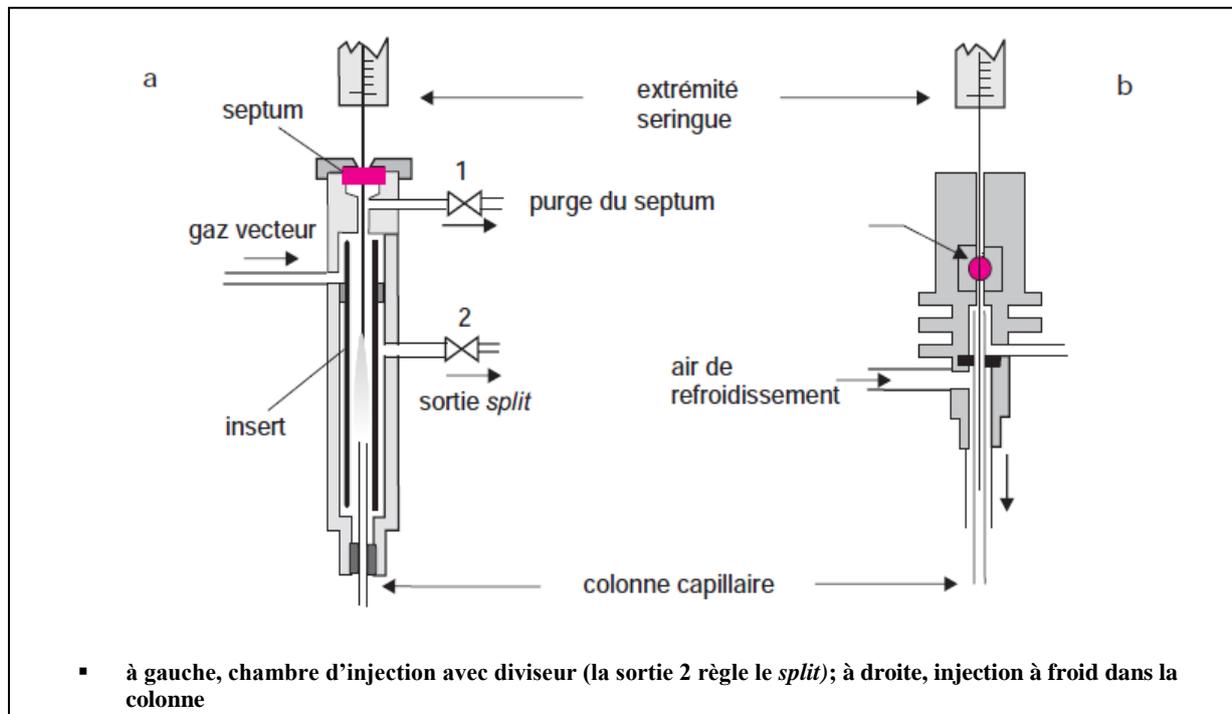


Figure 15. Injecteur.

III.5.3.B- Enceinte thermostatée (four) : Le chromatographe comporte une enceinte qui permet de chauffer la colonne jusqu'à plus de 400 °C. Elle doit avoir une faible inertie thermique pour permettre une montée contrôlée et rapide en température (rampe pouvant aller jusqu'à 100 °C/min) et une excellente stabilisation (au 1/10 de °C). En adjoignant une vanne cryogénique alimentée par N₂ ou CO₂ liquides, l'enceinte peut être réglée à basse température. [21]

III.5.3.C- La colonne : La colonne est un tube rempli d'un support solide inerte sur lequel est déposée une fine pellicule d'un liquide non volatil. Il existe deux types de colonnes, les colonnes remplies, et les colonnes capillaires.

Colonnes remplies : Ces colonnes, d'un diamètre de 3,18 ou 6,35 mm et de 1 à 3 m de long, sont fabriquées à partir d'un tube d'acier ou de verre dont la paroi interne est traitée pour éviter d'éventuels effets catalytiques sur l'échantillon. Elles contiennent un support poreux et

inerte. Il s'agit de solides qui se présentent sous forme de grains sphériques d'environ 0,2 mm de diamètre. [21]

Colonnes capillaires (à tube ouvert) : Elles sont généralement en silice fondue de grande pureté. Le diamètre interne de ces colonnes varie de 100 à 530 μm . La phase stationnaire recouvre la paroi interne sur une épaisseur régulière pouvant aller de 0,05 à 5 μm . [11]

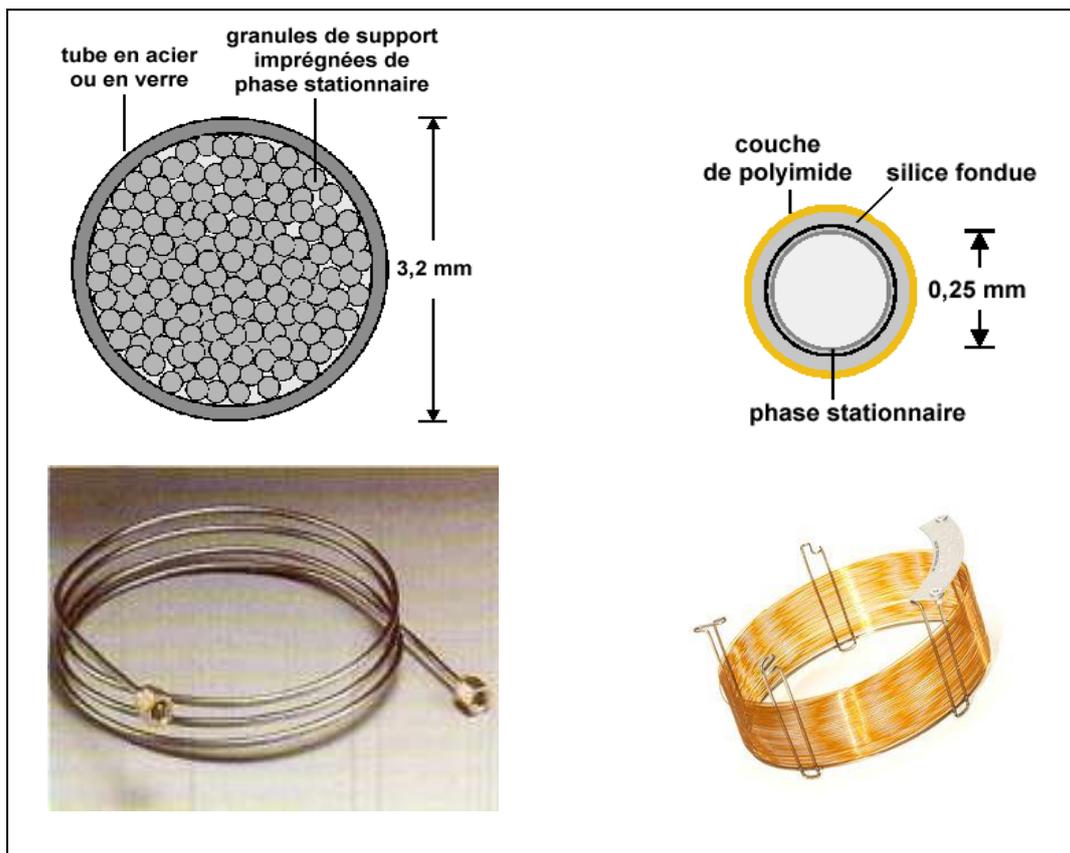


Figure 16. Colonnes remplies et capillaires utilisées en CPG.

III.5.3.D- Phases stationnaires : Pour les colonnes remplies, la technique d'imprégnation, de mise en œuvre très simple, permet de choisir de nombreux composés organiques peu volatils à usage de phases stationnaires. Mais, pour les colonnes capillaires, les contraintes de fabrication imposent un choix beaucoup plus limité. Les phases actuelles correspondent à deux principaux types de composés: "les polysiloxanes" et "les polyéthylèneglycols".

Molécules	Exemples	Phases stationnaires
non-polaires liaisons C-H et C-C	hydrocarbures normaux (n-alcanes)	SPB-octyl
		poly(méthylsiloxane), SE-30
		SPB-5, PTE-5, SE-54
polaires liaisons C-H et C-C liaisons C-Cl, -Br, -F liaisons C-N, -O, -P, -S	alcools, éthers, thiols, amines, acides carboxyliques, esters et cétones	poly(méthylphénylsiloxane)
		poly(cyanopropylméthylsiloxane)
		PEG, Carbowax 10, 20M
polarisables liaisons C-H et C=C et acétyléniques	alcènes aromatiques	poly(cyanopropylsiloxane)
		poly(cyanopropylphénylsiloxane)
		TCEP

Tab 03. Choix de la phase stationnaire en fonction de la nature des échantillons.

III.5.3.E- Principaux détecteurs : Il consiste à traduire par un signal électrique mesurable et enregistrable Toute variation de la Composition chimique du gaz vecteur. Tous les détecteurs donnent une réponse qui dépend de la concentration molaire ou massique du soluté dans le gaz vecteur. Plusieurs détecteurs peuvent être associés en série. [21]

Type de détecteur (abréviation anglaise)	Sélectivité, produits détectés
Conductibilité thermique (TCD)	Universel
Ionisation de flamme (FID)	Produits organiques
Capture d'électrons (ECD)	Halogénés, organométalliques
Thermo-ionisation (TID)	Produits azotés ou phosphorés
Photo-ionisation (PID)	Oxygénés, soufrés, organométalliques
Photométrie (FPD)	Soufrés, phosphorés, organométalliques
Spectromètre de masse (GC-MS)	universel

Tab 04. Les types de détecteur et leur sélectivité.

III.5.3.F- L'enregistreur : Relié au chromatographe, l'enregistreur reçoit des impulsions électriques venant du Détecteur Et les transmet sur un papier déroulant à une vitesse donnée sous forme de pics. On Obtient le Chromatogramme est c'est sur celui-ci que sont données toutes les informations Nécessaires à L'analyse quantitative et qualitative. [21]

Chapitre IV

Chapitre IV: Les Différentes méthodes de calcul sur chargement GNL

La présente section détaille les procédures d'échantillonnage et d'analyse du GNL, d'étalonnage du volume de GNL déchargé du ou chargé dans le Navire de GNL et de calcul de la densité et de la Valeur Calorifique Brute du GNL livré au Point de Livraison.

IV.1. Mesures effectuées sur la cargaison au terminal :

Deux opérations de Reconnaissance de la Cargaison sont effectuées à bord du Navire, respectivement avant et après Transfert de Cargaison.

IV.1.1. Jaugeage et calcule du volume de GNL transféré :

- Chaque citerne de Navire de GNL sera équipée d'un appareil principal et auxiliaire de mesurage du niveau liquide.
- Le mesurage du niveau de liquide dans chaque citerne de Navire de GNL sera réalisé au millimètre le plus proche.
- Au moins cinq (5) lectures en succession rapide seront réalisées. La moyenne arithmétique des lectures sera réputée indiquer le niveau liquide. Cette moyenne arithmétique sera calculée au dixième de millimètre le plus proche et sera arrondie au millimètre le plus proche (trois chiffres après la virgule).
- Le niveau dans chaque citerne de GNL sera imprimé. [18]

IV.1.2. Détermination de la température du GNL et de la phase gaz :

- Chaque citerne de Navire de GNL sera équipée d'au moins cinq (5) appareils de mesurage de la température (1 pour la vapeur et au moins 4 pour le liquide).
- Simultanément à la mesure du niveau liquide, la température sera mesurée au dixième de degré Celsius le plus proche (0,1 °C).
- Afin de déterminer la température du liquide et de la vapeur dans les citernes de Navire de GNL, une (1) lecture sera réalisée sur chaque appareil de mesurage de la température dans chaque citerne de GNL. Une moyenne arithmétique de ces lectures relatives à la vapeur et au liquide dans chaque citerne de GNL sera réputée indiquer la température finale de la vapeur et la température finale du liquide, respectivement.

- Cette moyenne arithmétique sera calculée au centième de degré Celsius ($0,01^{\circ}\text{C}$) le plus proche et sera arrondie au dixième de degré Celsius ($0,1^{\circ}\text{C}$) le plus proche. [18]

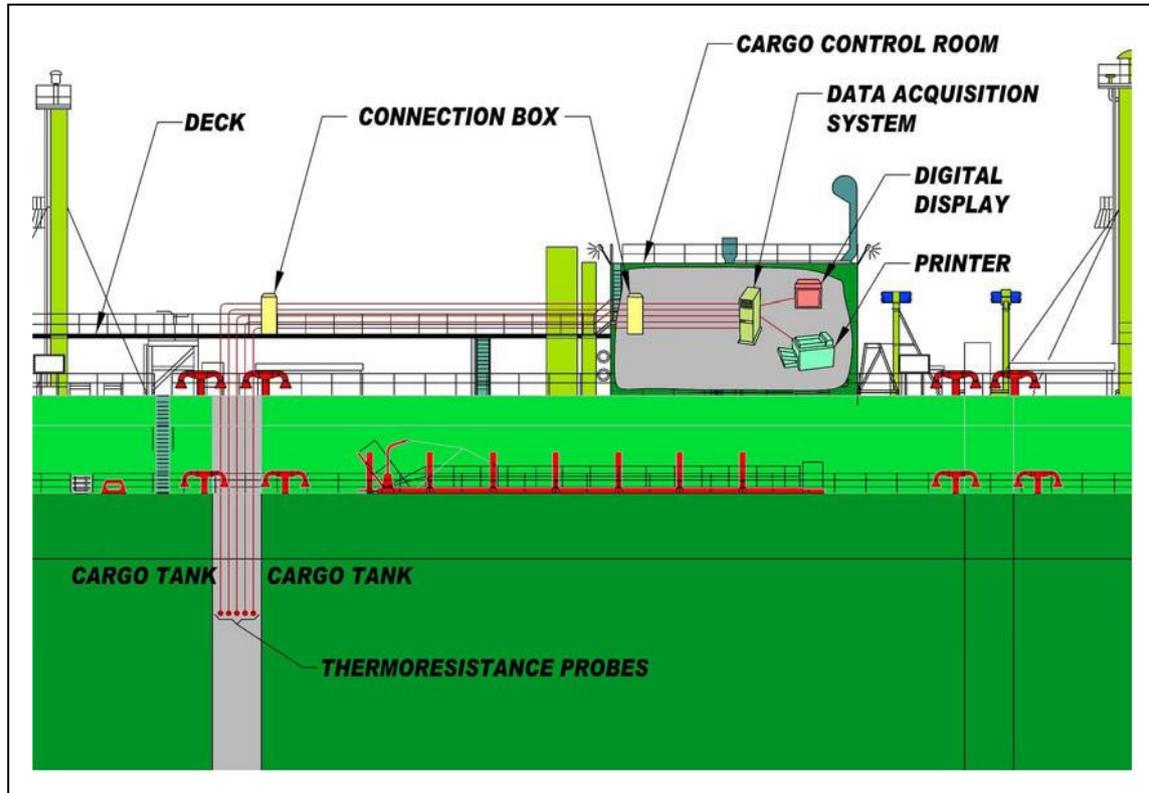


Figure 17. Appareils de mesure de la température du GNL.

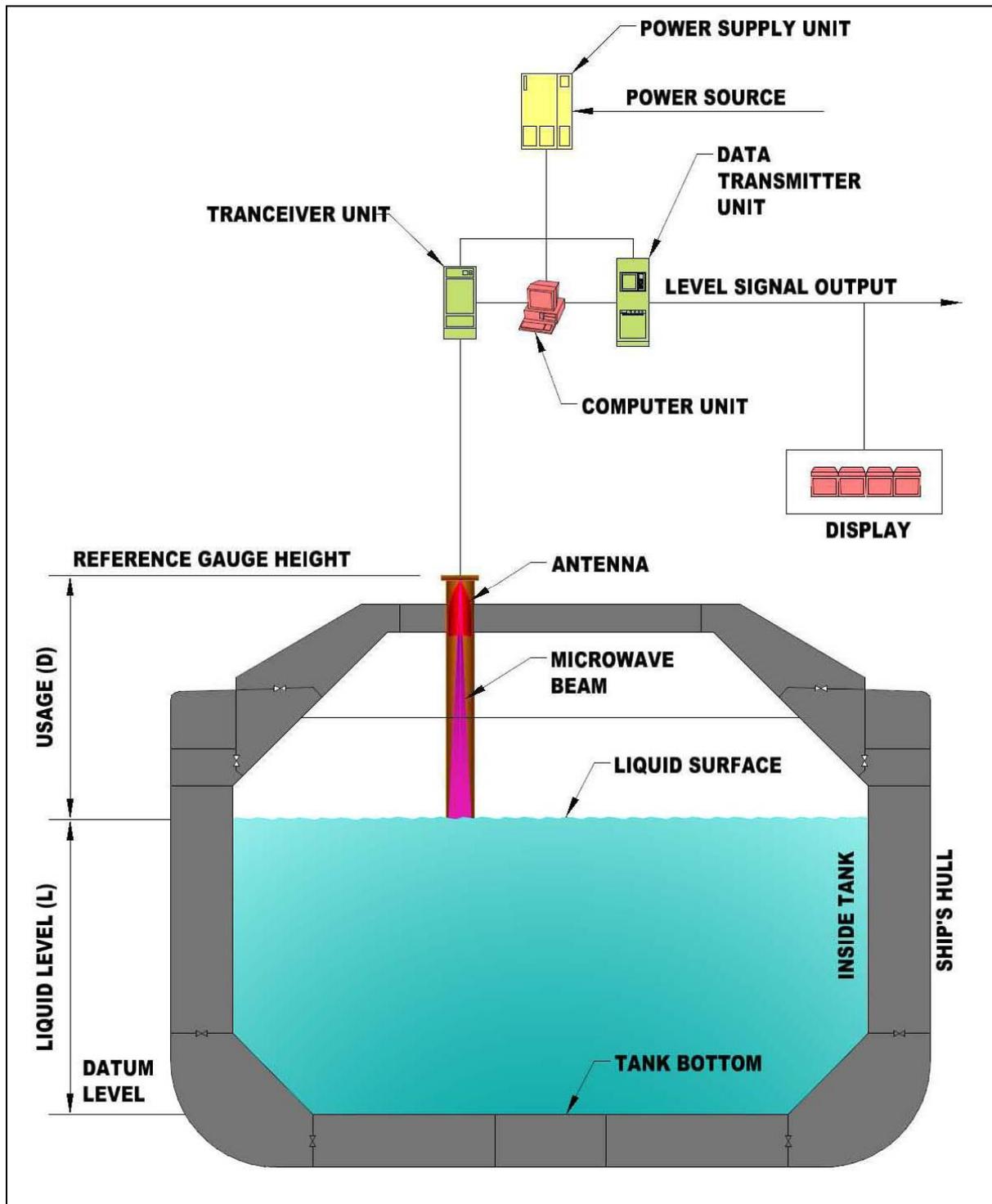


Figure 18. Radar pour la mesure du niveau de GNL.

IV.2. Méthodes et calcul de l'énergie de GNL livrée :

Au niveau de laboratoire du complexe **GL2/Z**, Les différents processus (échantillonnage, méthode d'analyse, méthode de calcul) sont soumis à des normes reconnues par **L'ISO** (Organisation internationale de normalisation) et **L'ASTM** (American Society for Testing and Material), notamment :

- **ISO 8943/2007** pour l'échantillonnage du GNL (méthodes continues et discontinues).
- **ISO 6976/1995** relative aux propriétés de combustion (pouvoir calorifique) et la densité, calculées d'après la composition molaire.
- **ASTM D1945** relative à l'analyse chromatographique du gaz afin de déterminer la composition molaire du gaz.

IV.2.1. L'ISO :

L'iso (organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'iso). L'élaboration des normes internationales est en générale confiée aux comités technique de l'iso, chaque comité membre intéresse par une étude a le droit de faire partie du comité technique crée à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'iso participent également aux travaux. L'iso collabore étroitement avec la commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique. Les projets de norme internationales adoptes par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme normes internationales requiert l'approbation de 75% au moins des comités membres votants. [16]

IV.2.1.1. La Norme ISO 8943/2007: Echantillonnage du GNL

La connaissance de la composition du GNL est nécessaire pour le calcul de la masse volumique et de la quantité de chaleur des quantités de GNL. Par conséquent, un échantillonnage précis est une condition préalable à une analyse précise.

L'ISO 8943 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, "Produits pétroliers et lubrifiants", sous-comité SC 5, Mesurage des combustibles gazeux liquides réfrigérés à base

d'hydrocarbures ou à base non pétrolière. La présente Norme internationale prescrit une méthode d'échantillonnage en continu et une méthode d'échantillonnage par intermittence (discontinu) du GNL lors de son transfert par une conduite de transfert de GNL. [16]

IV.2.1.1.1. Echantillonnage en bouteille du GNL (continue) :

- Des échantillons représentatifs de GNL seront constamment prélevés conformément à la méthode décrite dans la norme ISO 8943, à une vitesse constante au cours de la période débutant immédiatement après avoir atteint une vitesse du débit constant, quand toutes les lignes concernées sont remplies de liquide, ou quand le déchargement ou chargement continu a débuté et cessera immédiatement avant l'interruption du déchargement or chargement continu.
- Un échantillon gazeux composite sera prélevé dans un gazomètre approprié en appliquant la méthode de gazéification/collecte continue convenue entre l'Affréteur ou l'Affréteur de Transbordement et l'Opérateur du Terminal.
- Trois (3) échantillons seront transférés du gazomètre dans des bouteilles d'échantillonnage au terme du déchargement ou chargement. Ces bouteilles d'échantillonnage seront scellées par l'expert indépendant qui a été témoin à cet échantillonnage et seront remises à l'Opérateur du Terminal. Chaque Partie fournira les bouteilles d'échantillonnage du gaz appropriées à des fins d'analyse ou de conservation par ladite Partie.
- Les échantillons gazeux prélevés au Port seront distribués comme suit :
Première bouteille d'échantillonnage : à des fins d'analyse par l'Opérateur du Terminal.
Deuxième bouteille d'échantillonnage : à des fins d'analyse par l'Affréteur.
Troisième bouteille d'échantillonnage : à des fins de conservation par l'Opérateur du Terminal durant au moins quarante-cinq (45) Jours.
- En cas de litige relatif à la précision d'un échantillonnage et/ou d'une analyse du GNL au cours de cette période subséquente de quarante-cinq (45) Jours, la troisième bouteille d'échantillonnage du gaz sera analysée par un laboratoire désigné de commun accord entre l'Affréteur et l'Opérateur du Terminal. [18]



Figure 19.1. System d'échantillonnage de GNL en mode continue.

IV.2.1.1.2. Echantillonnage en ligne du GNL (Discontinue) :

Les échantillons de GNL seront prélevés dans les conduites principales de chargement de GNL au Terminal de GNL et seront continuellement vaporisés. [18]



Figure 19.2. System d'échantillonnage de GNL en mode discontinue.

Si le contrôle online du chargement de GNL devait indiquer que le chargement de GNL ne respecte pas les Spécifications, les résultats du système discontinu, prévaudront toujours sur les résultats du système continu. [18]

IV.2.1.1.3. Le point d'échantillonnage :

La station d'échantillonnage du GNL chargé est installée au niveau des appontement au regard des bras et de la ligne de chargement afin de permettre de prélever des échantillons représentatifs du GNL liquide chargé. [17]

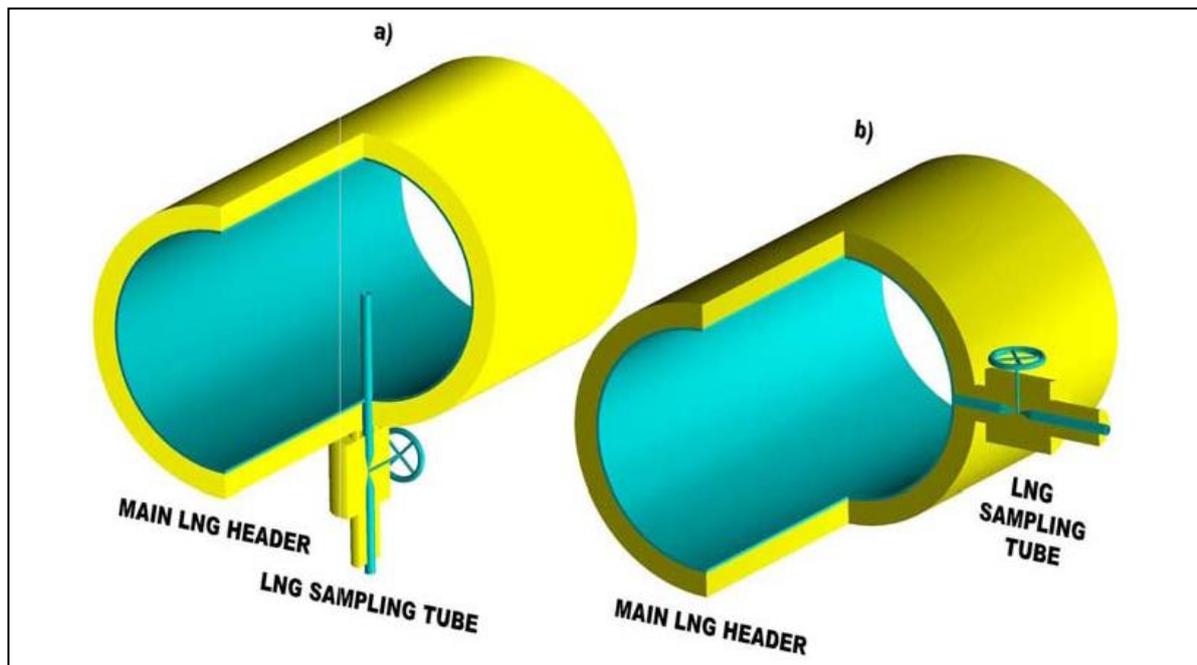


Figure 19.3. Exemple de point d'échantillonnage.

IV.2.1.1.4. Vaporisateur de GNL :

L'échantillon GNL reste sous isolation sous vide jusqu'au serpentin d'entrée du vaporisateur noyé dans un alliage d'aluminium incorporant les résistances chauffantes. [17]

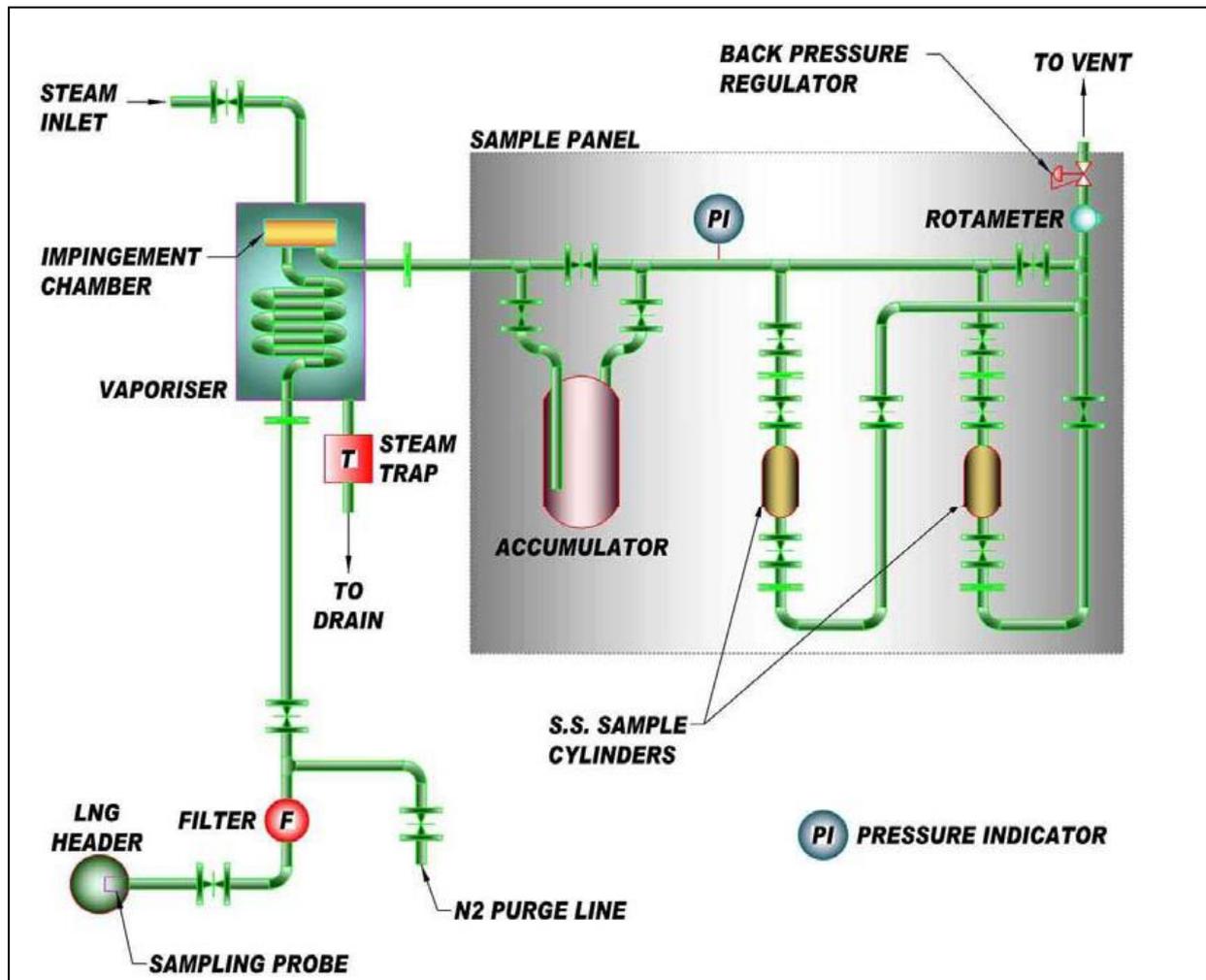


Figure 19.4. Système d'échantillonnage de GNL avec vaporisateur.

IV.2.1.2. La Norme ISO 6976/1995 :

La Norme internationale ISO 6976 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 193, Gaz naturel, sous-comité SC 1, Analyse du gaz naturel.

La présente Norme internationale prescrit des méthodes pour le calcul des pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur, de la masse volumique, de la densité relative du gaz naturel sec et des substituts du gaz naturel lorsque la composition du gaz en fraction molaire est connue. Ces méthodes permettent de calculer les propriétés du mélange de gaz dans les conditions de référence métriques généralement utilisées. Les méthodes de calcul exigent des valeurs pour les différentes propriétés physiques des composants purs; ces valeurs sont consignées dans les tableaux. Des méthodes sont données pour estimer la précision des propriétés calculées. Les méthodes de calcul des valeurs des propriétés sur une base molaire

ou sur une base massique sont applicables à tout gaz naturel sec, à tout substitut du gaz naturel ou à tout autre combustible normalement gazeux. Pour le calcul des valeurs des propriétés sur une base volumétrique, les méthodes sont limitées aux gaz essentiellement constitués (fraction molaire supérieure ou égale à 0,5) de méthane. [14]

IV.2.1.2.1. Méthode de détermination de l'énergie chargée :

Une représentation schématique du déchargement ou chargement d'une cargaison de GNL d'un navire méthanier vers le terminal (déchargement) ou du terminal vers un navire (chargement) permet d'apprécier visuellement la quantité d'énergie déchargée ou rechargée.

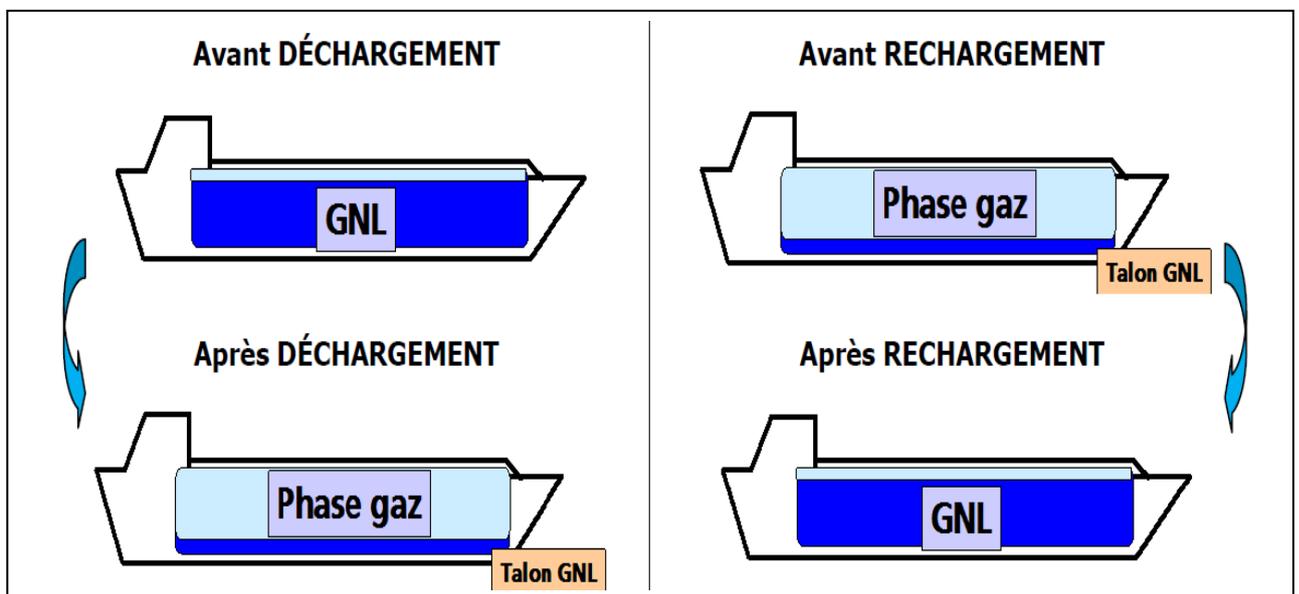


Figure 20. Phases de déchargement ou rechargement d'une cargaison de GNL.

- pour un chargement : le volume du GNL chargé remplace la phase gaz contenue dans les cuves du navire à son arrivée.

l'énergie du GNL chargé éventuellement diminuée de l'énergie du gaz retourné au terminal (gaz retour, GN) et augmentée de l'énergie du gaz utilisé par les machines du méthanier (GM) :

$$E = E_{GNL} - E_{GN} + E_{GM}$$

Le gaz (renvoyé par ou au terminal) est appelé gaz retour (noté GN). [15]

IV.2.1.2.1.1. Calcul de l'énergie brute chargée :

Le calcul de l'énergie chargée brute E_{GNL} est fonction de :

- V_{GNL} : volume de GNL déchargé ou rechargé.
- ρ_{GNL} : masse volumique du GNL déchargé ou rechargé.
- H_{GNL} : pouvoir calorifique supérieur massique du GNL déchargé ou rechargé.

$$E_{GNL} = \rho_{GNL} \cdot V_{GNL} \cdot H_{GNL}$$

IV.2.1.2.1.1.1. Calcul du volume de GNL chargé V_{GNL} :

Le volume de GNL chargé est calculé par différence entre les volumes de GNL contenus dans les cuves du navire avant et après déchargement ou rechargement.

- le volume est exprimé en m^3 .

IV.2.1.2.1.1.2. Calcul de la masse volumique du GNL chargé ρ_{GNL} :

On trouve dans la littérature spécialisée, différents modèles, basés sur les équations d'état, les équations correspondantes. Pour le cas du complexe GL2/Z, le calcul de la masse volumique du GNL est réalisé à partir de deux méthodes :

- la méthode **KMK** : méthode de **klosek-McKinley** (T en degré Kelvin °K).
- **ISO 6578** : la méthode de **klosek-McKinley** (méthode **KMK**) (T en °C). [14]

IV.2.1.2.1.1.2.1. Domaines d'application de la méthode de calcul :

Les limites de la méthode de Klosek-McKinley sur la composition et la température du GNL sont les suivantes :

Méthane	> 60 % mol
Iso et normal brutes (iC₄ + nC₄)	< 4 % mol
Iso et normal brutes (iC₅ + nC₅)	< 2% mol
Azote (N₂)	< 4 % mol
Température (T)	< 115 K

Tab 05. Les limites de la méthode de Klosek-McKinley.

IV.2.1.2.1.1.2.2. Formule de la méthode Klosek-McKinley :

La masse volumique est calculée comme suit :

$$\rho_{GNL} = \frac{M_{GNL}}{V_{GNL}}$$

Avec : ρ_{GNL} : masse volumique du GNL en kg/m³.

$M_{GNL} = \sum x_i \cdot M_i$: masse molaire du GNL en g/mol.

M_i : masse molaire du constituant i.

x_i : fraction molaire du constituant i.

V_{GNL} : volume molaire du GNL exprimé en L.mol⁻¹, défini par :

$$V_{GNL} = \sum X_i \cdot V_i - \left[K_1 + (K_2 - K_1) \cdot \left(\frac{X_{N_2}}{0.0425} \right) \right] \cdot X_{CH_4}$$

Avec :

V_i : volume molaire du constituant i à la température du GNL.

K_1, K_2 : facteurs de correction.

$$V_{mol} = \sum X_i \cdot V_i$$

- Le volume molaire exact à n'importe quelle température est obtenu par interpolation en supposant une linéarité exacte entre des valeurs adjacentes (tableau C1 et C2 Annexe C).
- Les valeurs de K_1 et K_2 , sont déterminées par des tables en fonction de la masse molaire et de la température du GNL (Annexe A et B). [14]

IV.2.1.2.1.1.3. Calcul du pouvoir calorifique du GNL chargé d'après sa composition :

IV.2.1.2.1.1.3.1 Base de masse :

Le calcul du pouvoir calorifique massique supérieur du GNL est réalisé à partir de la composition molaire, de la masse molaire et du pouvoir calorifique molaire des différents constituants. [14]

La relation utilisée s'établit ainsi :

$$H_{GNL} = \frac{\sum X_i H_i (mol)}{\sum X_i M_i}$$

Avec : H_{GNL} : pouvoir calorifique massique du mélange.

X_i : fraction molaire du constituant i .

M_i : masse molaire du constituant i .

H_i : pouvoir calorifique supérieur du constituant i sur une base molaire (Annexe D).

IV.2.1.2.1.1.3.2. Base de volume du gaz :

La valeur calorifique supérieure rapportée au volume de gaz peut être calculés à partir de l'équation :

$$H_{GNL} = \frac{\sum X_i H_{vi} (mol)}{Z_{mel}}$$

Avec : $H_{GNL} (vol)$: pouvoir calorifique rapportée au volume du mélange.

X_i : fraction molaire du constituant i .

M_i : masse molaire du constituant i .

H_i : pouvoir calorifique supérieur du constituant i sur une base volumétrique (Annexe D).

Z_{mel} : facteur de compressibilité du mélange, donné par l'équation :

$$Z_{mel} = 1 - \left[\sum X_i (1 - Z_i)^{1/2} \right]^2$$

Les valeurs de Z_i , ainsi que les masses moléculaires M_i pour les différents éléments sont données au tableau D.2 de l'Annexe D.

IV.2.1.2.1.2. Calcul de l'énergie du gaz retour :

Le calcul de l'énergie retournée (gaz retour, GN) E_{GN} porte sur les termes suivants :

$$E_{GN} = V_{GN} \cdot H_{GN}$$

- le volume de gaz retour V_{GN} .
- le pouvoir calorifique supérieur volumique du gaz retour H_{GN} .

IV.2.1.2.1.2.1. Calcul du volume du gaz retour V_{GN} :

Le volume de GN est calculé par différence à partir du volume de GNL déchargé ou rechargé corrigé en fonction:

- de la température de la phase gaz.

- de la pression dans cette même phase gaz.

$$V_{GN} \approx V_{GNL} \cdot \frac{273.15}{273.15 + t} \cdot \frac{P}{1.01325}$$

Avec :

V_{GN} : volume de gaz exprimé en m³.

P : pression absolue exprimée en bar, régnant dans les réservoirs du navire méthanier.

t : température de la phase gaz exprimée en °C.

IV.2.1.2.1.2.2. Calcul du pouvoir calorifique supérieur du gaz retour H_{GN} :

Il est convient de noter que la composition molaire du gaz retour Est différente de la composition molaire du GNL.

Une Calcul pratique est possible avec une simple formule fondée sur les valeurs empirique de "K_i" pour chaque composant. K_i pour chaque composant est défini comme un ratio déterminé empiriquement entre la fraction molaire à l'état gazeux et la fraction molaire à l'état liquide de ce composant spécifique. [17]

$$Y_i = K_i \cdot X_i$$

La valeur de K_i est généralement limitée par les composants ayant la plus faible point d'ébullition atmosphérique : le nitrogène, le méthane et parfois l'éthane.

Les valeurs expérimentales de K_i Pour : l'azote, le méthane et l'éthane à une pression atmosphérique et à un température de -160 °C est donné comme suite :

$$K_{N_2} = 23$$

$$K_{CH_4} = 1$$

$$K_{C_2H_6} = 0.005$$

Les valeurs de K_i pour tout autre élément sont supposées égales à zéro.

Le calcul du pouvoir calorifique supérieur volumique du GN est réalisé à partir de la relation suivant :

$$H_{GN(vol)} = \frac{\sum k X_i H_{vi}}{Z_{mel}}$$

- Le pouvoir calorifique supérieur réel sur une base volumique est exprimé en MJ.m⁻³ ou dans d'autres unités telles que kWh.m⁻³.

IV.2.1.2.1.3. Calcul de l'énergie utilisée par les machines du méthanier :

Cas n°1 : pas de consommation de gaz aux machines par le méthanier durant le déchargement ou rechargement de cargaison : $E_{GM} = 0$

Cas n°2 : consommation de gaz aux machines par le méthanier durant le déchargement ou rechargement de cargaison : un forfait de 0,04 % de l'énergie GNL déchargée ou rechargée est appliqué : $E_{GM} = 0,0004 E_{GNL}$

IV.2.2. La Norme ASTM D1945 :

La présente norme décrit une méthode par chromatographie en phase gazeuse, pour la détermination quantitative des teneurs en hydrogène, hélium, oxygène, azote, dioxyde de carbone et hydrocarbures C₁ à C₈ d'échantillons de gaz naturel, en utilisant des colonnes remplis et capillaires. Elle est applicable à l'analyse de gaz contenant des constituants dont le pourcentage molaire est comprise dans les intervalles donnés dans le Tableau 13, et elle est couramment mise en œuvre en laboratoire. Ces intervalles ne représentent pas les limites de détection, mais les limites dans lesquelles la fidélité fixée par la méthode s'applique. Bien qu'un ou plusieurs composants d'un échantillon puissent ne pas être présents à des teneurs détectables, la méthode reste applicable. [22]

Composant	Mol %
Hélium	0.01 to 10
Hydrogène	0.01 to 10
Oxygène	0.01 to 20
Nitrogène	0.01 to 100
Dioxyde de Carbone	0.01 to 20
Méthane	0.01 to 100
Ethane	0.01 to 100
Hydrogène sulfuré	0.3 to 30
Propane	0.01 to 100
n-Butane	0.01 to 10
Isobutane	0.01 to 10
n-Pentane	0.01 to 2
Isopentane	0.01 to 2
Hexane (isomères)	0.01 to 2
Heptanes plus	0.01 to 1

Tab06. Domaine d'application de l'ASTM D1945.

IV.2.2.1. Principe de la méthode :

Le principe de la méthode consiste à faire évoluer les constituants de l'échantillon injecté à travers une succession des colonnes remplies et capillaires vers deux détecteurs, un TCD et un autre FID.

Les constituants d'un échantillon représentatif de GNL sont séparés physiquement par chromatographie en phase gazeuse, et comparés par rapport à des données d'étalonnage obtenues dans les mêmes conditions opératoires à partir d'un mélange de référence standard de composition connue.

La composition de l'échantillon est calculée en comparant Soit les hauteurs des pics, ou les superficies des pics Avec les valeurs correspondantes obtenues avec l'étalon de référence. La composition du gaz analysé est intégrée et enregistrée par le logiciel TOTALCHROM sur le micro-ordinateur. [22]

Composant	Colonne	Détecteur	Gaz vecteur
Hydrocarbures C ₁ -C ₁₄	Methyl Silicone	FID, TCD	He, H ₂
N ₂ , CO ₂ , et H ₂ S	Haysep, Porapak	TCD	He, H ₂
O ₂ et N ₂	Mol Sieves 13X, 5A	TCD	He, H ₂
He et H ₂	Mol Sieves 13X, 5A	TCD	N ₂ , Ar

Tab 07. Système de sélection des Éléments du chromatographe.

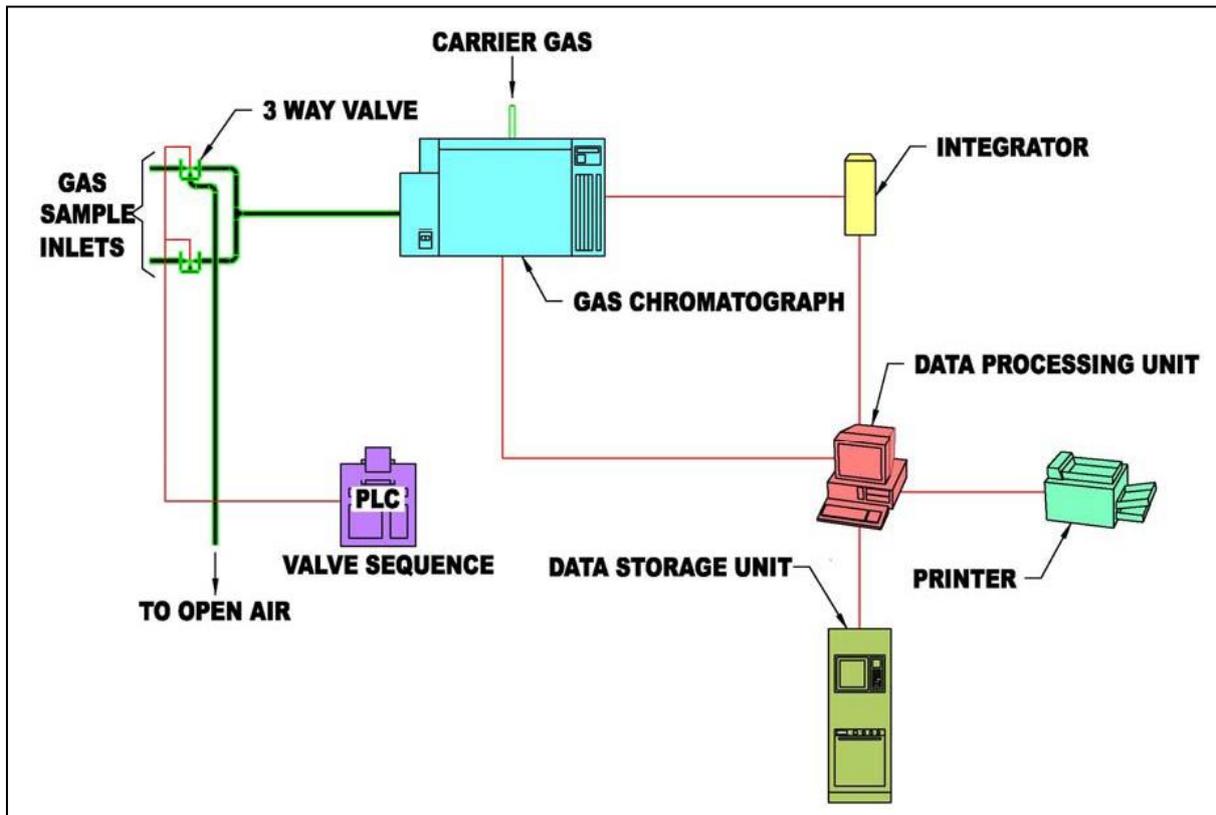


Figure 21. Système chromatographie phase gazeuse CPG.

IV.2.2.2. Analyse quantitative :

Le pourcentage "X_i" du composant "i" Est calculé par la formule suivante :

$$X_i = \frac{K_i A_i}{\sum(K_i A_i)} \cdot 100$$

Avec :

A_i : Est l'aire du pic du composant "i" dans le mélange de gaz analysés.

K_{si} : facteur de réponse du composant "i" déterminée par l'étalonnage comme suit :

$$K_i = \frac{X_{si}}{A_{si}}$$

X_{si} : Le pourcentage de l'élément "i" dans le gaz d'étalonnage.

A_{si} : La moyenne arithmétique de l'aire du pic du constituant "i" dans le gaz d'étalonnage (Au moins 10 analyse ou plus).

Chapitre V

V.1. Introduction :

Dans ce volet on va définir les étapes nécessaires pour déterminer le coût du GNL, tel que : l'échantillonnage, l'analyse et l'application du calcul énergétique.

Il faut ajouter que le service commercial calcul le montant du chargement en dollars (suivant le contrat avec le client) avec le certificat de qualité délivré par le laboratoire. Au niveau du complexe GL2/Z on distingue trois clients avec trois méthodes différentes pour le calcul de l'énergie chargé au bord du méthanier :

- Fluxys belgium : méthode de calcul Belge.
- GDF Suez : méthode de calcul GDF.
- BOTAS : méthode de calcul Turque.

L'objectif de cette partie est : de faire une étude Comparative entre deux méthodes de calcul pour la détermination de l'énergie du GNL livré au terminal pour deux clients différents, Fluxys belgium et GDF Suez (GDF et Belge).

Pour que les résultats soit significative, il faut établir les calculs sur le même chargement, méthanier Lalla Fatma N'soumer dans notre cas.

V.2. Fiche technique du navire Lalla Fatma N'Soumer :

Ce bâtiment, d'une longueur de 289.50m, d'une largeur de 49m et d'une capacité de 145.000 m³ est destiné à assurer les livraisons aux marchés lointains.

C'est une réalisation dotée d'une très haute technologie de dernière génération. Les cuves sont de type MOSS (cuves sphériques). Le navire dispose d'une machine à propulsion vapeur de 36.000 (CV) chevaux.

Ce navire effectue l'opération de chargement ou de déchargement, dans les terminaux gaziers, en une durée de 12 heures seulement. Le contrat de construction du navire a été signé le 21 juillet 2002, avec le chantier japonais Kawasaki Shipbuilding Corporation, qui détient une expérience de 100 ans dans le domaine de la construction et la réparation pratiquement de tous les types de navires.

Le montage financier concerne, à raison de 50% la partie algérienne (soit 25% par Sonatrach et 25% par Hyproc S.C.) et 50% par la partie Nippone (soit 25% pour chacune des sociétés ITOCHU et MOL). Quant à la gestion du méthanier, celle-ci est confiée à Hyproc SC. [28]



Figure 22. Méthanier Lalla Fatma N'Soumer.

V.3. Echantillonnage du GNL (ISO 8943/2007):

Le système de prélèvement doit transférer au vaporiseur électrique un échantillon liquide de gaz naturel liquéfié de chargement.

Le prélèvement est effectué à l'aide de : Bombe d'échantillonnage type "HOKE", Destinés au stockage et au transport d'échantillons de gaz ou de liquides.



Figure 23. Bombe d'échantillonnage de type "HOKE".

Mode opératoire :

- Nombre d'échantillons : 12.
- Durée de temps entre deux prélèvements : 1 Heure.

- Connecter le cylindre d'échantillonnage.
- Inertage à partir du cadre d'azote :
 - Ouvrir le détendeur d'azote.
 - Ouvrir la vanne d'azote du coffret.
- Ouvrir la vanne d'arrivée du GNL situe en bas du coffret.
- Remplir la bombe d'échantillonnage après l'avoir purgée 2 à 3 mn.
- Fermer la vanne d'arrivée du GNL.
- Fermer la vanne d'arrivée de l'azote.

V.4. Analyse du GNL de chargement (ASTM D1945) :**a. But :**

Connaître la composition molaire de chaque constituant de l'échantillon par chromatographie en phase gazeuse.

b. Appareillages :

- Bombe d'échantillonnage type Hook de 500cc
- Chromatograph type VARIAN 3800 (GC1) avec integrateur SHIMADZU.
- Chromatograph type VARIAN 3800 (GC2) avec integrateur SHIMADZU.

c. Conditions d'analyse :

- Colonne : silicone (95°C)
- Détecteur : TCD (110°C)
- Gaz vecteur : Hydrogène (04 bars)
- T° Filaments : 220°C
- Débit : 30cc/mn

d. Mode opératoire :

- Deux injections par échantillon

- Connecter la bombe d'échantillonnage au système d'injection du chromatographe
- Cliquer sur l'icône galaxie, cliquer sur « système » et sélectionner la case GC1 ou GC2
- Pour l'injection, cliquer sur l'icône « seringue », choisir file 4 (pour analyse GNL Bac/ GNL Exit) et cliquer sur « OK » puis « START ».
- Ouvrir la vanne de la bombe d'échantillonnage : Le gaz passe à travers une boucle d'injection de 0.5 ml et ressort à travers un tuyau plongé dans un récipient d'eau, ceci nous permet de contrôler le débit.
- Régler le débit à 2 ou 3 bulles/seconde
- Injecter l'échantillon pour cela appuyé sur la touche INJECT
- Fermer la bouteille d'échantillon
- Attendre la fin de l'analyse



Figure 24. Chromatograph type VARIAN 3800.

e. Récapitulation d'analyse GNL :

Lorsque l'opération de transfert est terminée, les grandeurs caractéristiques du GNL sont alors déduites par moyenne arithmétique de chacune de ces mêmes caractéristiques correspondant à chaque analyse effectuée.

Le calcul de la moyenne des résultats des échantillons se fait par feuille EXCEL, nécessaire pour le calcul de la densité du GNL ainsi du pouvoir calorifique supérieure (PCS GAZ & liquide).

Nous avons résumé les résultats d'analyses Complète dans le rapport figurant sur la page suivante.

Calculs et résultats

Calcul énergétique

Nous donnons comme suite les résultats des calculs obtenues (effectués par le tableur Excel).

1. Calcul de l'énergie brute chargée :

$$E_{GNL} = \rho_{GNL} \cdot V_{GNL} \cdot H_{GNL}$$

1.1. Calcul de la masse volumique du GNL :

1.1.1 Méthode GDF (conformément à la norme ISO 6976:1995) :

Les conditions physiques de GNL en cours du chargement est :

$$T = 112.81 \text{ °K} , \quad P = 1.013 \text{ bars}$$

1.1.1.1. Masse molaire du mélange :

$$M_{GNL} = \sum X_i M_i$$

Composant	Fraction molaire X_i	M_i	$X_i \cdot M_i$
CH ₄	0,90204	16,043030	14,471455
C ₂ H ₆	0,08498	30,070120	2,555359
C ₃ H ₈	0,00643	44,097210	0,283545
i-C ₄ H ₁₀	0,00004	58,124300	0,002325
N ₂	0,00651	28,013400	0,182367
Σ	1	/	17,495051

Masse moléculaire moyenne : $M_{GNL} = 17,495051 \text{ g.mol}^{-1}$

1.1.1.2. Calcul du volume molaire en l.mol^{-1} :

à $T = 112.81 \text{ °K} \implies$ Volume molaire du GNL = $\sum_i (X_i \cdot \text{Volume molaire à } 112.81 \text{ °K})$

Par interpolation entre 112 °K et 114 °K (en utilisant les données présentées à l'annexe C).

V_i à 112,81 °K :

Pour le CH₄ :

$$V_i = 0.038262 - \left(\frac{114 - 112.81}{114 - 112} \right) \times (0.038262 - 0.037995) = \mathbf{0.038103 \text{ l/mol}}$$

Composant	Fraction molaire x_i	Volume molaire (V_i)		V_i pour 2K	V_i pour 1,19K	V_i à 112,81 °K	$X_i * V_i$
		à 114 °K	à 112 °K				
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)=(3)-(4)	(6)=(1.19K/2K)*(5)	(7)=(3)-(6)	(8)=(7)*(2)
		l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol
CH ₄	0,90204	0,038262	0,037995	0,000267	0,000159	0,038103	0,034371
C ₂ H ₆	0,08498	0,048014	0,047845	0,000169	0,000101	0,047913	0,004072
C ₃ H ₈	0,00643	0,062574	0,062392	0,000182	0,000108	0,062466	0,000402
i-C ₄ H ₁₀	0,00004	0,078438	0,078236	0,000202	0,000120	0,078318	0,000003
N ₂	0,00651	0,047602	0,046231	0,001371	0,000816	0,046786	0,000305
Σ	1.00000	/	/	/	/	/	0,039152

Donc : $\Sigma X_i * V_i = 0,039152 \text{ g/mol}$

Calcul des facteurs de correction k_1 et k_2 :

Deux interpolations doivent être effectuées:

- sur la température.
- sur la masse moléculaire.

Calcul de k_1 :

Les valeurs de k_1 sont données à des températures et des masses moléculaires différentes dans le tableau A1 de l'annexe A.

Interpolation sur la température :

T= 112.81°K et M= 17g/mol :

$$K_1 = 0.000220 - \left(\frac{115 - 112.81}{115 - 110} \right) \times (0.000220 - 0.000180) = \mathbf{0.000202 \text{ l/mol}}$$

T= 112.81°K et M= 18g/mol :

$$K_1 = 0.000440 - \left(\frac{115 - 112.81}{115 - 110} \right) \times (0.000440 - 0.000375) = \mathbf{0.000412 \text{ l/mol}}$$

Masse moléculaire $\Sigma X_i \cdot M_i$	K_1 à $T_1=115^\circ\text{K}$	K_1 à $T_2=110^\circ\text{K}$	valeur de K_1 pour 5K	valeur de K_1 pour 2,19K	K_1 à $112,81^\circ\text{K}$
g/mol	(1)	(2)	(3)= (1)-(2)	(4)= 2.19*(3)/5	(6)= (1)-(4)
	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol
$M_1= 17$	0,000220	0,000180	0,000040	0,00001752	0,000202
$M_2= 18$	0,000440	0,000375	0,000065	0,00002847	0,000412

Interpolation sur la Masse moléculaire :

T= 112.81°K et M= 17.495051g/mol :

$$K_1 = 0.000412 - \left(\frac{18 - 17.495051}{18 - 17} \right) \times (0.000412 - 0.000202) = \mathbf{0.000306 \text{ l/mol}}$$

Facteur de correction K_1	$M_1= 17 \text{ g/mol}$	$M_2= 18 \text{ g/mol}$	K_1 pour 1M	K_1 pour 0,504949M	K_1 à 17,495051 g/mol
l/mol	(1)	(2)	(3)= (2)-(1)	(4)= 0,504949*(3)/1	(5)= (3)-(4)
	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol
K_1 à $112,81^\circ\text{K}$	0,000202	0,000412	0,000209	0,00010555959	0,000306

Donc :

Pour : $M= 17.495051 \text{ g/mol}$
 et
 $T= 112.81^\circ\text{K}$ } $\implies K_1= 0.000306 \text{ l/mol}$

Calcul de k_2 :

Les valeurs de k_2 sont données à des températures et des masses moléculaires différentes dans le tableau A2 de l'annexe A.

Interpolation sur la température :

T= 112.81°K et M= 17g/mol :

$$K_2 = 0.000410 - \left(\frac{115 - 112.81}{115 - 110} \right) \times (0.000410 - 0.000320) = \mathbf{0.000371 \text{ l/mol}}$$

T= 112.81°K et M= 18g/mol :

$$K_2 = 0.000720 - \left(\frac{115 - 112.81}{115 - 110} \right) \times (0.000720 - 0.000590) = \mathbf{0.000663 \text{ l/mol}}$$

Masse moléculaire $\Sigma X_i \cdot M_i$	K_2 à $T_1= 115^\circ\text{K}$	K_2 à $T_2=110^\circ\text{K}$	valeur de K_2 pour 5K	valeur de K_2 pour 2,19K	K_2 à 112,81 °K
g/mol	(1)	(2)	(3)= (1)-(2)	(4)= 2.19*(3)/5	(6)= (1)-(4)
	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol
$M_1= 17$	0,000410	0,000320	0,000090	0,00003942	0,000371
$M_2= 18$	0,000720	0,000590	0,000130	0,00005694	0,000663

Interpolation sur la Masse moléculaire :

T= 112.81°K et M= 17.495051g/mol :

$$K_2 = 0.000663 - \left(\frac{18 - 17.495051}{18 - 17} \right) \times (0.000663 - 0.000371) = \mathbf{0.000515 \text{ l/mol}}$$

Facteur de correction K_1	$M_1= 17 \text{ g/mol}$	$M_2= 18 \text{ g/mol}$	K_2 pour 1M	K_2 pour 0,504949M	K_2 à 17,495051 g/mol
l/mol	(1)	(2)	(3)= (2)-(1)	(4)= 0,504949*(3)/1	(5)= (3)-(4)
	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol
K_2 à 112,81 °K	0,000371	0,000663	0,000292	0,00014769	0,000515

Donc :

Pour : $M= 17.495051 \text{ g/mol}$
 et
 $T= 112.81^\circ\text{K}$ } $\implies K_2= 0.000515 \text{ l/mol}$

L'application de la formule de **Klosek-McKinley** mentionnée à la section IV.2.1.2.1.1.2.2 donne le résultat suivant :

$$\Sigma X_i \cdot V_i = 0,039152 \text{ g/mol}$$

$$K_1 = 0.000306 \text{ l/mol}$$

$$K_2 = 0.000515 \text{ l/mol}$$

$$X_{N_2} = 0.00651$$

$$X_{CH_4} = 0.90204$$

$$V_{\text{mel}} = \Sigma X_i \cdot V_i - [K_1 + (K_2 - K_1) \cdot (X_{N_2} / 0.0425) \cdot X_{CH_4}]$$

$$V_{\text{mel}} = 0,039152 - [0.000306 + (0.000515 - 0.000306) \cdot (0.00651 / 0.0425) \cdot 0.90204]$$

$$V_{\text{mel}} = 0.038847 \text{ l/mol}$$

$$M_{\text{mel}} = 17.495051 \text{ g/mol}$$

Donc : $D_{\text{GNL}} = M_{\text{mel}} / V_{\text{mel}}$

$$D_{\text{GNL}} = 450.358 \text{ g/l} = 450.358 \text{ Kg/m}^3$$

1.1.2. Méthode Belge (conformément à la norme ISO 6578) :

1.1.2. 1. Masse molaire du mélange :

Les conditions physiques de GNL en cours du chargement est :

$$T = -160.34 \text{ }^\circ\text{C} \quad , \quad P = 1.013 \text{ bars}$$

$$M_{\text{GNL}} = \sum X_i M_i$$

Composant	Fraction molaire X_i	M_i	$X_i \cdot M_i$
CH ₄	0,90204	16,042600	14,471067
C ₂ H ₆	0,08498	30,069400	2,555298
C ₃ H ₈	0,00643	44,096200	0,283539
i-C ₄ H ₁₀	0,00004	58,123000	0,002325
N ₂	0,00651	28,013400	0,182367
Σ	1	/	17,494595

Masse moléculaire moyenne : $M_{\text{GNL}} = 17,494595 \text{ g.mol}^{-1}$

1.1.2. 2. Calcul du volume molaire en l.mol⁻¹ :

à T= -160.34 °C ==> Volume molaire du GNL = Σ_i(X_i*Volume molaire à -160.34 °C)

Par interpolation entre -160 °C et -165 °C (en utilisant les données présentées à l'annexe C).

V_i à -160.34 °C :

Pour le CH₄ :

$$V_i = 0.038148 - \left(\frac{-160 - (-160.34)}{-160 - (-165)} \right) \times (0.038148 - 0.037884) = \mathbf{0.034372 \text{ l/mol}}$$

Composant	Fraction molaire x _i	Volume molaire (V _i)		V _i pour 5C	V _i pour 0.34C	V _i à -160.34 °C	X _i *V _i
		à -160 °C	à -165 °C				
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)=(3)-(4)	(6)=(1.19K/2K)*(5)	(7)=(3)-(6)	(8)=(7)*(2)
		l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol
CH ₄	0,90204	0,038148	0,037884	0,000264	0,000018	0,038130	0,034395
C ₂ H ₆	0,08498	0,047942	0,047774	0,000168	0,000011	0,047931	0,004073
C ₃ H ₈	0,00643	0,062497	0,062316	0,000181	0,000012	0,062485	0,000402
i-C ₄ H ₁₀	0,00004	0,078352	0,078151	0,000201	0,000014	0,078338	0,000003
N ₂	0,00651	0,046995	0,001293	0,045702	0,003108	0,043887	0,000286
Σ	1.00000	/	/	/	/	/	0.039159

Tableau B-2 : Calcul du volume molaire en l.mol⁻¹

Donc : Σ X_i*V_i= 0,039159g/mol

Calcul des facteurs de correction k₁ et k₂ :

Calcul de k₁ :

Les valeurs de k₁ sont données à des températures et des masses moléculaires différentes dans le tableau B1 de l'annexe B.

Interpolation sur la température :

T= -160.34 °C et M= 17g/mol :

$$K_1 = 0.00021 - \left(\frac{-160 - (-160.34)}{-160 - (-165)} \right) \times (0.00021 - 0.00018) = \mathbf{0,00020796 \text{ l/mol}}$$

T= -160.34 °C et M= 18g/mol :

$$K_1 = 0.00041 - \left(\frac{-160 - (-160.34)}{-160 - (-165)} \right) \times (0.00041 - 0.00037) = \mathbf{0,00040728 \text{ l/mol}}$$

Masse moléculaire $\Sigma X_i \cdot M_i$	K_1 à $T_1 = -160$ °C	K_1 à $T_2 = -165$ °C	valeur de K_1 pour 5C	valeur de K_1 pour 0.34C	K_1 à -160.34°C
g/mol	(1)	(2)	(3)= (1)-(2)	(4)= 0.34*(3)/5	(6)= (1)-(4)
	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol
$M_1 = 17$	0.00021	0.00018	0,00003	0,00000204	0,00020796
$M_2 = 18$	0.00041	0.00037	0,00004	0,00000272	0,00040728

Interpolation sur la Masse moléculaire :

T= -160.34 °C et M= 17.494595 g/mol :

$$K_1 = 0.00040728 - \left(\frac{18 - 17.494595}{18 - 17} \right) \times (0.00040728 - 0.00020796) = \mathbf{0.000307 \text{ l/mol}}$$

Facteur de correction K_1	$M_1 = 17$ g/mol	$M_2 = 18$ g/mol	K_1 pour 1M	K_1 pour 0,505404M	K_1 à 17,495051 g/mol
l/mol	(1)	(2)	(3)= (2)-(1)	(4)= 0,505404*(3)/1	(5)= (3)-(4)
	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol
K_1 à 112,81 °C	0,00020796	0,00040728	0,00019932	0,00010037	0,000307

Donc :

Pour : $M = 17.494595 \text{ g/mol}$
 et
 $T = -160.34 \text{ °C}$ } $\implies K_1 = 0.000307 \text{ l/mol}$

Calcul de k_2 :

Les valeurs de k_2 sont données à des températures et des masses moléculaires différentes dans le tableau B2 de l'annexe B.

Interpolation sur la température :

T= -160.34 °C et M= 17g/mol :

$$K_2 = 0.00046 - \left(\frac{-160 - (-160.34)}{-160 - (-165)} \right) \times (0.00046 - 0.00029) = \mathbf{0,00044844 \text{ l/mol}}$$

T= -160.34 °C et M= 18g/mol :

$$K_2 = 0.00067 - \left(\frac{-160 - (-160.34)}{-160 - (-165)} \right) \times (0.00067 - 0.00053) = \mathbf{0,00066048 \text{ l/mol}}$$

Masse moléculaire $\Sigma X_i \cdot M_i$	K_2 à $T_1 = -160$ °C	K_2 à $T_2 = -165$ °C	valeur de K_2 pour 5C	valeur de K_1 pour 0.34C	K_2 à -160.34°C
g/mol	(1)	(2)	(3)= (1)-(2)	(4)= 0.34*(3)/5	(6)= (1)-(4)
	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol
$M_1 = 17$	0,00046	0,00029	0,00017	0,00001156	0,00044844
$M_2 = 18$	0,00067	0,00053	0,00014	0,00000952	0,00066048

Interpolation sur la Masse moléculaire :

T= -160.34 °C et M= 17.494595 g/mol :

$$K_2 = 0.00064048 - \left(\frac{18 - 17.494595}{18 - 17} \right) \times (0.00066048 - 0.00044844) = \mathbf{0,000553 \text{ l/mol}}$$

Facteur de correction K_2	$M_1 = 17$ g/mol	$M_2 = 18$ g/mol	K_2 pour 1M	K_2 pour 0,505404M	K_2 à 17,495051 g/mol
l/mol	(1)	(2)	(3)= (2)-(1)	(4)= 0,505404*(3)/1	(5)= (3)-(4)
	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol	l/mol
K_2 à 112,81 °C	0,00044844	0,00066048	0,00021204	0,000107166	0,000553

Donc :

Pour : $M = 17.494595$ g/mol
 et
 $T = -160.34$ °C } $\implies K_2 = 0.000553$ l/mol

L'application de la formule de **Klosek-McKinley** mentionnée à la section IV.2.1.2.1.1.2.2 donne le résultat suivant :

$$\Sigma X_i * V_i = 0,039159 \text{ g/mol}$$

$$K_1 = 0.000307 \text{ l/mol}$$

$$K_2 = 0.000553 \text{ l/mol}$$

$$X_{N_2} = 0.00651$$

$$X_{CH_4} = 0.90204$$

$$V_{mel} = \Sigma X_i * V_i - [K_1 + (K_2 - K_1) * (X_{N_2} / 0.0425) * X_{CH_4}]$$

$$V_{mel} = 0,039159 - [0.000307 + (0.000553 - 0.000307) * (0.00651 / 0.0425) * 0.90204]$$

$$V_{mel} = 0.038848 \text{ l/mol}$$

$$M_{mel} = 17,494595 \text{ g/mol}$$

Donc : $D_{GNL} = M_{mel} / V_{mel} = 17,494595 / 0.038848$

$$D_{GNL} = 450.334 \text{ g/l} = 450.334 \text{ Kg/m}^3$$

1.2. Calcul de pouvoir calorifique supérieur (PCS) du GNL chargé : (conformément à la norme ISO 6976:1995)

1.2.1. Calcul de pouvoir calorifique supérieur massique (PCS) du GNL chargé :

La valeur calorifique supérieure rapportée à la masse peut être calculée à partir de l'équation :

$$H_{GNL} = \frac{\sum X_i H_i (mol)}{\sum X_i M_i}$$

Composant	Fraction molaire X_i	M_i	$X_i M_i$	$H_i (mol)$ (voir annexe D)	$X_i H_i$
	(1)	(2) g/mol	(3)= (2)* (1) g/mol	(4) KJ/mol	(5)= (4)* (2) KJ/mol
CH ₄	0,90204	16,043030	14,471455	892,97	805,494659
C ₂ H ₆	0,08498	30,070120	2,555359	1564,34	132,937613
C ₃ H ₈	0,00643	44,097210	0,283545	2224,01	14,3003843
i-C ₄ H ₁₀	0,00004	58,124300	0,002325	2874,2	0,114968
N ₂	0,00651	28,013400	0,182367	0	0
Σ	1.00000	/	17,495051	/	952,847624

$$H_{GNL} = 952.847624 / 17.495051 \text{ MJ/Kg}$$

$$H_{GNL} = 54.4638 \text{ MJ/Kg} = 54.4638 \times 0.239 \text{ Th/Kg} = 13.0121 \text{ Th/Kg}$$

1.2.2. Calcul de pouvoir calorifique supérieur Volumétrique (PCS) du GNL chargé : (conformément à la norme ISO 6976:1995)

La valeur calorifique supérieure rapportée au volume de gaz peut être calculés à partir de l'équation :

$$H_{GNL} = \frac{\sum X_i H_{vi}}{Z_{mel}}$$

1.2.2.1. Calcul du facteur de compressibilité du mélange Z_{mel} :

$$Z_{mel} = 1 - \left[\sum X_i (1 - Z_i)^{1/2} \right]^2$$

Composant	X_i	Z_i (voir annexe)	$1 - Z_i$	$(1 - Z_i)^{1/2}$	$X_i (1 - Z_i)^{1/2}$
	(1)	(2)	(3)= 1 - (2)	(4) = (3) ^{1/2}	(4)=(4)*(1)
CH ₄	0,90204	0,9980	0,002	0,04472136	0,040340
C ₂ H ₆	0,08498	0,9914	0,0086	0,09273618	0,007881
C ₃ H ₈	0,00643	0,9806	0,0194	0,13928388	0,000896
i-C ₄ H ₁₀	0,00004	0,9659	0,0341	0,18466185	0,000007
N ₂	0,00651	0,9997	0,0003	0,01732051	0,000113
Σ	1	/	/	/	0,049237

$$Z_{mel} = 1 - 0,049237^2 = \mathbf{0.997576}$$

Donc :

Composant	Fraction molaire X_i	H_{vi} (voir annexe D)	$X_i \times H_{vi}$
	(1)	(2)	(3)= (1)* (2)
		MJ/m ³	MJ/m ³
CH ₄	0,90204	39,83	35,9283
C ₂ H ₆	0,08498	69,63	5,9172
C ₃ H ₈	0,00643	99,01	0,6366
i-C ₄ H ₁₀	0,00004	127,96	0,0051
N ₂	0,00651	0	0,0000
Σ	1.00000		42,4873

$$H_{GNL} = \frac{42.4879}{0.997576} = 42.591 \text{ MJ/Nm}^3 = 10.179 \text{ TH/Nm}^3$$

L'énergie brute chargée pour les deux méthodes :

$$E_{GNL} = \rho_{GNL} \cdot V_{GNL} \cdot H_{GNL}$$

Nous regroupons dans le tableau la valeur de l'énergie brut chargée pour chaque méthode

Méthodes	GDF Suez	Fluxys belgium
ρ (Kg.m ⁻¹)	450.358	450.334
V (m ³)	145000	145000
H _{GNL} (MJ.Kg ⁻¹)	54.4638	54.4638
E _{GNL} (× 10 ⁶ MJ)	3556.590166	3556.400632

2. Calcul de l'énergie du gaz retour (conformément à la norme ISO 6976:1995) :

$$E_{GN} = V_{GN} \cdot H_{GN}$$

2.1. Calcul du pouvoir calorifique supérieure Volumétrique (PCS) du gaz retour H_{GN} :

2.1.1. Détermination de la composition molaire du gaz retour :

$$Y_i = K_i \cdot X_i$$

1^{ère} étape : Détermination du facteur K

$$Y_{N_2 \text{ gaz}} = 23 \times X_{N_2 \text{ liquide}} \implies Y_{N_2 \text{ gaz}} = 23 \times 0.00651 = \mathbf{0.14973}$$

$$Y_{CH_4 \text{ gaz}} = 1 \times X_{CH_4 \text{ liquide}} \implies Y_{CH_4 \text{ gaz}} = 1 \times 0.90204 = \mathbf{0.90204}$$

$$Y_{C_2H_6 \text{ gaz}} = 0.005 \times X_{C_2H_6 \text{ liquide}} \implies Y_{C_2H_6 \text{ gaz}} = 0.005 \times 0.08498 = \mathbf{0.0004249}$$

Les valeurs de K_i pour tout autre élément sont supposées égales à zéro.

2^{ème} étape : Une correction linéaire pour que la somme des fractions molaire du gaz retour soit égale à 1

Facteur de correction :

$$K = \frac{1}{(0.14973 + 0.90204 + 0.0004249)} = \frac{1}{0.1581949} = \mathbf{0.950394}$$

Et donc les valeurs des fractions molaire du gaz retour est données par la relation :

$$Y_i = 0.950394 X_i$$

Cela donne les valeurs finales ajustées:

$$Y_{N_2, gaz} = 0.950394 \times 0.00651 = \mathbf{0,00618706}$$

$$Y_{CH_4, gaz} = 0.950394 \times 0.90204 = \mathbf{0,8572934}$$

$$Y_{C_2H_6, gaz} = 0.950394 \times 0.08498 = \mathbf{0,08076448}$$

Composant	Fraction molaire $X_{i\ liquid}$	Fraction molaire $Y_{i\ gaz}$	H_{vi} (voir annexe D)	$Y_i \times H_{vi}$
	(1)	(2)= (1)*0.950394	(3) MJ/m ³	(4)= (2)* (3) MJ/m ³
CH ₄	0,90204	0,8572934	39,83	34,1459963
C ₂ H ₆	0,08498	0,08076448	69,63	5,62363089
C ₃ H ₈	0,00643	0	99,01	0
i-C ₄ H ₁₀	0,00004	0	127,96	0
N ₂	0,00651	0,00618706	0	0
Σ	1.00000	/	/	39,7696272

$$H_{GN (vol)} = \frac{\sum k X_i H_{vi}}{Z_{mel}}$$

$$H_{GN (vol)} = \frac{39,7696272}{0.997576} = 39.866 \text{ MJ/Nm}^3 = 9.528 \text{ TH/Nm}^3$$

2.1.2. Calcul de volume du gaz retour V_{GN} :

- Température de la phase gaz : $t = -140 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Pression absolue régnant dans les réservoirs du navire méthanier **P= 1.150 bars**

$$V_{GN} \approx V_{GNL} \cdot \frac{273.15}{273.15 + t} \cdot \frac{P}{1.01325}$$

$$V_{GN} \approx 145000 \times \frac{273.15}{273.15 + (-140)} \cdot \frac{1.150}{1.01325}$$

$$V_{GN} \approx 337.605 \times 10^3 \text{ m}^3$$

L'énergie du gaz retour (conformément à la norme ISO 6976:1995) :

$$E_{GN} = V_{GN} \cdot H_{GN}$$

$$E_{GN} = 337.605 \times 10^3 \times 39.866$$

$$E_{GN} = 13.45896093 \times 10^6 \text{ MJ}$$

3. Calcul de l'énergie utilisée par les machines du méthanier (conformément à la norme ISO 6976:1995) :

Consommation de gaz aux machines par le méthanier durant le chargement de cargaison :

$$E_{GM} = 0.0004 E_{GNL}$$

Nous regroupons dans le tableau la valeur de l'énergie utilisée par les machines du méthanier pour chaque méthode

Méthodes	GDF Suez	Fluxys belgium
$E_{GNL} (\times 10^6 \text{ MJ})$	3556.590166	3556.400632
$E_{GM} (\times 10^6 \text{ MJ})$	1.422636066	1.422560253

4. Calcul de l'énergie nette livrée :

$$E_{liv} = E_{GNL} - E_{GN} + E_{GM}$$

Méthodes	GDF Suez	Fluxys belgium
$E_{GNL} (\times 10^6 \text{ MJ})$	3556.590166	3556.400632
$E_{GN} (\times 10^6 \text{ MJ})$	13.45896093	13.45896093
$E_{GM} (\times 10^6 \text{ MJ})$	1.422636066	1.422560253
$E_{liv} (\times 10^6 \text{ MJ})$	3544.553841	3544.364231

4. Calcul du coût de l'énergie nette livrée :

$$C_T = E_{liv} \cdot C_u$$

Les différents résultats sont regroupés dans le tableau :

Méthodes	GDF Suez	Fluxys belgium
E_{liv} ($\times 10^6$ MJ)	3544.553841	3544.364231
E_{liv} ($\times 10^3$ MBTU)	3359.588388	3359.408672
C_u	12 \$/MBTU	12 \$/MBTU
C_T	40315.06065×10^3 \$	40312.90407×10^3 \$

1 GJ = 0.947817 MBTU

5. Résultats et discussion :

Nous représentons dans les figures une comparaison des résultats de la masse volumique de l'énergie livrée et du coût pour les deux méthodes.

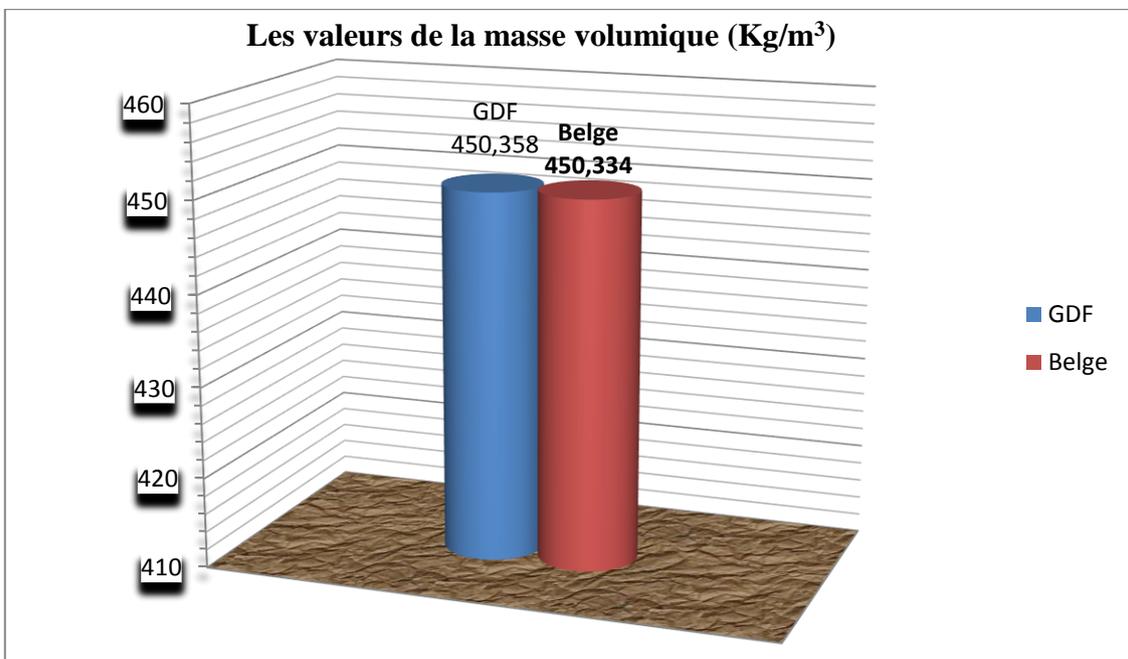


Figure 25. Représente les différentes valeurs de la masse volumique par les deux méthodes.

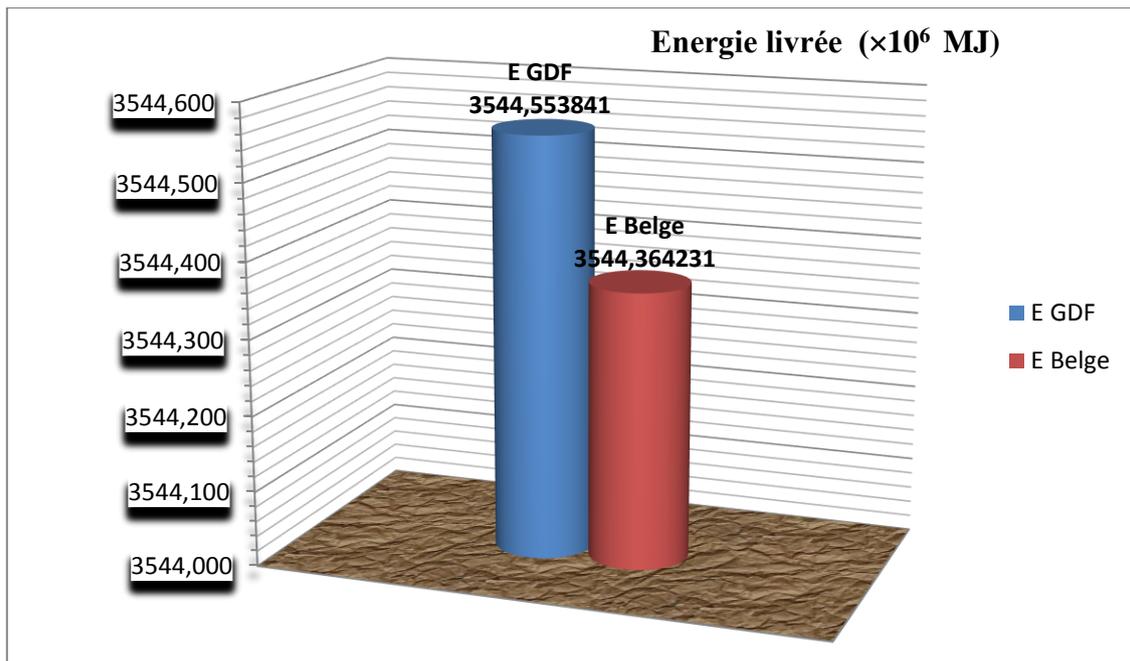


Figure 26. Représente l'énergie livrée par les deux méthodes.

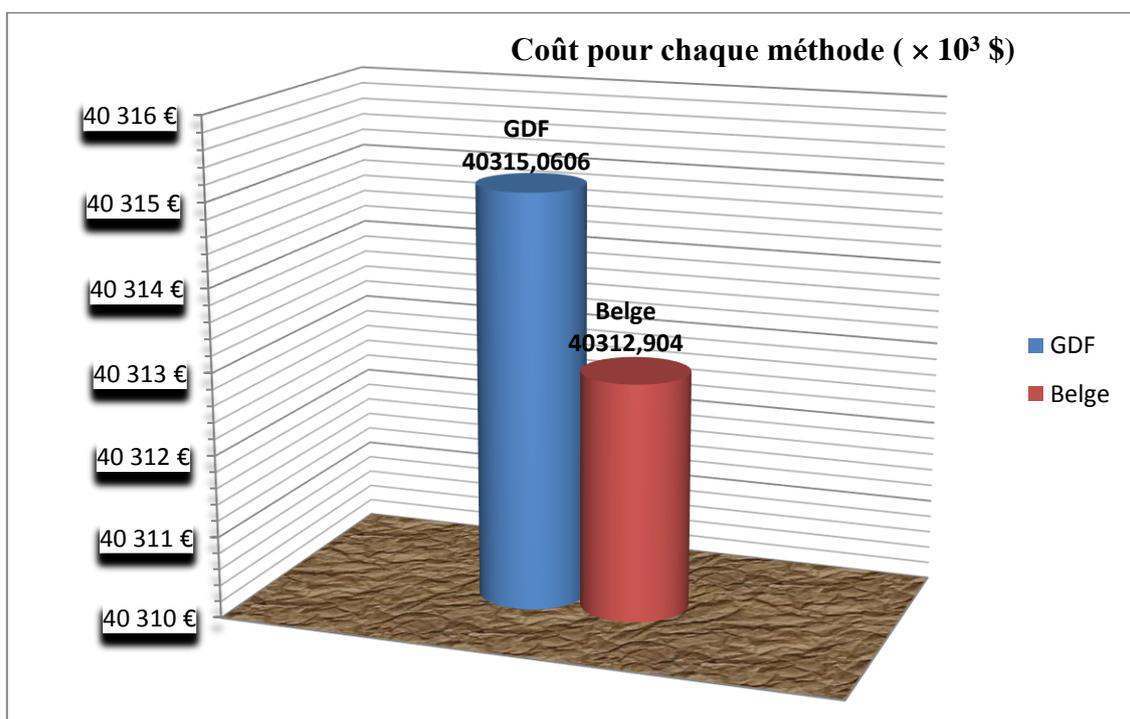


Figure 27. Représente le cout à payer par le client.

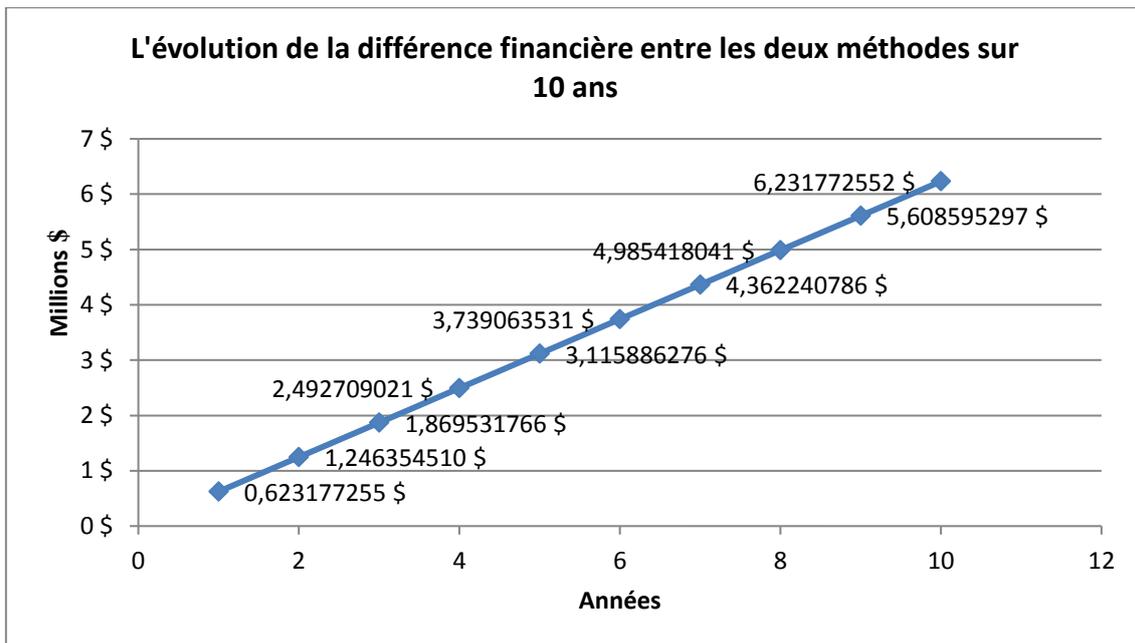


Figure 28. L'évolution de la différence financière entre les deux méthodes sur 10 ans.

Conclusion

Conclusion :

A l'issu de notre travail, nous pouvons conclure que les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul de la masse volumique qui est à la base du calcul énergétique, donnent des valeurs très comparable. La différence entre les deux valeurs ne dépassant pas 0.54 %. Il est à noter que ce pourcentage est négligeable, tandis que la quantité annuelle du GNL vendu par l'Algérie est de 41.9 million mètre cube, l'équivalent de 12 dollars le mètre cube, par ailleurs ce taux économise à titre prévisionnel 0.6232 Million de dollar, l'équivalent de 6.232 million dollar dans une décennie.

Il est également important de préciser que dans nos calcul nous avons tenu compte la différence entre l'énergie chargée dans le méthanier et l'énergie effectivement livrée au client. Cela est du aux pertes par évaporation pendant l'opération de chargement et pendant l'opération de transport (trajet). C'est la raison pour laquelle, le coût est calculé sur la base de l'énergie livrée.

Nous trouvons, bien évidemment, deux coûts différents. Le client choisira forcément la méthode de calcul qui fourni le rapport cout / énergie livrée.

Annexes

Annexe A

Masse Moléculaire du mélange $\Sigma x_i M_i$	$K_1 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}$						
	105 K	110 K	115 K	120 K	125 K	130 K	135 K
16	-0.007	-0.008	-0.009	-0.010	-0.013	-0.015	-0.017
17	0.165	0.180	0.220	0.250	0.295	0.345	0.400
18	0.340	0.375	0.440	0.500	0.590	0.700	0.825
19	0.475	0.535	0.610	0.695	0.795	0.920	1.060
20	0.635	0.725	0.810	0.920	1.035	1.200	1.390
21	0.735	0.835	0.945	1.055	1.210	1.370	1.590
22	0.840	0.950	1.065	1.205	1.385	1.555	1.800
23	0.920	1.055	1.180	1.330	1.525	1.715	1.950
24	1.045	1.155	1.280	1.450	1.640	1.860	2.105
25	1.120	1.245	1.380	1.550	1.750	1.990	2.272

Tableau A.1 — Facteur de correction K_1 (T en °K).

Masse Moléculaire du mélange $\Sigma x_i M_i$	$K_2 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}, \text{ l.mol}^{-1}$						
	105 K	110 K	115 K	120 K	125 K	130 K	135 K
16	-0.010	-0.015	-0.024	-0.032	-0.043	-0.058	-0.075
17	0.240	0.320	0.410	0.600	0.710	0.950	1.300
18	0.420	0.590	0.720	0.910	1.130	1.460	2.000
19	0.610	0.770	0.950	1.230	1.480	1.920	2.400
20	0.750	0.920	1.150	1.430	1.730	2.200	2.600
21	0.910	1.070	1.220	1.630	1.980	2.420	3.000
22	1.050	1.220	1.300	1.850	2.230	2.680	3.400
23	1.190	1.370	1.450	2.080	2.480	3.000	3.770
24	1.330	1.520	1.650	2.300	2.750	3.320	3.990
25	1.450	1.710	2.000	2.450	2.900	3.520	4.230

Tableau A.2 — Facteur de correction K_2 (T en °K).

Annexe B

Masse Moléculaire du mélange $\Sigma x_i M_i$	$K_1 \times 10^{-3} \cdot \text{m}^3/\text{Kmol}$						
	-180 °C	-175 °C	-170 °C	-165 °C	-160 °C	-155 °C	-150 °C
16	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
17	0.13	0.15	0.16	0.18	0.21	0.24	0.28
18	0.25	0.29	0.33	0.37	0.41	0.47	0.56
19	0.37	0.41	0.45	0.51	0.58	0.67	0.76
20	0.47	0.52	0.59	0.67	0.76	0.86	0.98
21	0.55	0.62	0.70	0.79	0.89	1.00	1.13
22	0.64	0.72	0.81	0.90	1.01	1.17	1.32
23	0.72	0.82	0.92	1.02	1.15	1.33	1.53
24	0.81	0.92	1.04	1.16	1.30	1.47	1.66
25	0.88	1.00	1.12	1.25	1.41	1.58	1.78

Tableau B.1 — Facteur de correction K_1 (T en °C).

Masse Moléculaire du mélange $\Sigma x_i M_i$	$K_2 \times 10^{-3} \cdot \text{m}^3/\text{Kmol}$						
	-180 °C	-175 °C	-170 °C	-165 °C	-160 °C	-155 °C	-150 °C
16	0	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.03	-0.04
17	0.11	0.015	0.21	0.29	0.46	0.68	0.91
18	0.26	0.32	0.39	0.53	0.67	0.84	1.05
19	0.40	0.47	0.57	0.71	0.88	1.13	1.39
20	0.56	0.62	0.71	0.86	1.06	1.33	1.62
21	0.67	0.76	0.87	1.01	1.16	1.48	1.85
22	0.78	0.90	1.01	1.16	1.27	1.65	2.09
23	0.88	1.03	1.15	1.30	1.42	1.85	2.33
24	0.98	1.13	1.27	1.45	1.60	2.06	2.58
25	1.07	1.22	1.38	1.61	1.89	2.28	2.73

Tableau B.2 — Facteur de correction K_2 (T en °C).

Annexe C

Composant	Volume molaire V_i , L.mol ⁻¹							Masse moléculaire M_i Kg.Kmol ⁻¹
	118 °K	116 °K	114 °K	112 °K	110 °K	108 °K	106 °K	
CH ₄	0.038817	0.038536	0.038262	0.037995	0.037735	0.037481	0.037234	16.043030
C ₂ H ₆	0.048356	0.048184	0.048014	0.047845	0.047678	0.047512	0.047348	30.070120
C ₃ H ₈	0.062939	0.062756	0.062574	0.063292	0.062211	0.062033	0.061855	44.097210
iC ₄ H ₁₀	0.078844	0.078640	0.078438	0.078236	0.078035	0.077836	0.77637	58.124300
nC ₄ H ₁₀	0.077344	0.077150	0.076957	0.076765	0.076574	0.076384	0.076194	58.124300
i + n-C ₅ H ₁₂	0.092251	0.092032	0.091814	0.091596	0.091379	0.091163	0.090948	72.150000
C ₆ ⁺ + n-C ₅ H ₁₂	0.092095	0.091884	0.091673	0.091462	0.091252	0.091042	0.090833	72.150000
N ₂ + CO ₂	0.050885	0.049179	0.047602	0.046231	0.045031	0.043963	0.043002	28.0135

Tableau C.1 — Volumes molaires des différents composants de GNL (V_i) (T en °K).

Composant	Volume molaire V_i , L.mol ⁻¹							Masse moléculaire M_i Kg.Kmol ⁻¹
	-180 °C	-175 °C	-170 °C	-165 °C	-160 °C	-155 °C	-150 °C	
CH ₄	0,035 771	0,036 315	0,036 891	0,037 500	0,038 149	0,038 839	0,039 580	16,042 6
C ₂ H ₆	0,046 324	0,046 716	0,047 116	0,047 524	0,047 942	0,048 369	0,048 806	30,069 4
C ₃ H ₈	0,060 731	0,061 164	0,061 602	0,062 046	0,062 497	0,062 953	0,063 417	44,096 2
n-C ₄ H ₁₀	0,074 997	0,075 459	0,075 926	0,076 398	0,076 875	0,077 359	0,077 847	58,123 0
i-C ₄ H ₁₀	0,076 384	0,076 868	0,077 356	0,077 851	0,078 352	0,078 859	0,079 374	58,123 0
n-C ₅ H ₁₂	0,089 498	0,090 016	0,090 536	0,091 058	0,091 583	0,092 111	0,092 642	72,149 8
i-C ₅ H ₁₂	0,089 576	0,090 107	0,090 642	0,091 179	0,091 721	0,092 267	0,092 817	72,149 8
n-C ₆ H ₁₄	0,102 73	0,103 26	0,103 80	0,104 34	0,104 89	0,105 45	0,106 02	86,176 6
N ₂	0,038 408	0,039 949	0,041 788	0,044 043	0,047 019	0,051 022	0,055 897	28,013 4

Tableau C.2 — Volumes molaires des différents composants de GNL (V_i) (T en °C).

Annexe D

Composant	pouvoir calorifique supérieur volumique à l'état parfait . (MJ.m ⁻¹ (n))	pouvoir calorifique supérieur sur une base molaire. (Kj.mol ⁻¹)
Méthane	39.735	892.97
Ethane	69.63	1564.34
Propane	99.01	2224.01
n-Butane	128.37	2883.82
2-Méthyle propane	127.96	2874.20
n-pentane	157.75	3542.89
2Methyl butane	157.44	3535.98
2,2-Methylpropane	156.80	3521.72
Nitrogen	0	0

Tableau D.1 — Valeurs calorifiques supérieures des différents composants.

Composant	Masse moléculaire M_i kg/kmol	Facteur de compressibilité Z_i à 101,325 kPa (1,013 25 bar) et 15 °C
CH ₄	16,04	0,9980
C ₂ H ₆	30,07	0,9914
C ₃ H ₈	44,09	0,9806
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	58,12	0,9634
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	58,12	0,9659
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	72,14	0,9440
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	72,14	0,9499
N ₂	28,01	0,9997
CO ₂	44,00	0,9943

Tableau D.2 — Facteurs de compressibilité des différents composants.

Bibliographie

Références bibliographiques

- [1] : Revue trimestriel de SONATRACH, Revue n°15 ; Décembre 2005.
- [2] : A.SKOBLO, I.TREGOUBOV, N.EGOROV; «Méthode et appareils de l'industrie du pétrole»; Edition Technip-Paris ; 1986.
- [3] : L.CHEBLI, Y.ABBASSI ; « Rapport de stage de centre de formation » ; Hassi R'mel ; Mars 2012.
- [4] : A.ROJEY, B.DURAND, C.JAFFRET, S. JULLIAN, M. VALAIS ; «Le gaz naturel : production, traitement, transport»; Editions Technip-Paris ; 1994.
- [5] : Z.HANICHI ; «Optimisation des paramètres de fonctionnement d'une débutaniseuse» ; Mémoire de fin d'étude université de BOUMERDES ; 2005.
- [6] : PIERRE PETIT ; «Liquéfaction du gaz naturel» ; 1995.
- [7] : FERSCHNEIDER ET FISCHER ; «Liquéfaction du gaz naturel - Procédés de liquéfaction» ; juin 2010.
- [8] : ROJEY ; «Le gaz naturel : production, traitement et transport»; 1994.
- [9] : PELLOUX-PRAYER; «Gaz naturel liquéfié : Généralités»; 1998.
- [10] : CHEBLI LAID, ABBASSI YOUSEF; «Mémoire de fin d'études: Calcul des paramètres de fonctionnement du depropaniseur ((unité 38) traitement de GPL); HASSI R'MEL 2012.
- [11] : TAKIA ATIKA; «Mémoire de fin d'études: Amélioration CO₂ et He avec la CPG »;2003.
- [12] : Monsieur FLESCHE; «GAZ NATUREL LIQUEFIE : Procédés et Technologie» ; 1992.
- [13] : ABED HADJER, KOURAD SARAH; «MEMOIRE DE FIN D'ETUDE : L'étude de la présence des hydrocarbures légers et lourds dans la boucle propane au niveau du complexe GL1/Z»; 2013-2014.
- [14] : Comité Technique ISO /TC 193; «La norme ISO 6976 : Gaz naturel -- Calcul du pouvoir calorifique, de la masse volumique, de la densité relative à partir de la composition»; 1995.
- [15] : Elengy; «Déchargement ou chargement de la cargaison : Calculs et arrondis»; juin 2013.
- [16] : Comité Technique ISO /TC 28; «La norme ISO 8943 : Hydrocarbures liquides légers réfrigérés — Échantillonnage de gaz naturel liquéfié»; 2007.
- [17] : GIIGNL: groupe international des importateurs de gaz naturel liquéfié; «LNG CUSTODY TRANSFER HANDBOOK - 3^{ème} édition» ; 2011.
- [18] : FLUXYS; «Règlement d'accès au terminal de Zeebrugge»; Octobre 2014.
- [19] : FRANCIS ROUESSAC, AMNICK ROUESSAC ; «Méthodes et techniques instrumentales modernes- 6^{ème} édition »; Paris 2014.
- [20] : FRANCIS ROUESSAC, AMNICK ROUESSAC ; «Méthodes et techniques instrumentales modernes- 6^{ème} édition »; Paris 2014.

Références bibliographiques

- [21] : FRANCIS ROUESSAC, AMNICK ROUESSAC ; «Méthodes et techniques instrumentales modernes- 6^{ème} édition »; Paris 2014.
- [22] : American society for testing and material; «ASTM D1945»; 1945.