



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt



Institut de Sciences et de la Technologie
Département de **Sciences et de la Technologie**

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie de Raffinage

Présentée par :

-Benali Belkacem

-Kesri Ismail

Thème

**Etude sur l'entraînement de la MEA en tête de la colonne de
décarbonation du gaz nature**

Soutenu le, 08/11/2020

Devant le Jury :

Dr. A. BOUCHETTA	Président	M.C.B.	CU-Tissemsilt
Dr. M. A CHEMRAK	Examineur	M.C.B.	CU-Tissemsilt
Mme. MOKHTAR D	Examinatrice	M.A.A	CU-Tissemsilt
Mr. Loucif M	Encadreur	M.A.A.	CU-Tissemsilt

Année universitaire : 2019-2020

Introduction Générale

La liquéfaction du gaz naturel est un impératif lié au transport du gaz naturel. La liquéfaction ne peut s'effectuer qu'à la suite d'un certain nombre de traitements préliminaires destinés à purifier le gaz naturel de composants qui peuvent être source de graves problèmes dans le train de liquéfaction, tels que le dioxyde de carbone, l'eau, et le mercure [1].

L'unité de décarbonatation est l'une des unités de traitements du gaz naturel conçue pour l'élimination d'une grande partie du gaz carbonique «CO₂» contenu dans le gaz d'alimentation. Le passage des températures ambiantes aux températures cryogéniques (-162°C) pour sa liquéfaction impose la nécessité d'éliminer ce gaz carbonique de la composition initiale afin d'éviter la formation de glace carbonique dans l'extrémité froide des sections cryogéniques de l'installation. Pour cela, une solution chimique appelée Monoéthanolamine (MEA) à 15% en poids est utilisée comme solvant dans une colonne d'absorption [1].

Le problème le plus rencontré dans cette section est le problème de moussage dans la colonne d'absorption.

Ce moussage limite la capacité de la section et entraîne des pertes de solution, lors de l'apparition de ce problème il faut réduire le phénomène de façon temporaire avec l'injection de l'anti mousse, et ensuite traiter la cause qui engendre le problème.

Ce travail est présenté, outre l'introduction générale, sous forme de Cinq parties.

- ❖ La première partie expose une présentation du complexe GL1/Z, et une description des procédés de liquéfaction de gaz naturel.
- ❖ La deuxième partie pour une généralité du gaz naturel.
- ❖ La troisième partie comporte le dioxyde de Carbone, caractéristique, procédure de captage et stockage.
- ❖ La quatrième partie est sur décarbonatation du Gaz Naturel.
- ❖ La cinquième partie est faite sur Entraînement de la MEA en tête de la colonne de décarbonatation.

Notre travail est enfin terminé par une conclusion générale qui résume les points essentiels de cette étude.

I.1 Présentation du complexe :

I.1.1 Présentation Du Complexe GL1/Z :

Le complexe industriel de GNL GL1/Z constitue l'une des plus importantes réalisations industrielles de la chaîne de transformation des hydrocarbures, exploitée par la société SONATRACH en Algérie. Il est situé au nord de Bethioua, à 7 Km de la ville d'Arzew, il couvre une superficie de 72 hectares, et se compose de plusieurs zones.

La liquéfaction du gaz naturel, industrie induite par l'émergence du marché mondial du gaz, fait partie de cette branche d'activité. L'appareil de production de GNL est composé de trois complexes dénommés par codification : **GL1/Z**, **GL2/Z**, et le futur **GL3/Z**. Leur implantation fait partie du pôle industriel pétrochimique et gazier de la région, l'une des plus importantes concentrations industrielles du pays.

I.1.2 Historique du complexe GL1/Z :

Le 16 juin 1973, le défunt président Houari Boumediene pose la première pierre pour la construction **complexe GL1/Z**. En charge du projet, et pour le compte de SONATRACH, La société américaine BECHTEL, engage les travaux de réalisation le 20 février 1978. Cinq années après, le complexe entre en production et les premières livraisons de GNL sont effectuées à destination des Etats Unis [1].

I.1.3 Situation géographique du complexe GNL1/Z :

Le complexe de Liquéfaction de Gaz Naturel GL1/Z, est situé à l'ouest d'Oran dans le village de Bethioua, sur une superficie de 72 hectares dont 56 hectares occupé par les installations, pour un objectif de traitement de gaz naturel.

I.1.4 L'organisation du complexe GL1/Z :

- Les départements liés directement avec la direction dites Structure de contrôle :
 - Département Technique (T).
 - Département Finance (F).
 - Département sécurité (I).
- Le complexe GL1/Z se devise en deux (02) sous-direction :
 - Sous-direction de l'exploitation (DE) qui comprend le :
 - ✓ Département Production(P).

- ✓ Département Maintenance(G).
- ✓ Département des Approvisionnements(A).
- Sous-direction du personnel (DP) qui comprend le :
 - ✓ Département Ressource Humaine(DRH).
 - ✓ Département des Moyens Généraux(M).
 - ✓ Département Personnel(S).

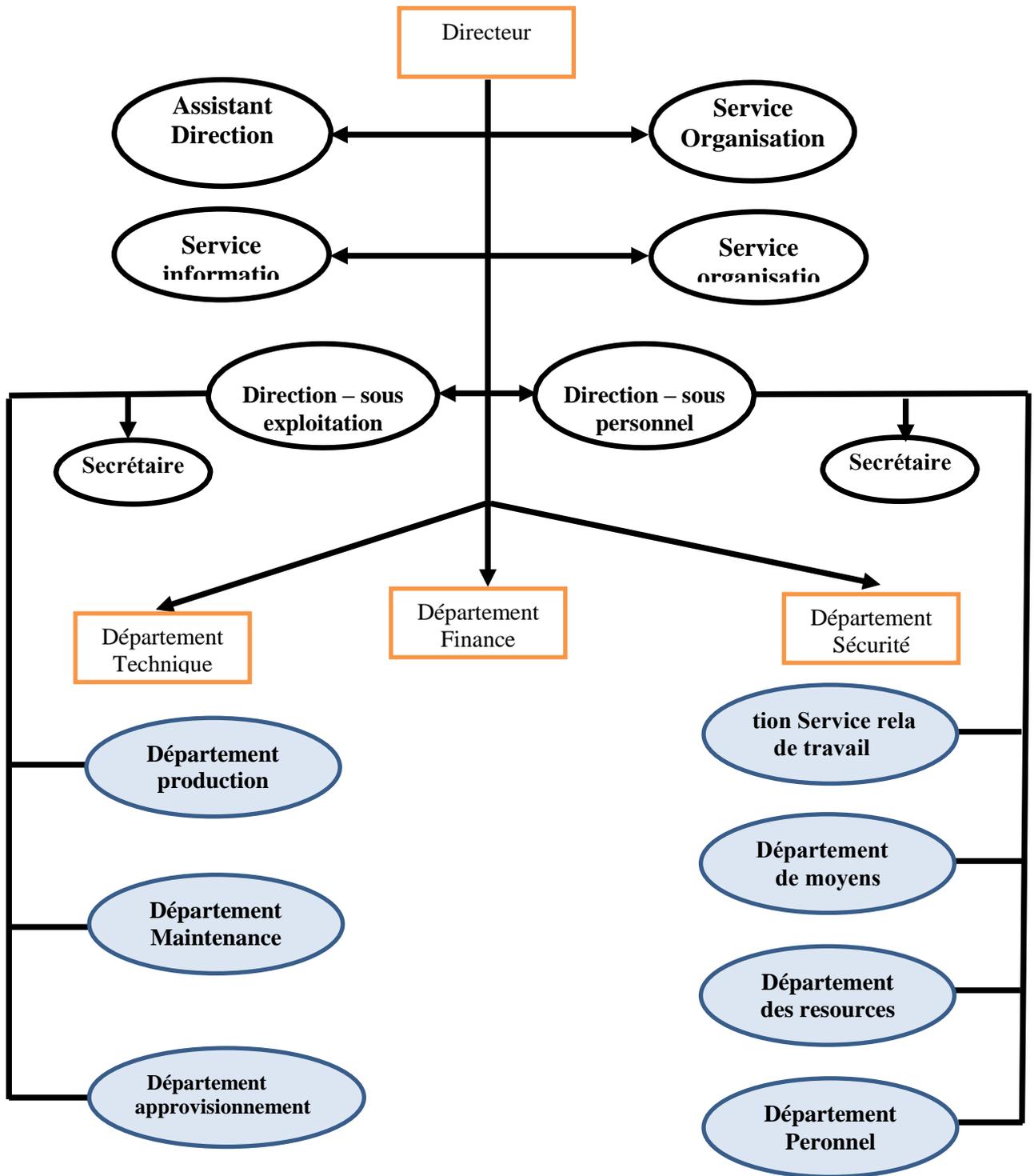


Figure. I.1 Organisation du complexe

Le complexe GL1/Z comprend quatre zones:

- Zone d'utilité.
- Zone de process.
- Zone de stockage.
- Zone de pompage.

I.1.4.1 Zone d'utilité :

Cette zone assure la fourniture de toutes les utilités en ce qui concerne :

- La production de l'eau distillée.
- La production de vapeur.
- La production d'électricité.
- La production d'air instrument.
- La production d'azote.
- L'alimentation du complexe en eau de mer
- Réseau de fuel gaz

I.1.4.2 Zone de process :

Constituée de six unités de liquéfaction appelées trains qui sont identiques, tant dans leur design que dans leurs fonctionnement, en effet, vu de près, les caractéristiques et les configurations, issus d'un même engineering industriel, explique leur autonomie de fonctionnement pour la liquéfaction du gaz naturel, chaque train de liquéfaction est composé de dix sections à savoir :

- Section 01 : la décarbonatation (élimination du CO₂).
- Section 02 : la déshydratation et la démercurisation (élimination de H₂O et d'Hg).
- Section 03 : la boucle propane.
- Section 04 : la séparation.
- Section 05 : la boucle MCR
- Section 06 : la liquéfaction.
- Section 07 : la deméthanisation
- Section 08 : la dééthanisation
- Section 09 : la dépropanisation
- Section 10 : la débutanisation

I.1.4.3 Zone de stockage :

Face aux trains, côté mer, se trouve la zone de stockage et d'expédition du GNL, cette zone comprend trois bacs aériens de GNL d'une capacité unitaire de 100000 m³, le complexe dispose de deux postes de chargements pour méthaniers de 50000 m³ à 125000 m³.

I.1.4.4 Zone de pompage :

Cette zone contient une station de pompage de GNL d'une capacité de 10000 m³/h et deux quais d'expédition avec dix bras de chargement pour méthaniers de 50.000 m³ à 125.000 m³.

I.2 Description du procédé de liquéfaction :

Avant d'entamer la description du procédé de liquéfaction, il est utile de connaître la composition moyenne du gaz naturel.

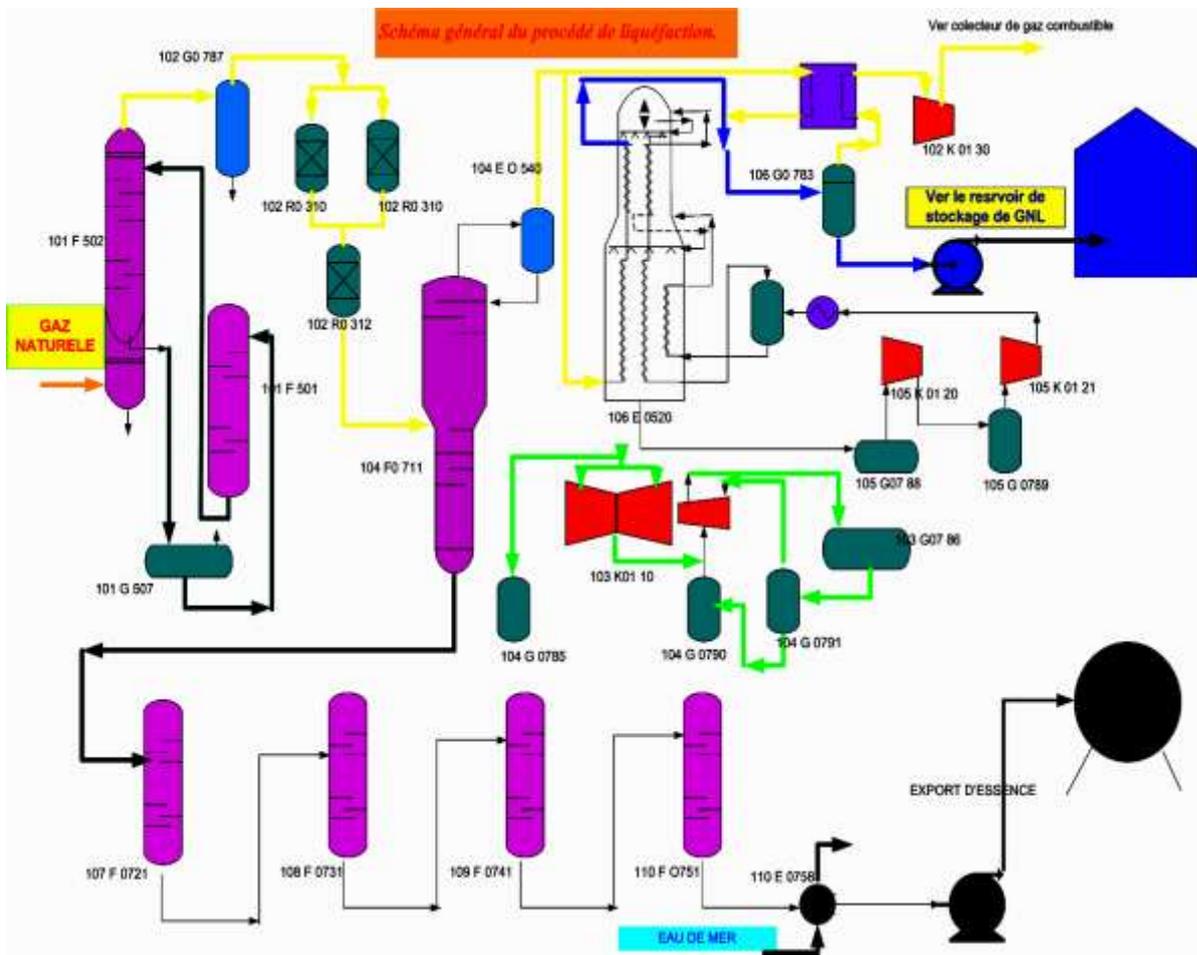


Figure I.2: Schéma général du procédé de liquéfaction du GN.

Tableau I.1.Composition moyenne du gaz naturel

Composants	Nomenclature	% molaire
N ₂	Azote	5,80
He	Hélium	0,19
CO ₂	Dioxyde de carbone	0,21
C ₁	Méthane	83,20
C ₂	Ethane	7,10
C ₃	Propane	2,25
C ₄	Butane	0,80
C ₅ ⁺	La Gazoline	0,45

NB : Le mercure est présent dans le gaz naturel mais avec des quantités de l'ordre de nano gramme par Nm³

I.2.1 Section de décarbonatation :

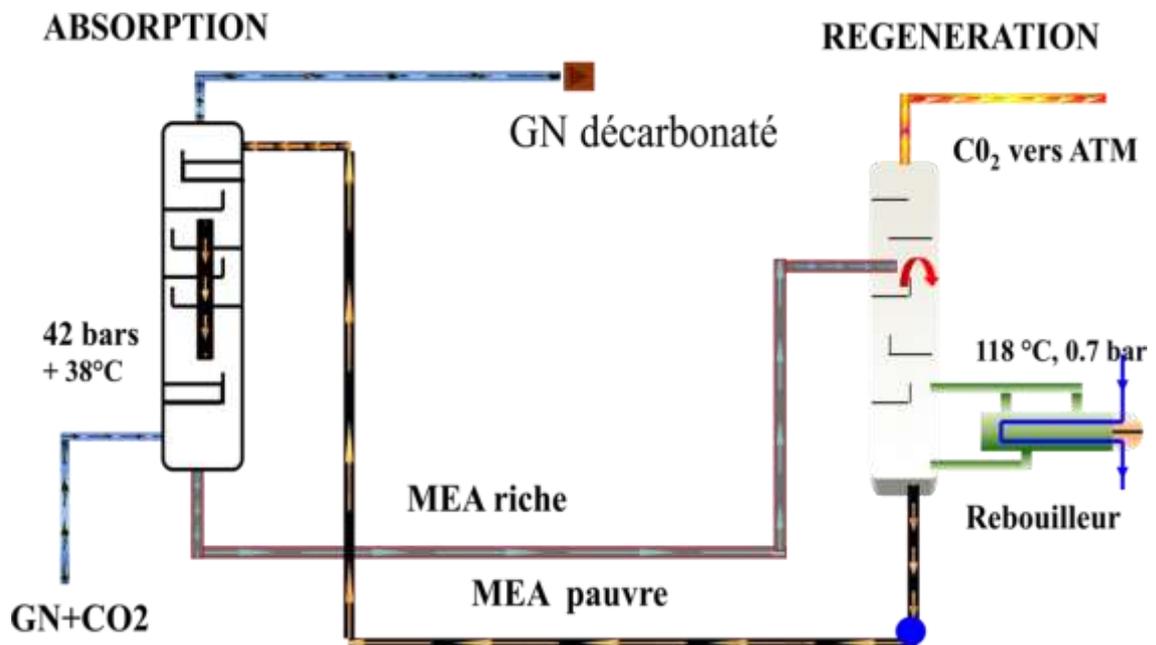
I.2.1.1 Absorption de CO₂ :

Le principe d'élimination du gaz carbonique est mis en œuvre par un procédé d'absorption conduit dans une colonne d'absorption X01-F502 de 27 plateaux à clapets, à haute pression (42 bars) et basse température (38 °C).

L'absorption du gaz carbonique se fait par une solution aqueuse appelée Mono-éthanol amine (MEA) diluée de 12 à 15 %.

La colonne est divisée en trois parties, la partie basse pour l'épuration où les hydrocarbures lourds sont éliminés par décantation, cette opération est nécessaire afin d'éviter la contamination du MEA qui se traduit par la formation d'une grande quantité de mousse dans la colonne, ce qui

gênerait l'absorption, la partie du milieu constituée de 25 plateaux pour l'absorption de CO₂ où le gaz naturel pénètre par le bas et rencontre la solution de MEA descendante, et la partie de haut est constituée de deux plateaux pour le lavage du gaz. Le gaz naturel débarrassé du CO₂ quitte la tête de l'absorbeur pour être envoyé dans la section de déshydratation.



La figure I.3 représente la section de décarbonatation.

I.2.1.2 Régénération de la solution MEA :

La MEA riche en CO₂ quitte le fond de l'absorbeur à 49 °C pour la régénérer dans une colonne de régénération en passant par un ballon de détente où la pression est réduite à 8 bars, puis elle est réchauffée jusqu'à une température de 93 °C par échange thermique avec la MEA pauvre en CO₂ venante du régénérateur.

La solution de MEA riche pénètre par le sommet du régénérateur, en raison de la chute de pression, une partie de la MEA (entraînée par la vapeur d'eau et de CO₂) s'échappent en tête du régénérateur, le reste de la solution descend dans la colonne pour être épurée par les vapeurs ascendantes issues de l'ébullition de la solution des plateaux inférieurs du régénérateur.

La solution recueillie en bas de la colonne à 118 °C est dirigée vers deux refroidisseurs à MEA riche pour réduire sa température jusqu'à 70 °C, et jusqu'à 38 °C dans un refroidisseur à eau de mer.

Les vapeurs de tête de régénérateur de MEA sont condensées dans le condenseur à eau de mer E-501 où la température est réduite à 50 °C, puis envoyées dans le ballon séparateur G-502 où le condensât est refoulé vers le régénérateur, et le gaz carbonique est envoyé vers l'atmosphère.

I.2.2 Section de déshydratation et de démercurisation :

I.2.2.1 Le séchage :

Un pré-refroidissement dans un échangeur à propane HP jusqu'à 21 °C permet de condenser 75 % de l'eau contenue dans le gaz, cette eau est retenue après passage dans un ballon séparateur.

Le gaz chargé d'humidité passe à travers deux sècheurs à tamis moléculaires qui travaillent en alternance pendant un cycle de 12 heures, dont l'un est en service et l'autre est en régénération, le gaz sort avec une teneur en humidité inférieure à 1 ppm, le séchage est basé sur la fixation des molécules d'eau contenues dans le gaz par le phénomène d'adsorption.

I.2.2.2 Régénération des sècheurs :

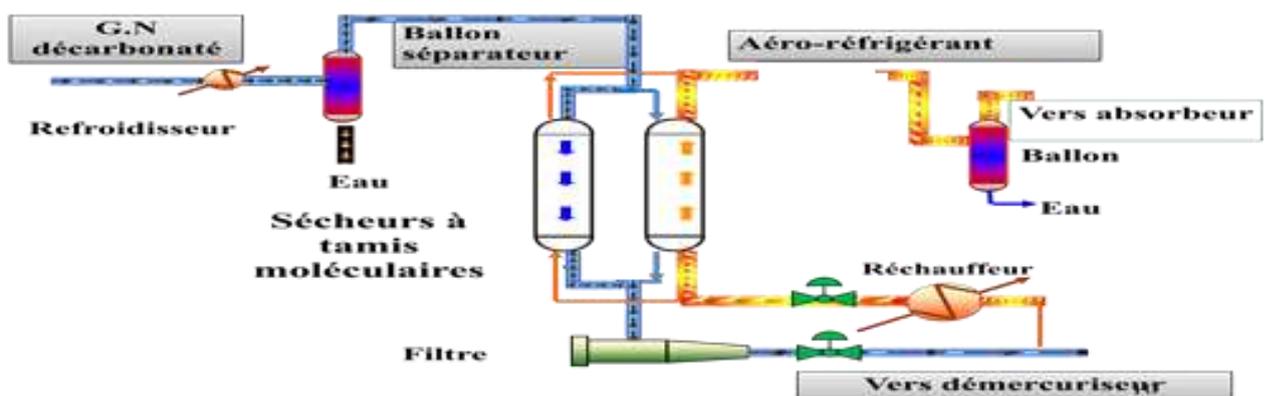
Le sécheur en service est soumis à une opération de régénération par un gaz réchauffé à une température de 280 °C, il pénètre par le fond du sécheur et progresse vers le haut en entraînant avec lui toute l'eau contenue dans les tamis.

A sa sortie du sécheur, le gaz de régénération pénètre dans un aéroréfrigérant où l'eau est condensée, séparée puis dirigée vers la décantation, tandis que le gaz est renvoyé vers l'absorbeur, le sécheur est refroidi par un gaz sec et froid (21 °C).

I.2.2.3 la démercurisation :

Le gaz déshydraté est ensuite filtré dans deux filtres pour éliminer les particules entraînées et dirigé vers un démercuriseur à base de charbon imprégné du soufre qui consiste à piéger le mercure contenu dans le gaz pour éviter la corrosion des équipements en aluminium dans les sections cryogéniques.

Le gaz passe ensuite à travers deux filtres, le gaz sortant de cette section avec une teneur de mercure inférieure à 7 nano gramme/Nm³ est envoyé vers la section de séparation.



La figure I.4 représente la section de déshydratation.

I.2.3 La boucle propane :

La boucle propane comprend trois étages de compression, le propane est refoulé par le troisième étage du compresseur K-110 à 12 bars et, puis refroidis dans un échangeur à eau de mer E-513 jusqu'à 43 °C, et condensé dans deux échangeurs à eau de mer E-514 A\B placés en parallèle.

Il est enfin accumulé dans le ballon G-786. Cet accumulateur alimente l'échangeur E-521 et le ballon d'aspiration HP. Ceci alimente le ballon d'aspiration MP qui alimente le ballon d'aspiration BP.

Le propane liquide subit des détente successives dans les trois ballons d'aspiration dont les vapeurs obtenues après chaque flash et les vapeurs issues des différents échangeurs au propane sont

aspirées par le corps du compresseur, à la pression correspondante.

Le ballon à moyenne pression alimente le condenseur de tête de la tour de lavage dans le démarrage E-523, les refroidisseurs du MCR vapeur E-525 A\B et du gaz E-522.

Le ballon à basse pression alimente les condenseurs du MCR E-526 A\B et le refroidisseur du gaz E-524.

I.2.4 La section de séparation (tour de lavage) :

Le GNT pénètre dans la section de séparation à une température de 21 °C et une pression effective de 40 bars où il doit subir un refroidissement par deux échangeurs au propane E-522 et E-524, le premier pour ramener la température du gaz à -1 °C, le second à -26 °C, c'est la température à laquelle il doit pénétrer dans la tour de lavage F-711.

La section de séparation a pour objectif de séparer les composants lourds des composants légers du gaz.

Le gaz refroidis est flashé dans la tour de lavage au niveau du 9^{ème} plateau, la phase vapeur riche en méthane s'élève à travers les huit plateaux supérieurs de la tour de lavage, les vapeurs de tête subissent une condensation dans l'échangeur à plaque E-540 jusqu'à une température de -40 °C où elles sont partiellement condensées pour être séparées dans le ballon de reflux G-714, le liquide est refoulé vers la tour de lavage comme un reflux et les vapeurs de tête (GNT) s'écoulent vers la section de liquéfaction en passant par l'échangeur E-540 alors que le liquide du fond de la tour de lavage s'écoule vers la section de déméthanisation.

I.2.5 La boucle MCR :

La boucle MCR comprend deux étages de compression, un refroidissement à l'eau de mer après chaque refoulement et un ballon de séparation avant chaque aspiration. Les vapeurs MCR venant de l'échangeur principale E-520 sont aspirées par le compresseur MCRI à partir du ballon d'aspiration G-788, le refoulement de ce compresseur est refroidi jusqu'à 38 °C dans l'échangeur à eau de mer E511 pour être ensuite séparé dans le ballon séparateur G-789.

Le compresseur MCR II aspire les vapeurs du MCR du G-789 et les refoule vers l'échangeur à eau de mer E-512 pour être refroidies jusqu'à 32 °C. Après ce refroidissement le MCR est partiellement condensé dans deux batteries d'échangeurs au propane E-525 A\B et E-526 A\B puis dirigé vers le ballon de séparation G-780 pour alimenter l'échangeur principale, le condenseur de tête de la tour de lavage E-540 et de déméthaniser E-722.

Tableau I.2. Composition chimique du Multi-Composants réfrigérants (MCR).

Composant	Nomenclature	% Molaire
N ₂ CH ₄	Azote Méthane	2,72
C ₂ H ₆	Ethane	42,77
C ₃ H ₈	Propane	45,99

I.2.6 La section de liquéfaction :

La liquéfaction du gaz naturel traité (GNT) est réalisée dans l'échangeur principal E- 520 au moyen d'un réfrigérant mixte appelé MCR.

Le GNT quitte le séparateur de la tour de lavage avec une pression effective de 39 bars et une température de -34 °C pour pénétrer dans l'échangeur principal, il est rejoint par un appoint d'éthane, du propane et du butane afin d'ajuster son pouvoir calorifique supérieur (PCS)

Le gaz est subdivisé en deux flux dans le plus important (90 %) pénètre par le fond de l'échangeur à l'intérieur d'un faisceau tubulaire, où il circule en parallèle avec MCR liquide et vapeur avant leur détente.

Le flux MCR liquide est détendu dans la partie médiane par une vanne de détente Joule-Thomson et redescend sous forme de douche dans la calandre pour refroidir les faisceaux MCR (liquide et vapeur) et le faisceau GN.

Le flux MCR vapeur traverse lui aussi l'échangeur principal de bas en haut pour être condensé puis détendu en tête et redescend sous forme de douche dans la calandre. Les vapeurs du MCR issues de l'échange thermique s'accumulent en bas de l'échangeur principal afin d'être aspiré par le compresseur et ainsi le cycle est reproduit.

Le GNT progresse vers le haut de l'échangeur en passant par des zones de plus en plus froides, ainsi le GNL produit sort à l'état liquide à une température de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une pression effective de 25 bars, il pénètre alors dans le déazoteur en passant par une vanne de détente qui permet de réduire sa pression effective à 0,3 bar et sa température à $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le deuxième flux du GNT (10 %) by-pass l'échangeur principal pour passer dans l'échangeur de gaz de rejet E-530 où il est totalement condensé par la vapeur issue du ballon de flash d'azote, il quitte alors cet échangeur à $-159\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin de rejoindre le flux de GNL produit par l'échangeur principal.

Le gaz de réfrigération; riche en azote; issus de l'échangeur de gaz et de rejet est envoyé vers le réseau de gaz combustible ou vers le réseau de torche. Le GNL produit s'écoule du ballon de flash d'azote est refoulé vers trois réservoirs de stockage de GNL à une pression effective de 0,3 bar et une température de $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ par des pompes spécialement adaptées.

Tableau I.3.Composition chimique du GNL.

Composants	Nomenclature	% Molaire
N_2	Azote	0,60
CH_4	Méthane	84,0
C_2H_6	Ethane	6,00
C_3H_8	Propane	2,20
C_4H_{10}	Butane	0,60

I.2.7 Les sections de fractionnement :

Il y a quatre sections qui ont pour but de fractionner en série le produit de fond de la tour de lavage (C_1 , C_2 , C_3 , C_4 et la gazoline) afin d'alimenter le circuit de réfrigération et faire les appoints dans les différentes sections du process, chaque section comporte une colonne de distillations, avec un rebouilleur, un condenseur et un ballon de reflux et par fois un sous-refroidisseur.

I.2.7.1 la section de déméthanisation :

Dans cette section, Le méthane est séparé des hydrocarbures lourds et passe vers la tête de la colonne F-721, ces vapeurs de tête sont partiellement condensées dans un condenseur à MCR E-722 puis séparées dans le ballon de reflux G-724 pour assurer un reflux liquide dans la colonne et avoir un produit de tête (méthane) pour les appoints de la boucle MCR.

I.2.7.2 la section de dééthanisation :

Le liquide du fond du déméthaniseur est à son tour fractionné dans le dééthaniseur F- 731 afin de produire de l'éthane comme produit de tête. L'éthane obtenu sert comme appoint au réfrigérant mixte (MCR), recyclage à la tour de lavage et pour ajuster le PCS de GNL, le produit du fond sert à alimenter la colonne de dépropanisation.

I.2.7.3 la section de dépropanisation :

La section de dépropanisation a pour but de produire du propane afin de répondre aux besoins respectifs de la boucle propane, de recyclage de la tour de lavage et d'ajuster le PCS de GNL.

Les hydrocarbures légers sont séparés des hydrocarbures lourds en s'élevant vers le sommet de la colonne F-741 et le résidu de fond est dirigé vers la colonne du débutaniseur.

I.2.7.4 la section de débutanisation :

Le flux hydrocarbures pénètre dans la colonne de débutanisation F-751 où la fraction légère s'élève vers le sommet de la colonne qui constitue essentiellement du butane, ce dernier peut être utilisé comme appoint dans le réseau du fuel gaz ou bien envoyé vers la tête de la tour de lavage alors que les lourds (C_5^+) s'écoulent vers le fond du débutaniseur puis envoyé vers le stockage de la gazoline après refroidissement dans l'échangeur à eau de mer E-758.

Conclusion :

Finalement, l'idée principale de ce chapitre est le transport du gaz naturel à l'état liquide pour sa commercialisation.

La liquéfaction a pour but de réduire le volume d'environ 600 fois pour faciliter le transport de se gaz par des moyennes marin.

II.1 Introduction

Le gaz naturel a su trouver sa place dans les utilisations les plus diverses, domestiques et industrielles, mais il n'a pas de marché captif, car le plus souvent, d'autres formes d'énergie peuvent se substituer à lui, le charbon notamment dont il constitue à long terme l'énergie de « transition ». Cependant, sous certaines conditions économiques, il pourrait, partiellement et momentanément, se substituer au pétrole dans les transports sous sa forme de carburant synthétique (GTL Gas To Liquid).

Le gaz naturel représente plus de 20 % de la consommation énergétique globale, le pétrole pour sa part en représentant 34 %. La demande mondiale en gaz naturel a augmenté de 2,9 % par an en moyenne ces dix dernières années présentant ainsi une croissance sensiblement plus rapide que celle de l'énergie et du pétrole qui n'ont cru respectivement sur la même période que de 2,4 % et de 1,4.% [2].

Le gaz naturel est considéré comme un combustible plus propre et que la plupart des autres combustibles fossiles. Il dispose d'un charbon ou au pétrole réside dans le fait que les émissions de dioxyde de soufre sont négligeables et que les niveaux d'oxyde d'azote et de dioxyde de carbone sont plus faibles. Pour réduire les impacts environnementaux négatifs. L'utilisation de la source d'énergie doit être augmentée [3].

II.2 Composition du gaz naturel

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers il consiste principalement du méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes. Il contient CO_2 , l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote. La composition du gaz naturel n'est jamais la même. il considéré comme le principale composant. et aussi comme un combustible propre. , il ne contient presque pas de soufre et ne produit pratiquement aucun dioxyde de soufre (SO_2). Ses émissions d'oxydes d'azote (NO_x) sont plus faibles que celles du pétrole ou du charbon et celles de gaz carbonique (CO_2) inférieures à celles des autres combustibles fossiles (selon Eurogas de 40 à 50% de moins que le charbon et de 25 à 30% de moins que le pétrole) [4].

Le constituant principal du gaz naturel est le méthane CH_4 , notamment en plus du CH_4 , il peut contenir également :

- Des hydrocarbures plus lourds que le méthane (de C_2 à C_6) [4].
- Du dioxyde de soufre SO_2 .
- Du sulfure d'hydrogène appelé aussi gaz acide H_2S .
- Du dioxyde de carbone CO_2 .
- De l'azote N_2 .

- Petites quantités d'Hélium (He) et de Mercure (Hg) [5].

Dans ce tableau nous montrons les différents composants du gaz naturel destiné à être liquéfié, utilisé à l'unité GL₁Z:

Tableau II.1: les différents composants du gaz naturel [5]

Composants	Proportions moyennes (%)
Méthane	83
Ethane	7.1
Propane	2.25
Butane	0.6
Isobutane	0.4
Pentane	0.15
Iso pentane	0.12
C ₆	0.18
CO ₂	0.21
N ₂	5.8
He	0.19
Teneur en eau	38 ppm

II .3 Propriétés physico-chimiques du gaz naturel

II .3.1 Propriétés physiques [6]

Les différentes propriétés physiques du gaz naturel sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau II.2: Les propriétés physiques du gaz naturel [6]

Etat physique	Gas
Odeur et apparence	Gaz incolore et inodore mais contenant un produit odorant (mercaptan pour la détection d'une fuite)
Masse molaire	16.7 g/mole
Densité de vapeur à 15°C	0.58 (plus léger que l'air =1)
Masse volumique	0.72 g/cm ³
Point de liquéfaction	109K
Point de solidification	88K
Solubilité dans l'eau	0.00023g/mole
% de substances volatiles par volume	100%
Conductivité thermique	300-330 (10 ⁴ Wm ⁻¹ K ⁻¹)
Viscosité dynamique	105-120 (10 ⁷ Pa s)
Vitesse du son	400-445 (m s ⁻¹)
Indice de réfraction 10 ⁻⁶ (n-1) du gaz	400-480
Pouvoir calorifique du gaz	30-42 (MJ m ⁻³)
Indice de Wobbe	40-52 (MJ m ⁻³)
Susceptibilité magnétique des gaz	-150 à -170 (10 ⁻⁶ unités EMCGS)
Constante diélectrique (10 ⁻⁴ (ε-1))	8 -9.5

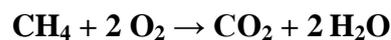
– Toutes ces propriétés sont mesurables mais certaines nécessitent parfois un appareillage compliqué, voire très coûteux d'un point de vue industriel.

– Le méthane est inodore et coloré dans d'as conditions normale de température et de pression. Environ deux fois plus léger que l'air, il est explosif en milieu confiné (grisou). En milieu non confiné il se dilue dans l'air et s'échappe vers la haute atmosphère, et donc moins tendance à former des nuages explosifs que les gaz plus lourds que l'air (propane, butane) ; par contre c'est un gaz à effet de serre.

– La solubilité du méthane dans l'eau dépend beaucoup de la température et de la pression (il diminue avec l'une et augmente avec l'autre). (qui contient alors aussi du radon ainsi que du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre qui l'acidifient).

Selon l'Ineris, une eau à 10 °C initialement saturée en gaz de mine sous une pression de 10 bars (équivalente à 100 m de charge hydraulique), va perdre lors de sa détente environ 0,5 m³ de méthane et 12 m³ de CO₂ par m³ d'eau.

– le méthane est un combustible qui compose jusqu'à 90 % le gaz naturel. Son point d'auto-inflammation dans l'air est de 540 °C. La réaction de combustion du méthane s'écrit :



– La combustion du méthane à 25 °C libère une énergie de 39,77 MJ/m³ (55,53 MJ/kg), soit 11,05 kWh/m³ (15,42 kWh/kg).

– Le gaz naturel, est transporté par navires (méthaniers) à une température de -162 °C. Un méthanier comportant plusieurs réservoirs, sa cargaison peut actuellement atteindre 154 000 m³ de GNL, Gaz Naturel Liquéfié. Les futurs méthaniers pourront transporter jusqu'à 260 000 m³ de GNL. Le volume du méthane à l'état gazeux est égal à 600 fois son volume à l'état liquide, à pression atmosphérique.

II .3.2 Propriétés chimiques [7]

– Le gaz naturel est essentiellement utilisé pour produire de l'énergie thermique. De nouvelles utilisations permettent de transformer cette énergie en énergie électrique ou en énergie mécanique.

– Contrairement au gaz propane, le gaz naturel est plus léger que l'air. À l'air libre, il s'élève et se dissipe rapidement.

– Le gaz naturel est inodore, mais on y ajoute un odorant pour des raisons de sécurité. C'est le mercaptan qui lui donne une forte odeur d'œuf pourri. Cette odeur permet de détecter rapidement la présence de gaz naturel.

– Le gaz naturel est incolore, inodore et sans goût. C'est un gaz stable qui n'est ni toxique, ni corrosif. S'il se trouve en contact avec de l'eau, il ne se mélange pas et ne la contamine pas. Il fait des bulles, remonte à la surface et se dissipe rapidement dans les airs. , le gaz naturel est une énergie très sécuritaire.

II.4 Les types de gaz naturel [8]

Le gaz naturel a plusieurs formes, se distinguant par leur origine, leur composition et le type de réservoirs dans lesquels ils se trouvent. Malgré ce dernier, il est composé de méthane, ce qui entraîne la désintégration des organismes anciens.

En complément des différents types de gaz naturels cités ci-après, on peut aussi mentionner le biogaz (dit bio-méthane quand il a été nettoyé) ; un substitut renouvelable issu de la décomposition de biomasse, donc certains déchets de l'activité anthropique. Idéalement, le biogaz (renouvelable) aurait vocation dans le futur à se substituer au gaz naturel fossile (émetteur net de CO_2 , participant au réchauffement climatique).

Selon la nature des phases en présence dans les conditions du gisement et de surface, on distingue quatre types de gaz :

➤ **Gaz sec** : Ce type de gaz contient un grand pourcentage de méthane (CH_4) et contient très peu d'hydrocarbure plus lourd que l'éthane (C_2H_6), il ne formant pas de phase liquide dans les conditions de production.

➤ **Gaz humide** : Ce type de gaz forme une phase liquide (eau et /ou condensats) au cours de la production dans les conditions de surface quand il y'aura des chutes de pression et/ ou de température, il est moins concentré méthane et les hydrocarbures légers que le gaz sec.

➤ **Gaz à condensat** : Ce type de gaz une phase liquide (eau et /ou condensats) dans le réservoir et au cours de production, la phase condensée est plus riche en constituants lourds.

➤ **Gaz associé** : Ce dernier type de gaz général existe dans les gisements pétrolier il coexistant dans le réservoir avec une phase huile et être sous la forme libre gaz de couverture ou dissoute dans la phase huile.

Le gaz dissous sera récupéré après la distillation atmosphérique du pétrole brut. Et ce Schéma montre des différents types de source géologique du gaz naturel [9]

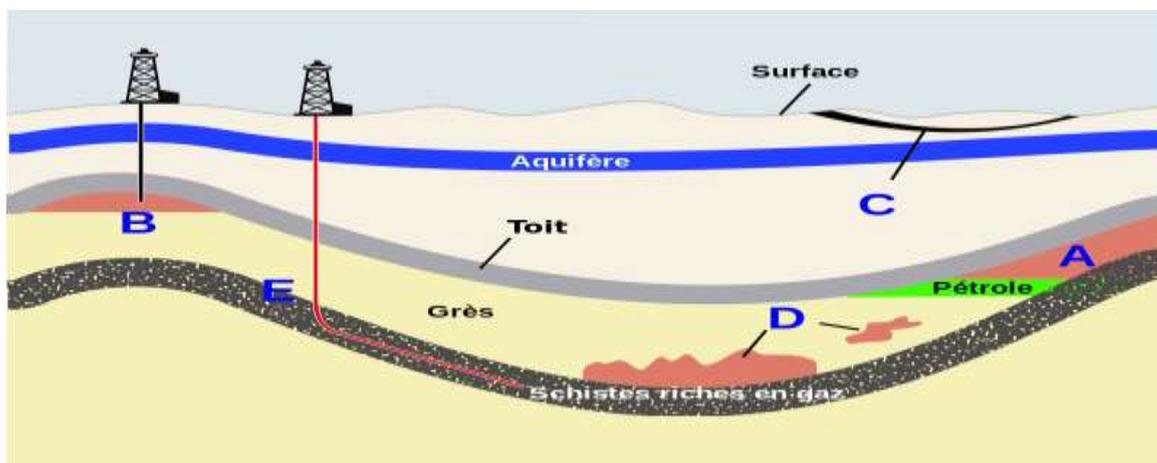


Figure II.1: les différents types de source géologique du gaz naturel [9]

- A: Gaz naturel associé.
- B: Gaz sec.
- C: Gaz de couche (ou gaz de houille).
- D: Gaz de « réservoir ultracompact ».
- E: Gaz de schiste.

II.5 Les procédés de traitement du gaz naturel

Le gaz naturel et le pétrole brut sont souvent associés et extraits simultanément des mêmes gisements, ou encore des mêmes zones de production. Les hydrocarbures liquides proviennent du pétrole brut pour une proportion moyenne de l'ordre de 80%, les 20% restants, parmi les fractions les plus légères le propane, et le butane sont presque toujours liquéfiés pour en faciliter le transport. Lors de l'extraction, la détente à la tête du puits provoque la condensation des hydrocarbures C_5 à C_8 , les liquides récupérés appelés « condensats de gaz naturel » ou « liquide de puits de gaz naturel » correspondent à un pétrole extrêmement léger de très haute valeur (donnant de l'essence et du naphtha). Tout le reste (hydrocarbures C_1 à C_4 , CO_2 , H_2S , He) est gazeux à température ambiante et acheminé par gazoducs vers une usine de traitement de gaz, il faut donc deux réseaux de collecte, un pour le gaz et un pour les condensats.

Le traitement du gaz naturel est l'ensemble des opérations que l'on fait subir au gaz brut extrait du gisement afin de le rendre utilisable en éliminant les éléments nocifs qui le composent et en conservant ceux qui peuvent être commercialisés [9].

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

- Hydrogène sulfuré (H_2S) : toxique et corrosif.
- Le dioxyde de carbone (CO_2) : corrosif et de valeur thermique nulle.
- Le mercure (Hg) : corrosif dans certains cas.
- L'eau (H_2O) : conduisant à la formation déshydrates.
- Les hydrocarbures lourds : condensant dans les réseaux de transport.
- L'azote (N_2) : de valeur thermique nulle [9].

Les procédés de traitement du gaz sont multiples, et le choix de l'une d'elles est basé sur les critères suivants :

- Qualité de l'effluent brut.
- Taux de récupération des hydrocarbures lourds visé.
- Spécification des puits finis.
- Coût global des investissements [9].

Les principaux procédés de traitements qui sont effectués sur le gaz naturel brut se résument à:

- **La première étape** : permet de réaliser la séparation des fractions liquides éventuellement contenues dans l'effluent des puits, fractions liquides d'hydrocarbures (gaz associé ou à condensât) et l'eau libre.

- **La seconde étape de traitements** : dépend du mode de transport.

Le gaz naturel et ces fonctions peuvent être transportés sous diverses formes :

- ✓ Gaz naturel comprimé.
- ✓ Gaz naturel liquéfié(GNL).
- ✓ Gaz pétrolier liquéfié(GPL).
- ✓ Produits chimiques dérivés (méthanol, ammoniac).

Chacune de ces filières apparaît comme une succession d'étapes et constitue une chaîne gaz.

II.5.1 Séparation des condensât

Elle se fait par abaissement progressif de la température du gaz suivant des procédés de refroidissement tels que :

➤ Procédés de RITCHARD

Il est basé sur le refroidissement par échange thermique, et par une série de détentes complètes.

➤ Procédés de HUDSON

Le même principe de RITCHARD, la détente s'effectue à travers d'un Turbo-expander et une vanne de détente appelée JOULE-THOMSON.

II.5.2 Fractionnement des hydrocarbures

Lorsque le gaz naturel contient une grande proportion de d'hydrocarbures lourds, la séparation est faite réduire la température forme une phase liquide ou processus d'absorption ou d'adsorption.

II.5.3 Opérations de fractionnement et de purification

Procédés mis en œuvre:

L'ajustement requis de la teneur en eau, en gaz acides et hydrocarbures lourds, est réalisé par des opérations de traitement, qui permettent de purifier le gaz naturel en séparant les constituants à éliminer du gaz traité.

Ces opérations de traitement font appel à des procédés de séparation divers :

- Absorption.
- Adsorption.
- Séparation par membrane [9]

II.5.4 La déshydratation

L'exploitation du gaz naturel s'est heurtée à des difficultés liées au bouchage des canalisations par dépôt des cristaux, Ces cristaux, sont en fait, constitués par des hydrates de gaz naturel apparaissant bien au-dessus de la température de formation de la glace

Pour éviter ces phénomènes, il est nécessaire de réduire la teneur en eau du gaz naturel ou moyen de techniques de traitement appropriées.

La déshydratation du gaz naturel est réalisée par différent types des procédés:

- absorption.
- Adsorption.
- perméation gazeuse.

II.5.5 Désacidification

La désacidification consiste à séparer du gaz naturel les gaz acides, essentiellement CO₂ et H₂S. L'élimination d'hydrogène sulfuré doit être en générale beaucoup plus poussée que celle du dioxyde de carbone.

Les spécifications de teneur en gaz acides sont imposées par de contraintes de sécurité (très forte toxicité de l'hydrogène sulfuré), de transport (corrosion, risques de cristallisation dans le cas de la liquéfaction) ou distribution (gaz commercial).

Les principaux procédés utilisés pour réaliser la désacidification:

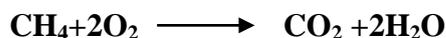
- ✓ Désacidification par absorption.
- ✓ Désacidification par adsorption.
- ✓ Désacidification par perméation gazeuse.

De nombreux facteurs doivent être pris en compte dans le choix d'un procédé de désacidification et notamment les suivants:

- Composition du gaz naturel.
- Teneur en gaz acides du gaz à traité.
- Spécification en sortie.
- Débit de gaz à traiter et conditions de pression et température à l'entrée.
- Conditions d'élimination de H₂S avec ou sans récupération de soufre [9].

II.6 Utilisation du gaz naturel [10]

Le gaz naturel est l'un des moyens énergétiques les moins polluants. En effet, lorsque sa combustion est complète, il n'émet que de l'eau et du dioxyde de carbone :



L'utilisation du gaz naturel ne produit pratiquement pas d'oxydes d'azote (NO_x), et quasiment aucune pollution locale comme les oxydes de soufre, les poussières, brûlant du charbon a besoin de dispositifs de dépollution, pour extraire le soufre, les NO_x et les poussières des fumées, le gaz naturel ne laisse pas de cendres.

Il est utilisé comme source d'énergie dans l'industrie afin de produire de la chaleur (chauffage, fours...) et de l'électricité, au niveau mondial, plus de 20 % de l'électricité est produite à partir de gaz naturel, et cette part ne cesse d'augmenter. Chez les particuliers, le gaz naturel est utilisé pour le chauffage le gaz naturel comprimé en bouteilles est utilisé comme carburant pour les véhicules (GNV), il y a beaucoup de composés gazeux qui roulent du monde et les pays, comme l'Argentine, l'Italie et l'Algérie. Le gaz naturel est la matière première pour les de l'industrie chimique et pétrochimique : à la quasi-totalité de la production d'hydrogène, de méthanol et d'ammoniac, trois produits de base, il est utilisé dans diverses industries:

- Résines
- Plastiques
- Solvants

- Raffinage du pétrole

Ci-après est la présentation de la chimie du méthane dans l'industrie pétrochimique [10]

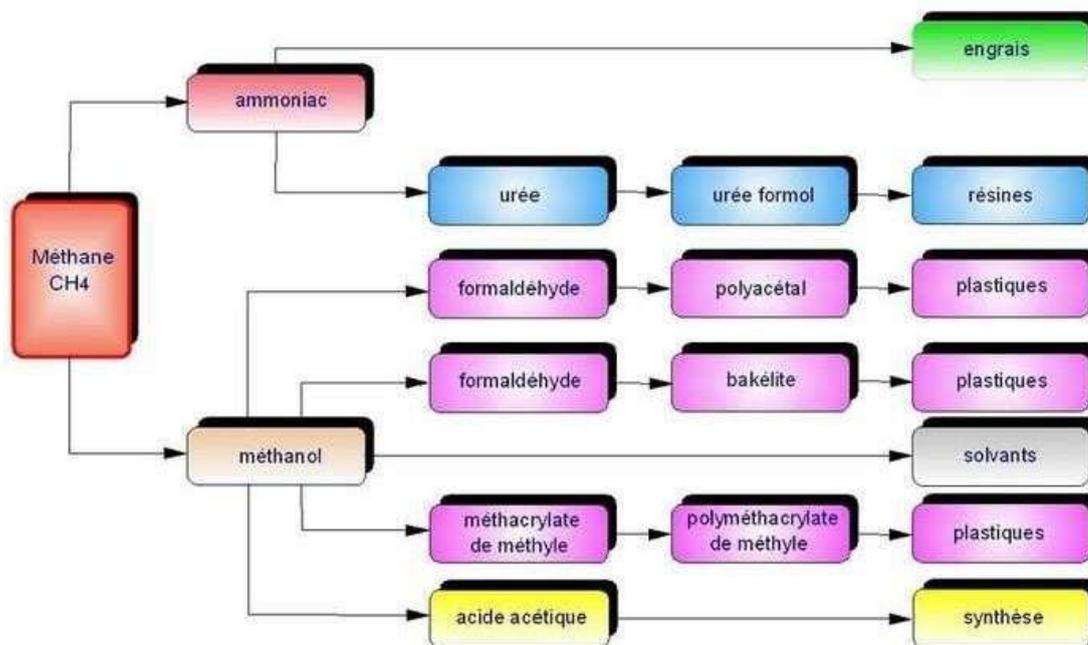


Figure II.2: présentation de la chimie du méthane dans l'industrie pétrochimique

Le méthane est un précurseur dans la synthèse de l'ammoniac (NH_3) et l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), qui sont le point de départ de l'industrie des engrais. En 2006, globalement, l'usage du gaz naturel est en expansion, la plupart des pays favorisent son usage accru partout où il peut se substituer au pétrole. Il présente en effet plusieurs avantages en comparaison avec ce dernier : moins cher en général, moins polluant.

Tableau II.3: La Production et consommation de gaz naturel en 2016

	Production	Consommation
Monde	3460.6	3393.0
États-Unis	728.3	759.4
Russie	578.7	409.2
Iran	172.6	170.2
Qatar	177.2	44.8
Canada	162.0	104.2
Norvège	108.8	4.7
Chine	134.5	185.5
Algérie	83.3	37.5
Pays-Bas	55.8	32.1
Royaume-Uni	36.6	66.7
Australie	55.3	29.2
Allemagne	7.7	70.9
Italie	6.6	56.8
France	<1	35.9
Japon	—	112.5

II.7 La production du gaz naturel [11]

La production de gaz dans le monde est restée quasiment stable en 2016, alors qu'elle avait progressé de 2,2 % entre 2014 et 2015. Une des causes est la production américaine. La baisse des cours mondiaux du pétrole rend plus difficile la rentabilité des exploitations d'hydrocarbures de schiste. Le deuxième producteur mondial de gaz, la Russie, a en revanche enrayé sa baisse.

Le tableau suivant montre l'explication bien la Production et consommation de gaz naturel en milliards de m³ dans quelques pays du monde en 2014 [11].

Tableau II.4: La Production de gaz dans le monde (2015/2016)

Pays	2015	2016	Évolution 2015-2016	Part dans la production mondiale
États-Unis	707.1	690,8	-2,6 %	21,5 %
Russie	517.6	521.5	0,5 %	16,2 %
Iran	170,4	182,2	6,6 %	5,7 %
Canada	134,2	136,8	1,7 %	4,3 %
Qatar	160,6	163,1	1,3 %	5,1 %
Norvège	105,4	105,0	-0,7 %	3,3 %
Chine	122,5	124,6	1,4 %	3,9 %
Arabie Saoudite	94,0	98,4	4,4 %	3,1 %
Algérie	76,1	82,2	7,6 %	2,6 %
Indonésie	67,5	62,7	-7,4 %	2,0 %
Malaisie	64,1	66,5	3,4 %	2,1 %
Turkménistan	62,6	60,1	-4,3 %	1,9 %
Pays-Bas	39,7	36,1	-7,6 %	1,1 %
Égypte	39,8	37,6	-5,7 %	1,2 %
Mexique	48,7	42,5	-13,0 %	1,3 %
Ouzbékistan	52,0	56,5	8,4 %	1,8 %
Reste du monde	733,4	746,3	1,8 %	22,9 %
Total monde	3 195,0	3 212,9	0,3 %	100,0 %

II.7.1 Unités de mesure et chiffres clés

L'une des unités employées pour déterminer le pouvoir énergétique d'un gaz est la BTU (British Thermal Unit) : cette unité internationale indique la quantité de gaz nécessaire pour élever la température d'une livre d'eau d'un degré Fahrenheit. Une BTU équivaut à près de 1 055 J.

La proportion de réserves de gaz dans le monde est (dont la rentabilité économique est garantie à 90%) sont estimées à 187 100 milliards de m³. Compte tenu de la consommation annuelle, ces réserves correspondent à près de 55 ans de consommation [11].

Le graphique suivant montre l'évolution du prix du gaz naturel aux USA sur le marché spot :

Évolution du prix du gaz naturel aux États-unis sur le marché spot (en \$ par millions de BTUs)

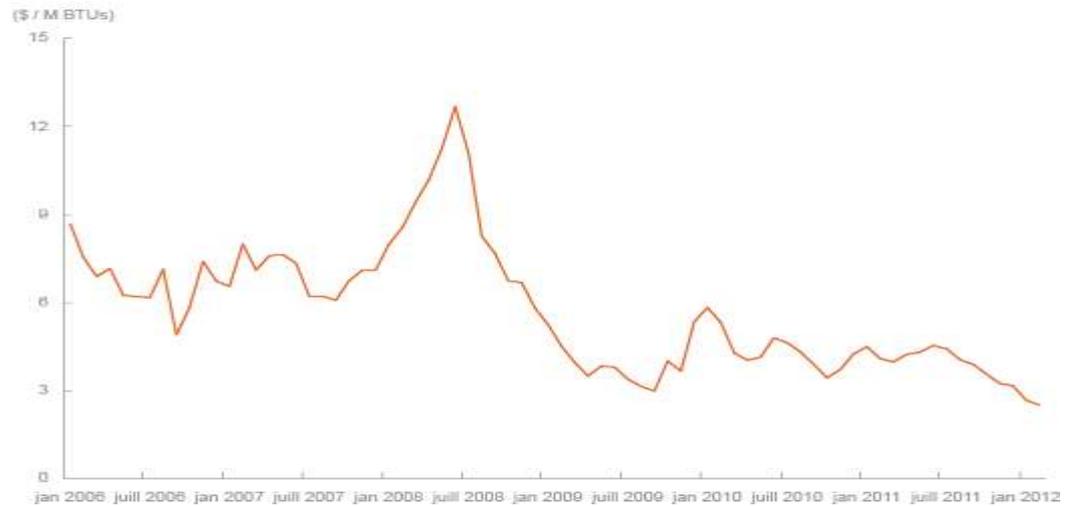


Figure II.3: Evolution du prix du gaz naturel aux USA sur le marché spot [11]

Aux États-Unis, le prix du gaz sur le marché a subi au cours des dernières années de fortes variations, notamment liées à la crise et au développement important des shale gas (d'après données d'U.S. Energy Information Administration).

III. Introduction :

Le dioxyde de carbone (CO₂) est un gaz acide existant dans le gaz naturel peut être éliminé par plusieurs procédés, ces procédés nommés la décarbonatation.

L'expression " traitement des gaz acides" employée dans l'industrie du gaz naturel, désigne les procédés grâce auxquels les constituants gazeux acides CO₂ et H₂S sont éliminés du gaz naturel dans le but de répondre aux conditions spécifiées du produit

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

III.1. Définition :

Le dioxyde de carbone, communément appelé gaz carbonique ou anhydride carbonique, est un composé chimique composé d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène et dont la formule brute est CO₂. Dans les conditions normales de température et de pression, le dioxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et à la saveur piquante, il est présent dans l'atmosphère dans une proportion approximativement égale à 0.0375 % en volume, au début du XXI^e siècle soit 375 ppm (parties par million en volume). En 2009, cette proportion a atteint 386 ppm.

Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz à effet de serre. L'excès de CO₂ dans l'atmosphère est l'une des principales causes du réchauffement climatique [12].

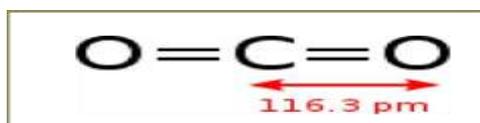


Figure (III.1): Le dioxyde de carbone.

III.2. Caractéristiques physico-chimiques :

Les Caractéristiques dioxyde de carbone sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau (III.1) : Les propriétés physique et thermodynamique de CO₂ [12] :

	Propriétés	Valeurs
Générales	<ul style="list-style-type: none"> • Nom IUPAC • Numéro CAS • Apparence 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dioxyde de carbone ▪ 124-38-9 ▪ Gaz incolore
Physiques	<ul style="list-style-type: none"> • Masse moléculaire • Température de fusion • Température de vaporisation • Solubilité • Densité • Viscosité dynamique • Température critique • Pression critique • Point triple • Chaleur latente de vaporisation (0°C) • Chaleur latente de vaporisation (16.7°C) • Chaleur latente de vaporisation (28.9°C) • Chaleur latente de fusion (à -56,6°C) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 44,01 g/mol ▪ -78,5 °C (195 °K) ▪ -57 °C (216 °K) ▪ 1,45 kg/m³ ▪ 1,87kg/m³ (298°K1,013br) plus dense que l'air ▪ 0.07 Cp à -78 °C ▪ 31,1°C ▪ 7,4 MPA ▪ -56,6°C à 519 kPa ▪ 234,5 kJ/kg ▪ 276,8 kJ/kg ▪ 301.7 kJ/kg ▪ 199 kJ/kg
Thermochimique	<ul style="list-style-type: none"> • $\Delta_f H^\circ_{\text{gaz}}$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ -393,5 kJ/mol

En plus :

- Le CO₂ se dissout dans l'eau et forme avec elle de l'acide carbonique (H₂CO₃).
- Le CO₂ à partir d'une certaine concentration dans l'air, s'avère dangereux voire mortel.
- Le CO₂ est le deuxième gaz à effet de serre le plus important dans l'atmosphère.

III.3. Utilisations :

Le dioxyde de carbone est commercialisé sous différentes formes pour des usages variés :

1. Sous forme gazeuse :

Le CO₂ a de nombreuses utilisations, dont :

- l'extinction des feux : beaucoup de centres de données (salles de serveurs d'ordinateurs) ou de salles d'archives sont équipés d'un système qui, en cas d'incendie, remplit la salle de CO₂ ce qui a pour effet d'éteindre le feu.

- composant pétillant dans les boissons gazeuses.
- en aquariophilie et culture sous serre pour une meilleure croissance des plantes.
- en emballages à atmosphère contrôlée comme élément neutralisant.
- en distribution d'eau potable, associé au carbonate, pour relever la dureté de l'eau (TH) des eaux trop agressives.

- solubilisation du calcaire dans les eaux dures (TH supérieur à 25 °F).
- composant nécessaire au phénomène de photosynthèse qui permet aux végétaux de croître en transformant les matières inorganiques en matières organiques constituant ainsi leur bois.

- fluide caloporteur dans certains types de réacteurs nucléaires, il est utilisé de par sa d'infusibilité (aptitude à se diffuser) pour la création du pneumopéritoine lors des cœlioscopies

2. Sous forme liquide :

Sous forme liquide, il est utilisé comme :

- réfrigérant pour congeler certains aliments.
- réfrigérant dans l'industrie électronique.
- agent d'extinction dans les extincteurs dits « au dioxyde de carbone », on parle parfois de neige carbonique parce qu'une partie du CO₂ liquide se solidifie immédiatement à la sortie de l'extincteur en produisant une poudre blanche en mélange avec du dioxyde de carbone gazeux.
- agent propulseur (et parfois également carbonatant) pour les boissons servies à la pression.

Quand il est utilisé comme fluide frigorigène, le CO₂ porte la dénomination de nomenclature industrielle « R744 ». Son utilisation comme fluide frigorigène tend à se démocratiser ces dernières années : il est considéré comme « frigorigène naturel », et son potentiel de réchauffement global est très faible comparé aux fluides frigorigènes « traditionnels ».

À pression atmosphérique, le dioxyde de carbone n'est jamais sous forme liquide. Il passe directement de la forme solide à la forme gazeuse (sublimation).

3. Sous forme solide :

Le dioxyde de carbone sous forme solide a de nombreuses appellations : « glace carbonique », « neige carbonique », « Carboglace », « glace sèche ». Il est issu de la solidification du CO₂ liquide. On obtient de la neige carbonique qui est ensuite comprimée pour obtenir de la glace carbonique.

Il est commercialisé sous différentes présentations selon son usage :

- en granules (de la taille d'un grain de riz de 3 mm de diamètre) : essentiellement pour le nettoyage et le décapage cryogénique .

- en bâtonnets (d'une longueur d'environ 16 mm) : pour la conservation, le transport des produits sous température dirigée (produits pharmaceutiques, transport de surgelés, transport d'échantillons, etc.), dans l'évènementiel : la glace carbonique dans l'eau forme un brouillard très dense qui glisse le long des parois du contenant.

- pour la recherche fondamentale ou appliquée, par exemple : en chimie comme réfrigérant en mélange avec un solvant organique (le plus souvent l'acétone) afin de mieux conduire la chaleur, plus rarement comme réactif. Dans ce domaine, on utilise le terme de « Carboglace »

- pour la vinification : il ralentit la fermentation et évite l'oxydation .

- en plaquette ou en blocs : pour le ravitaillement aérien (catering), les traiteurs, les pompes funèbres, etc.

- en pains : pour faire du brouillard épais (effets spéciaux, cinéma, vidéo).

III.4. Différentes sources d'émissions du CO₂ :

L'atmosphère de la terre contient à peu près 2,35.10¹² t de CO₂, les océans en contenant environ 1,3.10¹⁴ t (au-delà de 50 fois plus) en partie sous forme de CO₂ dissous, en partie de carbonates CO₃²⁻, mais principalement sous forme d'hydrogénocarbonates, (HCO₃⁻).

Les émissions de dioxyde de carbone s'élèvent mondialement à environ 850.10⁹ t par an. Sur ce chiffre, environ 50% proviennent de la respiration et de la décomposition biologique. La combustion des combustibles fossiles et les brûlis ne constitue qu'à peu près 2 à 4,5%. (On évalue les émissions de CO₂ provenant des termites aux environs de 50.10⁹ t/an ; elles correspondent à peu près au double de toutes les émissions anthropogéniques réunies).

Les principales sources d'émission : On distingue :

1. Les émissions anthropiques : ce sont les chauffages, véhicules, unités d'incinération et différents types de combustion ou fermentation. Les moteurs et unités de combustion normaux

émettent des effluents gazeux (cheminées, pots d'échappement, réacteurs d'avions...) contenant en moyenne 20 % de CO₂, lequel se dilue rapidement dans l'air, sauf dans certaines zones confinées (garage...). Ce CO₂ pourrait par ailleurs agir sur la santé et l'environnement en synergie avec d'autres polluants (NO_x et certaines micro- et nanoparticules notamment).

Les émissions de « procédé » sont les émissions résultant directement d'un procédé chimique (ex : décarbonatation) mis en œuvre dans la fabrication, et non dûes à l'utilisation d'énergie. Elles sont aussi à prendre en compte dans les bilans carbone.

2. Les émissions naturelles : qui sont d'origine volcanique, liée aux incendies de forêts, ou plus largement à la respiration animale et végétale et à celle des organismes du sol (fonge, bactéries, protozoaires...). Ce CO₂ représente la plus grande part, et il ne pose normalement pas de problème majeur de toxicité, hormis dans quelques cas très particuliers (accumulation de poche de CO₂ dans des creux, par exemple lors d'émissions brutales de CO₂ d'origine géologique, issus d'un dégazage brutal de gaz piégé sous les sédiments de fonds de lacs africains ; dans ce cas des centaines de milliers d'animaux et des centaines d'humains peuvent mourir asphyxiés dans les vallées périphériques). [14]

III.5. Impacts des émissions de CO₂ :

Les connaissances actuelles montrent clairement que l'augmentation de la concentration de CO₂ atmosphérique est le principal responsable de l'augmentation du réchauffement climatique par effet de serre et de l'acidification des océans. La vitesse de ces modifications est telle qu'elle pourrait entraîner des changements de notre environnement d'une rapidité et d'une ampleur jamais connue jusqu'ici [13].

III.5. 1 Le rôle du CO₂ dans le réchauffement climatique

Il y a des faits qui ne sont contestés par personne :

- Au cours des cent dernières années (1906 – 2005), la température moyenne à la surface de la Terre a augmenté de 0,74°C [13].
- La concentration de gaz carbonique (CO₂) atmosphérique a passé de 280 ppm (valeur préindustrielle) à 388 ppm (valeur en 2010), alors que cette concentration ne s'était accrue que de 20 ppm au cours des 8000 dernières années [13].
- Le CO₂ est un Gaz à Effet de Serre (GES), il interagit avec l'énergie électromagnétique infrarouge qui traverse l'atmosphère

- **Les gaz à effet de serre :**

Les gaz à effet de serre sont des composants gazeux de l'atmosphère qui contribuent à l'effet de serre (sans perdre de vue que l'atmosphère contient d'autres composants non gazeux qui contribuent à l'effet de serre, comme les gouttes d'eau des nuages sur Terre). Ces gaz ont pour

caractéristique commune d'absorber une partie des infrarouges émis par la surface de la Terre.

Les principaux gaz à effet de serre sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), l'oxyde nitreux (ou protoxyde d'azote, de formule N_2O) et l'ozone (O_3). Les gaz à effet de serre industriels incluent les halocarbones lourds (fluorocarbones chlorés incluant les CFC, les molécules de HCFC-22 comme le fréon et le perfluorométhane) et l'hexafluorure de soufre (SF_6).

Contributions approximatives à l'effet de serre des principaux gaz :

- Vapeur d'eau : 60 %
- Dioxyde de carbone : 26 %
- Ozone : 8 %
- Méthane et oxyde nitreux : 6 %

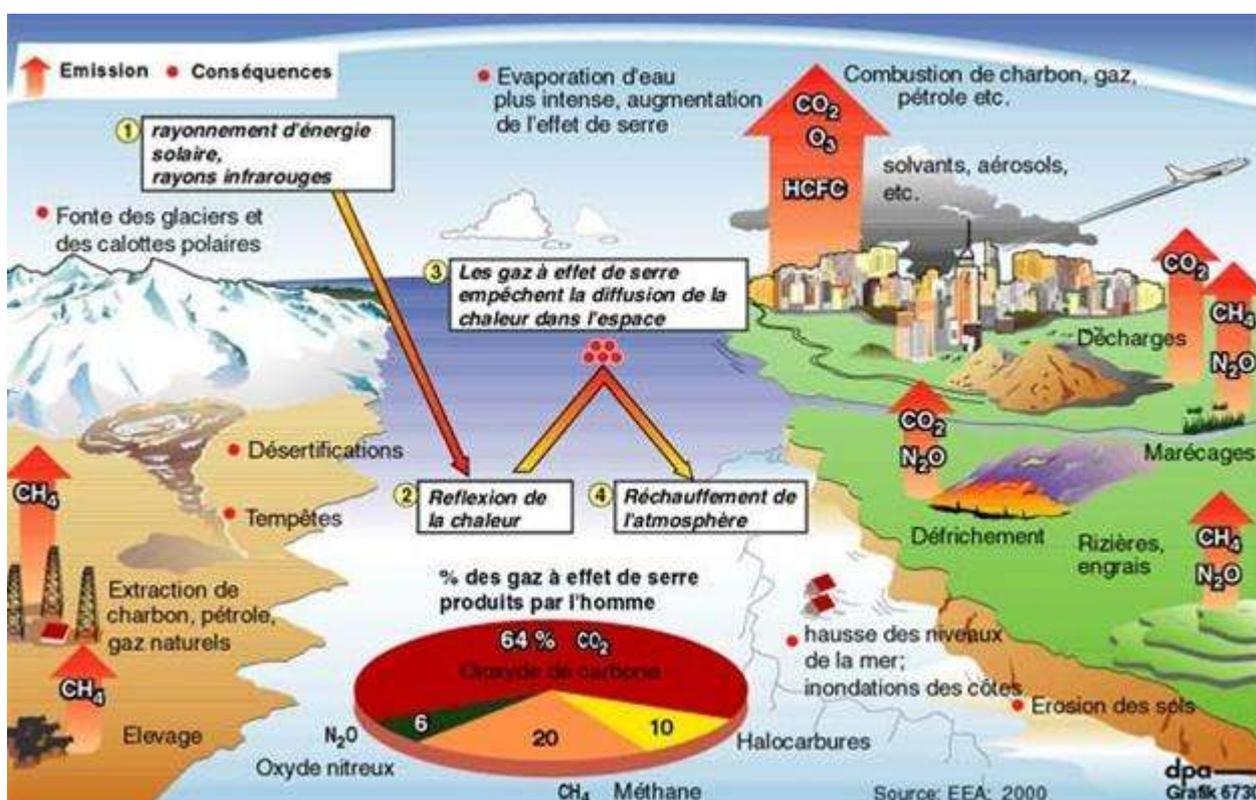


Figure III.2 : Mécanisme de l'effet de Serre.

III.5. 2 Le rôle du CO_2 dans l'acidification des océans

Le potentiel hydrogène (pH) est une mesure de l'acidité d'un milieu. Un pH supérieur à 7 indique un milieu basique, un pH inférieur à 7 correspond à un milieu acide et plus le pH est faible plus l'acidité est importante. La diminution du pH des océans est un fait qui est observé par tous les scientifiques qui étudient le milieu marin. Leurs études montrent clairement que cette diminution du

pH est due à l'augmentation du taux de CO₂ atmosphérique. Le pH moyen des eaux de surface est actuellement d'environ 8.05. Il a diminué de 0.1 depuis le début de l'ère industrielle et cette diminution est 100 fois plus rapide que tout changement subit par les organismes marins depuis au moins 20 millions d'années.

Cette augmentation d'acidité, due aux activités humaines, continue à une vitesse telle que les océans pourraient, d'ici la fin du XXI^{ème} siècle, devenir corrosifs pour l'aragonite présent dans les coquilles de certains organismes marins.

III.6.Réduction des émissions de CO₂ et les procédés du captage:

III.6.1 Réduction des émissions de CO₂ :

III.6.1.1 Réduire la consommation d'énergie :

La première voie consiste à réduire la consommation d'énergie en améliorant le rendement des convertisseurs d'énergie et notamment des moteurs à combustion interne. L'augmentation rapide du trafic routier, passagers et marchandises, rend l'action dans ce domaine particulièrement importante. Le travail sur l'amélioration du rendement des groupes motopropulseurs des véhicules. Cette amélioration doit être obtenue en respectant des spécifications de plus en plus sévères en termes d'émission de polluants à l'échelle locale (oxydes d'azote - NO_x -, particules, etc.).

III.6.1.2 Réduire le contenu carbone de l'énergie :

La deuxième voie consiste à réduire le contenu carbone de l'énergie en favorisant l'utilisation du gaz naturel ou l'incorporation d'un carbone recyclé (biocarburants et carburants de synthèse) et en développant le vecteur hydrogène. Des recherches sont basées particulièrement dans le domaine des biocarburants, notamment ceux de seconde génération élaborés à partir de biomasse lignocellulosique (paille, résidus forestiers, etc.) qui devraient permettre de réduire très sensiblement les émissions de CO₂ du secteur transport.

III.6.2 Les procédés du captage :

Le captage du dioxyde de carbone (CO₂) est une technologie industrielle utilisée aujourd'hui pour le traitement du gaz naturel. Elle est pratiquée couramment dans la fabrication d'engrais, dans l'industrie agroalimentaire et dans le secteur de l'énergie (industrie pétrolière et gazière). Le principal problème est en général la faible concentration de CO₂ dans les fumées. Selon l'industrie concernée, cette teneur peut aller de quelques pour cent à 20 % des effluents. D'autres gaz, tels l'oxygène, la vapeur d'eau ou l'azote, se retrouvent dans le panache des fumées. Il serait impensable de vouloir tous les compresser pour les stocker, pour des raisons d'énergie et de place. Des méthodes de séparation sont donc nécessaires pour pouvoir capter exclusivement le CO₂. Un grand nombre de procédés industriels de captage existent sur le marché, chacun ayant un domaine d'application spécifique en fonction de la nature des fumées à traiter (composition, température,

pression). Ils relèvent tous de trois catégories principales : le captage postcombustion, le captage par oxycombustion et le captage précombustion.

III.6.2.1 Les techniques de captage de CO₂ :

- Captage postcombustion
- Captage par oxycombustion
- Captage précombustion
- La combustion en boucle chimique

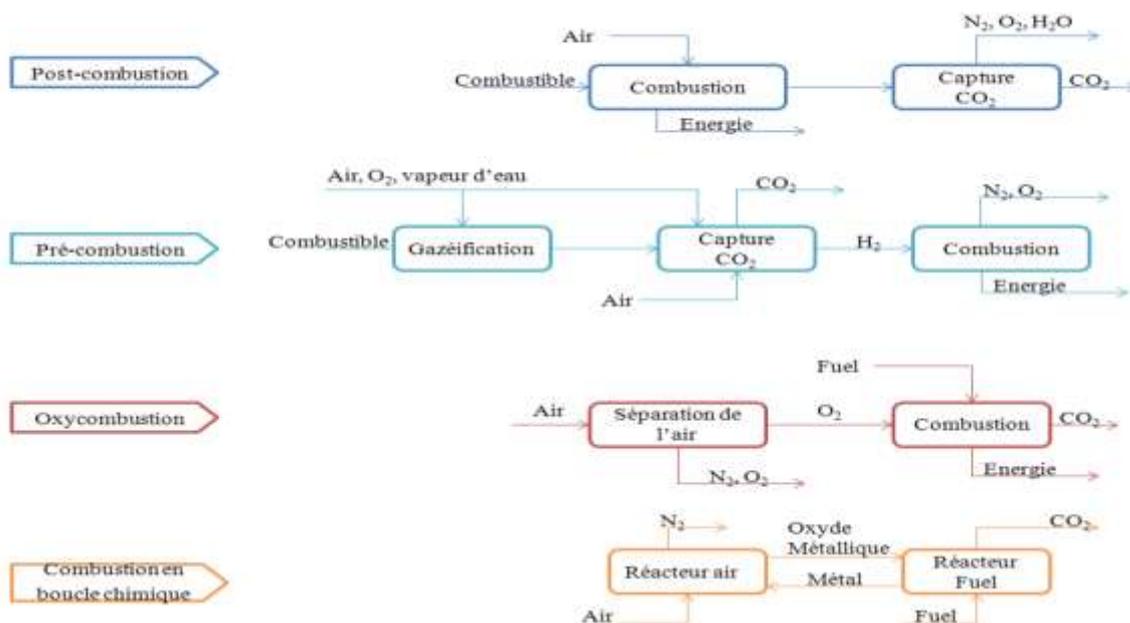


FIGURE III.3 – Principes de captage.

III.6.2.2 Procédé de récupération proposé :

Le procédé de récupération consiste à récupérer toutes les quantités de gaz carbonique CO₂ rejetées vers l'atmosphère par les six trains du complexe à partir de leurs lignes respectives en aval des vannes (PV) des ballons de séparation.

Les lignes des trains pour chaque unité vont alimenter l'installation afin d'éliminer l'humidité entraînée par le flux du gaz carbonique et protéger les compresseurs des gouttelettes d'eau.

L'eau contenue dans le flux gazeux sera condensée et séparée dans un ballon de séparation pour finir dans le système de décantation des hydrocarbures. Ce flux de gaz carbonique sera aspiré par un compresseur pour être transporté aux clients, il est refoulé à une pression de 7 bars.

III.7. Stockage du CO₂ :

Une fois le CO₂ capté il est transporté au lieu de stockage où il est séquestré. Le CO₂ peut être stocké dans trois types de formations géologiques : les aquifères profonds, les gisements de pétrole ou de gaz épuisés, et les veines de charbon exploitées.

- **les aquifères salins profonds** : Ces réservoirs d'eau salée non potable, situés à de grandes profondeurs, représentent le plus gros potentiel en matière de capacité de stockage (400 à 10 000 Gt). Ils sont mieux répartis à la surface du globe que les gisements d'hydrocarbures mais leur structure et leur capacité à piéger durablement le CO₂ sont plus mal connues. Un effort important de recherche doit donc être engagé pour apprécier leur potentiel en termes de stockage géologique et leur capacité à confiner le CO₂ sur le long terme.
- **les gisements d'hydrocarbures (pétrole et gaz) épuisés** : Cette option est intéressante puisque ces structures ont constitué des pièges à hydrocarbures étanches pendant des millions d'années et que ce milieu géologique est relativement bien connu. Néanmoins, leurs capacités sont limitées, et souvent très éloignées des installations industrielles. Le CO₂ devra être alors acheminé sur de longues distances. Cette solution sera sans doute la première à être mise en œuvre mais elle ne sera pas suffisante.
- Des opérations de stockage dans des gisements de pétrole sont déjà en cours dans le cadre d'expérimentations en grandeur réelle.

III 7.1 Durée et fiabilité du stockage :

Le stockage de CO₂ doit permettre de couvrir non seulement la durée pendant laquelle les combustibles fossiles resteront disponibles (**un à deux siècles**) mais aussi la durée du cycle océanique (**environ un demi-millénaire**). En effet, il faut prendre en compte le cycle du carbone qui est régi par deux échanges : l'échange entre l'atmosphère et l'océan et celui entre la biosphère et l'atmosphère. Si les échanges avec la biosphère se font sur des échelles décennales, le cycle de l'océan s'étend sur plusieurs siècles. Une stabilisation des teneurs en CO₂ dans l'atmosphère impose donc de conserver le CO₂ dans le sous-sol sur des durées compatibles avec le cycle océanique. Par mesure de précaution, on envisage des solutions qui permettent d'effectuer le stockage sur des périodes pouvant atteindre des milliers d'années.

La fiabilité du stockage sur une longue durée constitue un enjeu primordial. Cette solution doit démontrer qu'elle est un **moyen efficace de lutte contre le changement climatique** (temps de rétention du CO₂ suffisant) et qu'elle ne cause **aucun dommage à l'environnement local**. Seuls les sites présentant toutes les garanties relatives à la sécurité seront choisis. Pour ce faire, il faut disposer d'outils fiables de modélisation du devenir du CO₂ stocké, et de techniques de gestion et de surveillance suffisamment sensibles permettant de détecter toute remontée éventuelle de CO₂ afin de mettre en place les mesures correctives.

IV.1.Introduction :

Le gaz naturel venant de Hassi R'mel représente une teneur en CO₂ de l'ordre de 0.21%, il est transporté jusqu'au GL1Z où il doit subir différentes transformations de purification avant d'être liquéfié. Les teneurs de CO₂ dans le gaz naturel alimentant le Complexe GL1Z varient entre 0.21 et 0.35%. Il y a des différentes techniques d'élimination du CO₂ [15], les plus utilisées sont :

- Elimination par absorption sur solvant chimique tel que : MEA, DEA, TEA, MDEA, carbonate de potassium active.
- Elimination par solvants physiques tel que : l'éther diméthylique glycol, le sulfolane, le méthyle, pyrrolidone, méthanol, carbonate de propylène.
- Et Autres procédés comme : l'élimination par un lit à matière solide, l'élimination par distillation, séparation par membrane.

Le Complexe utilise le procédé de l'élimination par absorption sur solvant chimique (voir figure IV.1.) La MEA et la DEA seraient toutes les deux adaptées au système de décarbonation du GL1Z. Entre ces deux solvants la MEA demande un débit de circulation moins élevé, pour cette raison elle a été choisie comme solvant pour le Complexe GL1Z.

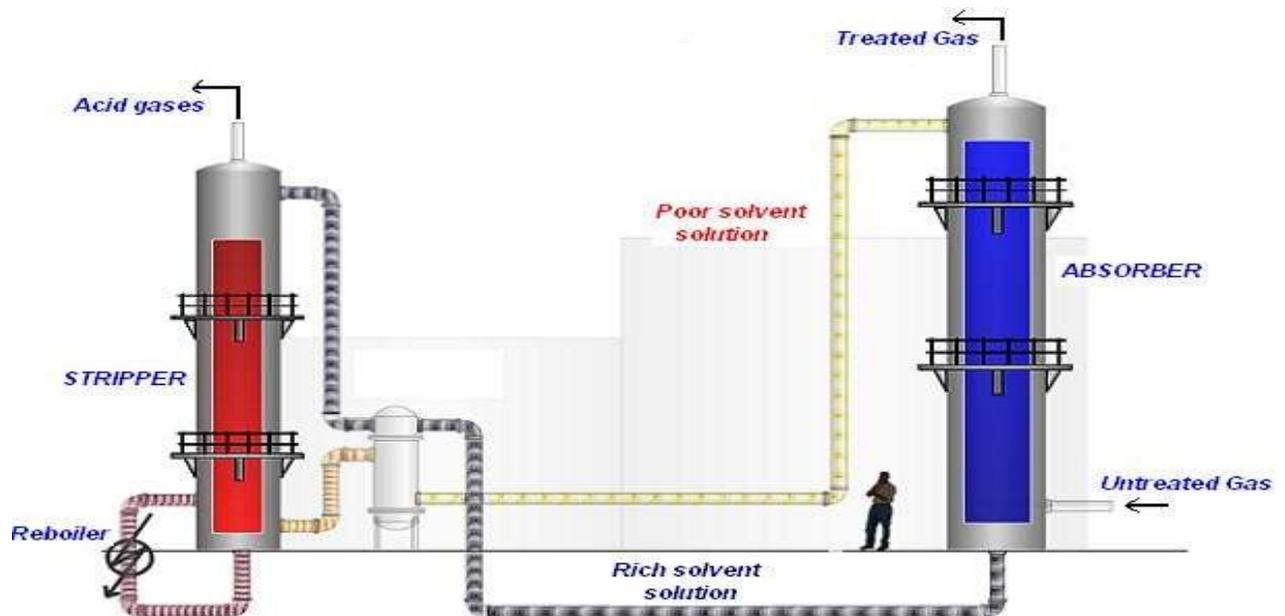


Figure. IV.1 : schéma du procédé de l'élimination par absorption sur solvant chimique

IV.2 Description générale de la section de décarbonation :

IV.2.1.Equipements :

La section de décarbonation se compose de :

- La colonne d'absorption, appelée absorbeur F-502.
- La colonne de régénération F-501.
- Système de lavage incorporé dans la partie supérieure de l'absorbeur.
- Ballon de détente de MEA G-507.
- Epurateur de MEA E-505.
- Echangeur en série de solution de MEA E-503 A et B.
- Filtre à charbon P-501.
- Filtre à cartouche P-502.
- Condenseur de tête E-501.
- Rebouilleur de MEA E-502.
- Ballon de séparateur gaz / acide G-502.
- Pompe de lavage J-510/511.

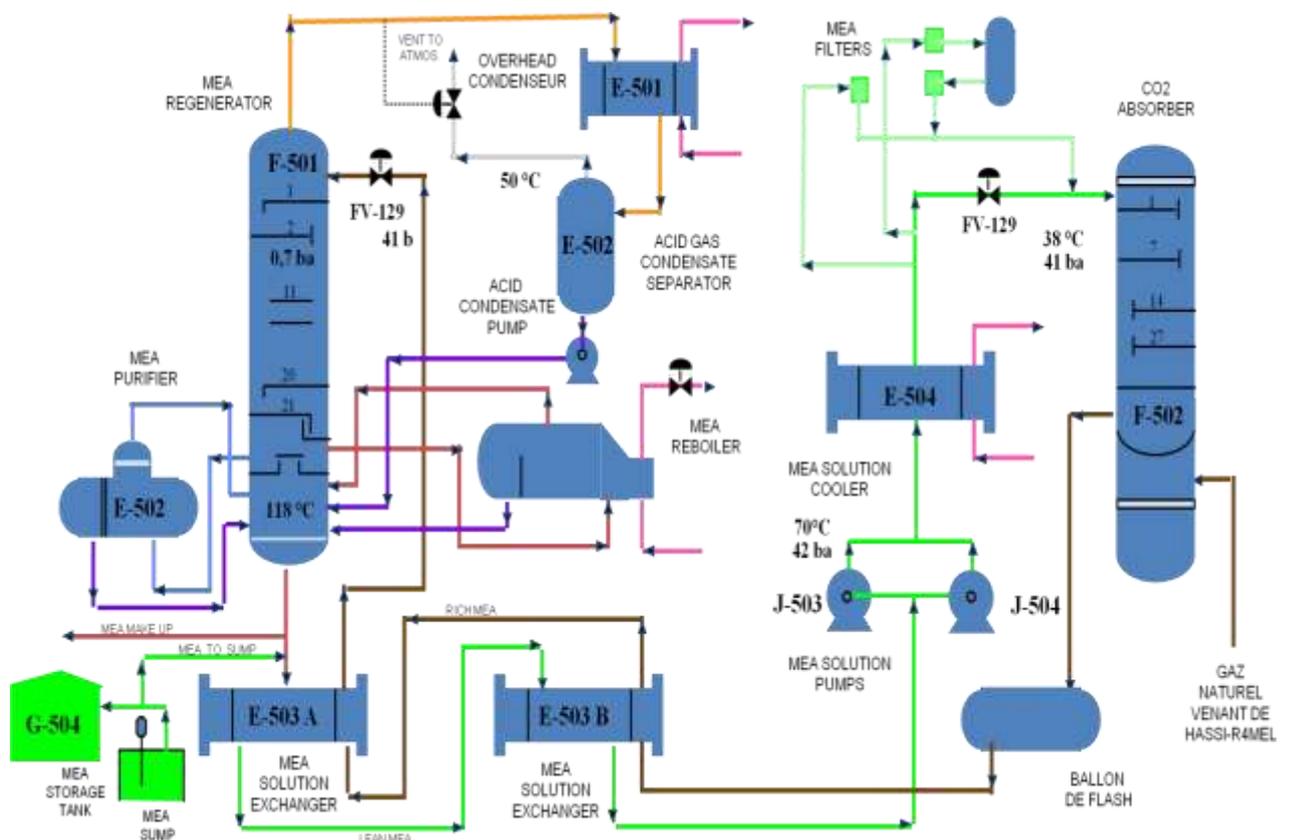
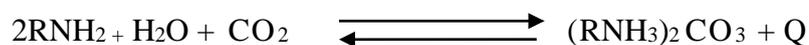


Figure IV.2 : Description générale de la section de décarbonation

IV.2.2.Fonctionnement de la section de décarbonatation :

Le gaz carbonique est extrait du gaz naturel par lavage chimique de celui-ci à contre-courant dans une colonne par une solution aqueuse à 15% de monoéthanolamine (C₂H₅ON-H₂). Cette élimination s'effectue selon la réaction réversible suivante :



A une température ambiante et une pression de 40 bars, la solution de la MEA et le CO₂ forment un mélange correspondant au second membre de la réaction. Tandis qu'à chaud et sous une basse pression au premier membre de réaction.

Une solution aqueuse de MEA agit comme un agent d'absorption dans le système de décarbonatation, pour la concentration du gaz carbonique dans le gaz est inférieur ou égale à 90 ppm.

IV.2.3.Principe de fonctionnement :

Le gaz naturel passe d'abord dans la section d'épuration située en bas de la colonne d'absorption afin d'éliminer les hydrocarbures comme les huiles lourdes qui sont dirigées vers le système de rejet des hydrocarbures liquides (installations auxiliaires) pour entrer par le bas de la colonne sous une pression de 41,7 bars et une température de 38 °C.

Dans la colonne à 27 plateaux, le gaz naturel circule vers le haut à contre-courant avec la solution de MEA pour être débarrassé du CO₂, puis dirigé vers la section de déshydratation. La solution de MEA pénètre en haut de l'absorbeur pauvre en CO₂ au fur à mesure qu'elle descend pour quitter la colonne sous une forme de MEA riche

IV.2.4.Régénération de la solution de MEA :

La solution de MEA riche, après être passée dans le ballon séparateur des hydrocarbures, est tout d'abord chauffée à 102 °C par un échange thermique avec la solution de MEA pauvre régénérée, et en suite introduite en tête de la tour de régénération fonctionnant à 110 °C et à 1 bar. La solution de MEA riche en CO₂ descend dans la colonne pour y être épurée par les gaz ascendants provenant de l'évaporation des produits de fond.

La solution de MEA au fond de la colonne s'appauvrit en CO₂ et renvoyé à l'absorbeur, après avoir réchauffé la solution de MEA riche et être refroidie à 38 °C.

Les gaz incondensables essentiellement le CO₂ sont évacués à l'atmosphère.

IV.2.5. Propriétés de MEA :

IV.2.5.1. Propriétés physiques :

La monoéthanolamine est un liquide incolore (qui se colore à la longue en jaune et brun sous l'action de l'air), de faible odeur ammoniacale. Elle est soluble dans l'eau et dans nombreux solvants organiques.

Etat physique	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	D'amine
Masse molaire	61,08 g/mol
Densité	1.015 – 1,020 g/cm ³
Tension de vapeur	0,5 mbar à 20°C 7.86 mbar à 40°C.
Point de fusion	10.5°C
Point d'ébullition	170.5°C sous 1bar
Point d'éclair	93°C en couple ouverte
Limite inférieure d'explosion	2.8% (volume)
Limite supérieure d'explosion	16.84% (volume)
Température d'auto-inflammation	385°C (DIN 51 794)
Viscosité	19 m Pa.s (à 25°C)

Tableau. IV-1 : Propriétés physiques de la MEA.

IV.2.5.2. Propriétés chimiques :

Formule chimique : $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

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

La MEA s'oxyde lentement sous l'action de l'air en se colorant en jaune ou en brun. Elle présente les réactions caractéristiques des amines et des alcools et peut réagir vivement avec les produits oxydants. Avec les acides, il se produit un échauffement.

Certains métaux sont attaqués par la MEA, notamment les suivants : cuivre et ses alliages, fer, aluminium, alliages légers.

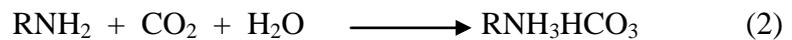
IV.2.5.3.Mécanisme de la réaction :

La réaction est exothermique, elle est effectuée à basse température permettant de maintenir un transfert de masse raisonnable et une bonne vitesse de réaction. Elle a lieu selon le processus suivant :

Formation sels de Carbonate : (réaction rapide)



Formation de Biocarbonate : (réaction lente)



La réaction (1) qui est directe et rapide prédomine sur la réaction (2)

IV.2.6.Les modifications réalisées au niveau de cette section pendant la rénovation :

- Le système de lavage a été conçu à fin d'éviter l'entraînement de la solution MEA avec le gaz vers les sécheurs, un circuit fermé d'eau déminéralisée est utilisé pour le lavage.
- Afin de remédier au problème de détente de 40 Bar à 0,7 Bar qui était réalisé par la vanne (LV121) est la cause de l'érosion du siège de la vanne, le ballon de détente (G507) a été installé entre l'absorbeur et le régénérateur. Une première détente de 40 Bar à 8 Bar se fera dans le ballon ensuite une deuxième détente jusqu'à 0,7 Bar se fera à l'entrée du régénérateur par la (LV218), ceci afin éviter le problème d'érosion sur la (LV121) et l'endommagement de la plaque séparatrice du régénérateur de la MEA.

V.1 Causes principaux:

Actuellement le complexe GL1Z est entrain d'enregistrer des préoccupations au niveau des deux colonnes d'absorption et de régénération de la section décarbonatation.

Ces préoccupations se résument par :

- Un taux CO₂ élevé à la sortie de la colonne d'absorption.
- Une mauvaise régénération de la MEA au niveau de la colonne de régénération.
- Détachement des clapets et détérioration des plateaux des deux colonnes.

Ces constatations peuvent provoquer des problèmes considérable dans la section de décarbonatation [15] tel que :

- La corrosion.
- Le moussage.
- La dégradation de la MEA.

V.1.1 La corrosion:

La corrosion est le problème le plus grave dans les unités de décarbonatation et ce sujet a reçu un maximum d'attention.

Ce problème peut entrainer des arrêts non programmés, un manque de production, une réduction de durée de vie des équipements.

Différents facteurs peuvent contribuer à la corrosion dans les unités de décarbonatation aux amines [20]. Parmi eux:

- Le type d'amine.
- Le taux de charge élevé.
- La nature des contaminants.
- La charge de la solution.
- Les matières solides entrainées avec le GN.
- Les pressions et les températures qui règnent dans les différentes parties du système.
- La vitesse de passage de la solution dans les équipements et les tuyauteries.

Le CO₂ libre cause une importante corrosion particulièrement à haute température et en présence d'eau.

Le fer métallique dont est composé essentiellement l'acier au carbone utilisé pour la fabrication des équipements, réagit avec l'acide carbonique en formant un bicarbonate soluble.

Un chauffage supplémentaire de la solution de MEA peut libérer le CO₂ et précipiter le fer en carbonate de fer insoluble.

L'utilisation de la solution de MEA à forte concentration, provoque l'augmentation de la température dans la boucle d'absorption.

V.1.2 Le moussage:

Le moussage est capable de réduire la capacité de l'unité, d'augmenter les pertes de MEA, d'empêcher une régénération adéquate et d'affecter l'efficacité du traitement de gaz. Lorsqu'il développe une couche stable de mousse, la solution d'amine est entraînée jusqu'à la tête de la colonne d'absorption. Ceci affecte l'efficacité de l'élimination de gaz acide. En outre le moussage diminue l'efficacité de transfert de masse sur les plateaux en raison d'un mauvais contact Gaz-Liquide [24].

Le moussage est toujours accompagné d'une augmentation de la chute de pression dans la colonne. Un indicateur enregistreur de pression différentielle est très utile pour le contrôle des problèmes dus au moussage.

Les facteurs qui peuvent provoquer le moussage sont :

- Une variation brusque du débit de gaz d'alimentation.
- Débit de MEA important vers l'absorbeur.
- Une température élevée de la solution de MEA.
- Matière solide en suspension finement divisée.
- Concentration élevée de la MEA.
- Hydrocarbures dissous.
- Produits de dégradation de l'amine (tel que COS).
- Agents anticorrosifs ajoutés sur place.

Les produits antimousses solubles dans l'eau sont souvent plus efficaces s'ils sont dilués avant d'être introduits dans le système.

L'emploi des produits antimousses ne résout pas le problème fondamentale, il ne constitue qu'une manière provisoire de contrôler le problème jusqu'à la détermination et l'évaluation de la cause du moussage.

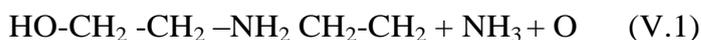
Pour éviter les problèmes de moussage il faut bien surveiller la solution d'amine, un bon fonctionnement du régénérateur et une bonne filtration de la solution est absolument indispensable.

V.1.3 La dégradation de la MEA:

Les impuretés présentes dans le gaz à traiter, peuvent entraîner la formation irréversible de produits de dégradation. La plupart des alcanolamines réagissent avec le CO₂ pour former des produits de dégradation, il s'agit d'un processus parfois irréversible. Ces dégradations provoquent une baisse de capacité du solvant, un accroissement de sa viscosité, et la tendance au moussage. La stabilité chimique des amines augmente avec le degré de substitution de l'azote. Les amines primaires (MEA) sont les plus exposées à la dégradation d'amines par oxydation directe en acide organique (acide formique, acétique, oxalique). Les causes les plus importantes de dégradation de MEA sont les suivantes :

V.1.3.1 Dégradation Thermique:

C'est la destruction d'ordre chimique de la substance MEA sous l'effet de la chaleur, la MEA se décompose selon la réaction suivante :



La vitesse de la réaction de décomposition est assez sensible à partir de 130°C, au-delà de 180°C, la décomposition est instantanée.

Les produits de dégradation, en particulier l'oxyde d'éthylène, sont extrêmement réactifs. L'oxyde d'éthylène peut se polymériser et réagir avec la MEA et l'antimousse utilisé.

Les produits de ces réactions, qu'ils soient liquides ou solides, désactivent la solution de MEA, et favorisent l'effet corrosif et le moussage de la solution d'amine.

V.1.3.2 Dégradation par formation des produits non régénérables:

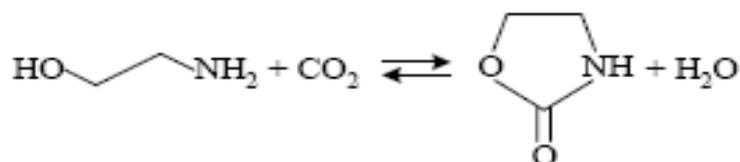
En présence de la chaleur le CO₂ forme l'acide carbonique avec la MEA, cet acide perd une mole d'eau, on aura la formation d'un composé cyclique instable appelé «oxazolidone-2». Ce composé réagit avec d'autres molécules monoéthanolamine pour former d'autres composés cycliques.

On utilise diverses techniques commercialement développées pour la régénération complète des amines. La distillation sous haute pression ou à pression atmosphérique est employée dans le cas des amines primaires (MEA).

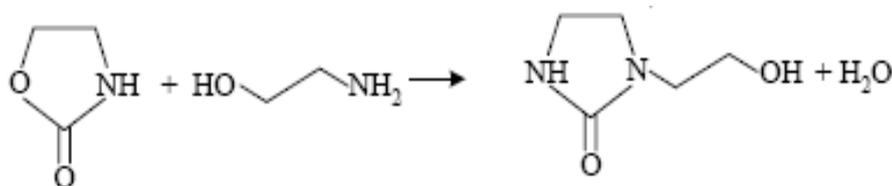
V.1.3.2.1 Réaction avec le CO₂:

En plus de la réaction avec le CO₂ où elle forme des produits régénérables, la MEA réagit aussi avec le CO₂ de façon irréversible.

Les réactions sont très lentes et très complexes. Elles s'effectuent de la façon suivante :

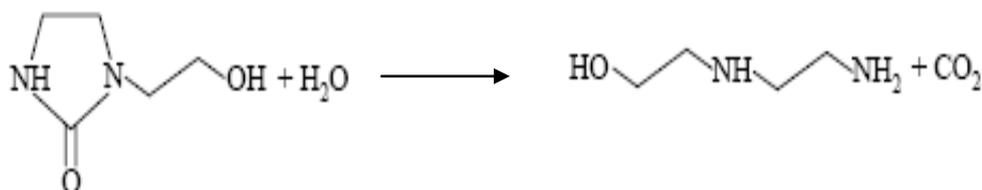


Oxazolidine-2



1-(2-Hydroxyéthyl)

Renidazolidine 2

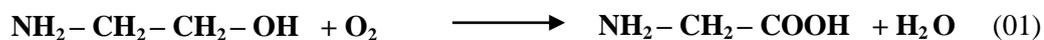


N-(2-Hydroxyethyl d'éthylène)

Diamine

V.1.3.2.2 Réaction en contact de l'air (L'oxygène):

La MEA s'oxyde rapidement au contact de l'air pour donner des produits organiques corrosifs et pouvant également initier le moussage :



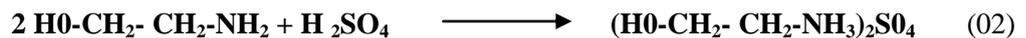
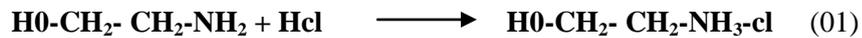
L'amine acide formée peut également se polymériser et donner :



Ce problème a été observé au niveau du ballon de préparation d'amine ou celui-ci est exposé à l'air lors de l'appoint de MEA.

V.1.3.2.3. Réaction avec les acides forts:

La MEA étant considérée comme une base (faible) réagit avec les acides H₂CO₃ et H₂S pour former des sels qui sont stables à des basses températures, mais qui se décomposent lorsqu'on les chauffe, par contre avec les acides minéraux forts ; la MEA des sels stables et très hydrosolubles.



Ce phénomène peut exister en particulier si l'eau de préparation de la solution de la MEA n'est pas bien préparée (présence de Cl⁻ et SO₄⁻⁻).

V.1.3.2.4. Dégradation par formation de thiosulfate:

Le thiosulfate de MEA est formé lorsque la solution est en contact avec le sulfure d'hydrogène, il s'agit d'un produit thermiquement stable, qui ne peut être régénéré et qui se concentre dans la solution. Le thiosulfate cause une désactivation de l'amine, augmente la viscosité de la solution et favorise le moussage.

V.2. Différents promoteurs de moussage :

Le moussage peut réduire le débit des installations, augmenter les pertes de MEA, empêcher une régénération adéquate et affecter de manière contraire l'efficacité de traitement. Le moussage réduit également l'efficacité de transfert de masse sur les plateaux à cause du mauvais contact entre le gaz et le liquide.

Le moussage est toujours accompagné d'une élévation de la perte de charge dans la colonne.

L'expérience a montré que le problème a pour origine la présence:

- Des hydrocarbures liquides dans le gaz.
- Les produits de dégradation de la MEA.
- Des solides en suspensions finement divisés.
- Des inhibiteurs de corrosion.
- D'excès d'agent anti-mousse.
- Non efficacité des plateaux.
- Fines particules de charbon actif.
- De l'eau d'appoint ayant une teneur élevée en matières minérales.
- Variation brusque de débit de charge ou de MEA.
- Des turbulences excessives et une grande vitesse de contact liquide/gaz.
- Des huiles et des graisses.
- Mauvais lavage en tête de la colonne d'absorption

Le moussage se manifeste par les phénomènes suivants :

- ✓ Une chute de pression à travers les plateaux de l'absorbeur.
- ✓ Une augmentation du niveau de liquide dans le ballon séparateur du sécheur d'alimentation.
- ✓ Une chute de pression dans le régénérateur.

V.3. EFFETS DE L'ENTRAÎNEMENT DE MEA :

La majorité des problèmes dans la section traitement de gaz est causée par l'entraînement successif de la MEA et se répercutera par une mauvaise marche de l'unité.

Les conséquences sont très graves et peuvent aller jusqu'à l'arrêt total de l'unité.

V.3.1. Corrosion des équipements en aval de la colonne de décarbonatation :

- Certains métaux sont attaqués par la MEA, notamment les suivants : cuivre et ses alliages (laiton, bronze), fer, aluminium, zinc, magnésium et alliages légers.

V.3.2. Diminution de la capacité de l'unité :

En cas d'entraînement, et pour que l'unité reste en marche, on doit réduire le débit du GN et celui de la MEA et trouver si possible un débit optimal pour lequel le lavage devient effectif sans entraînements excessifs.

La diminution des débits réduit le brassage liquide-vapeur, ce qui permet de désengorger la colonne.

V.3.3. Dysfonctionnement des sécheurs :

L'amine entraînée peut aller jusqu'aux sécheurs de la section déshydratation, où la MEA sera adsorbée par les tamis moléculaires.

Au cours de régénération, l'amine sera évacuée par élévation de la température du lit (280°C). Les pores du tamis moléculaire seront définitivement obstrués par le dépôt de coke résultant de la décomposition thermique de la MEA.

Cela se répercutera par une consommation excessive de MEA, une durée de vie des tamis moléculaires plus réduite et une mauvaise déshydratation du gaz naturel.

V.3.4. Bouchage au niveau des échangeurs cryogéniques :

La MEA peut pénétrer jusqu'à la section liquéfaction et forme des dépôts solides à des basses températures et peut corroder les échangeurs dont le matériau de base est un alliage d'aluminium, ce qui nécessite l'arrêt immédiat de l'unité.

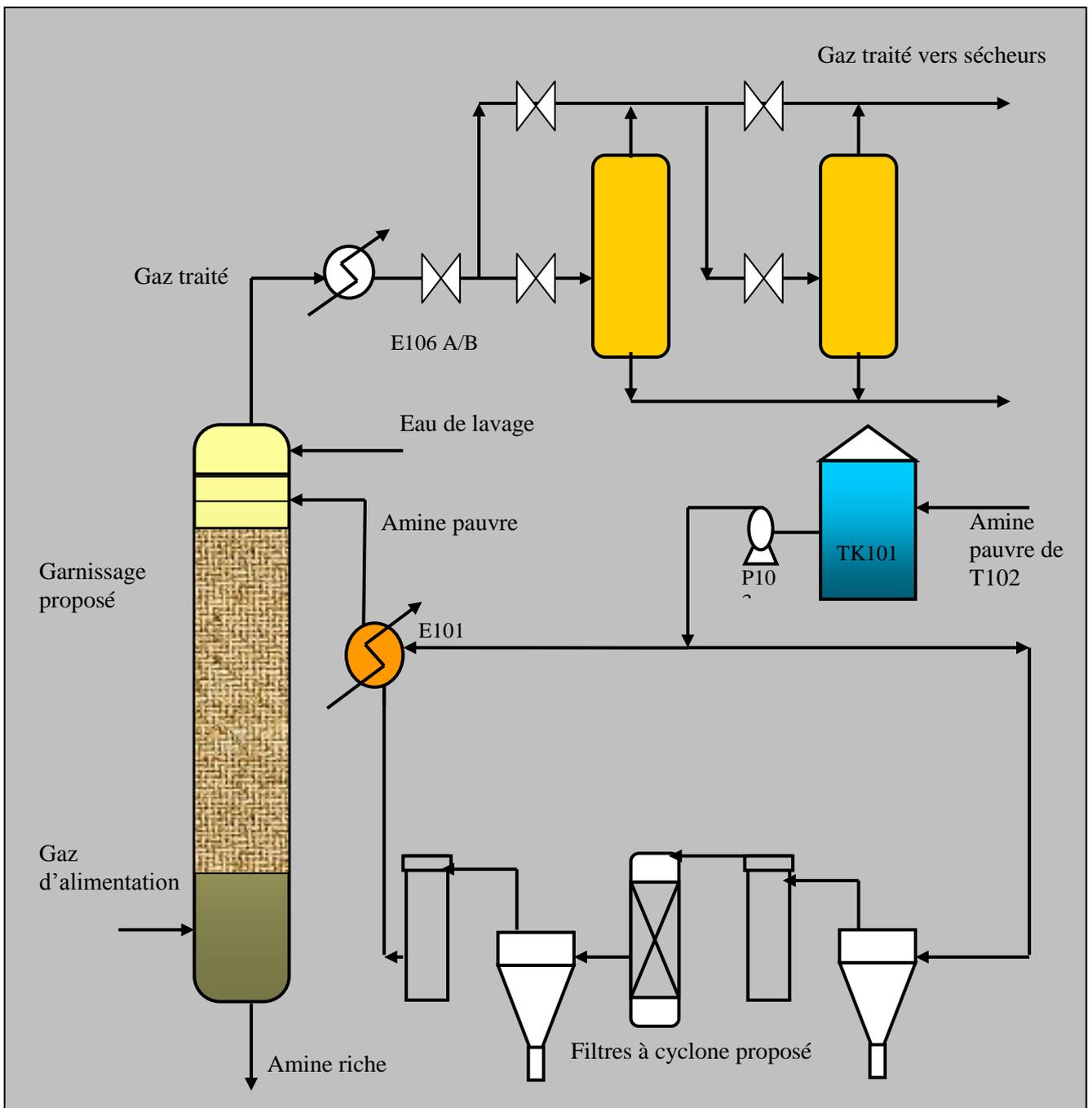
V.3.5. Pertes économique:

- Consommation excessive de la MEA.
- Diminution de la production.
- L'arrêt de l'unité.
- Intervention de la maintenance ; Plusieurs interventions ont été effectuées :
 - 1- Fissuration des tubes des réfrigérants du gaz d'alimentation (E106).
 - 2- Changement des tamis moléculaires de la section déshydratation suite à des Contaminations par la MEA.
 - 3- Changement de plusieurs noyaux des échangeurs cryogéniques, suite à des fissurations et des bouchages partiels ou totaux.

V.4. Proposition :

Pour assurer la suppression des entraînements d'amine en tête de colonnes de décarbonatation nous proposons :

- le remplacement des plateaux de la colonne par un garnissage structuré.
- L'ajout d'un ballon séparateur Gaz/ Liquide en aval de celui existant.
- L'amélioration du système de filtration (installation d'hydrocyclones avant les filtres à cartouches).



V.4.1.Substitution des plateaux de la colonne de décarbonatation par du garnissage :

V.4.1.1. Objectif:

La substitution des plateaux existants par garnissage est dans le but de la diminution notable des pertes de charge à travers la colonne, ce qui permet de réduire le phénomène de moussage constaté actuellement ainsi que la quantité du gaz carbonique à moins de 100 ppm.

Ces colonnes comprenaient initialement 34 plateaux. Les trois premiers plateaux de lavage à eau sont des plateaux à calottes et les autres sont à clapets.

Plusieurs modifications ont été effectuées sur ses colonnes pour minimiser l'entraînement d'amines dont la dernière configuration est :

- Pour l'unité 5 : les onze (11) premiers plateaux ont été supprimés et la conduite d'alimentation de MEA a été prolongée à l'intérieur de la colonne jusqu'au plateau n°12.

- Pour l'unité 6 : les neufs (9) premiers plateaux ont été supprimés et la conduite d'alimentation de MEA a été prolongée à l'intérieure de la colonne jusqu'au plateau n°10.

Pour les deux unités, un système de lavage en tête de chaque colonne de décarbonatation a été conçu pour diluer les gouttelettes de MEA contenues dans le gaz traité et les empêcher d'être entraînées hors de la colonne en arrêt.

Les colonnes comptent maintenant:

23 plateaux à clapets à une passe dans la colonne de l'unité 5 sans système de lavage.

25 plateaux à clapets à une passe dans la colonne de l'unité 6 sans système de lavage.

V.4.1.2. simulation de la colonne de décarbonatation pour le cas design :

Cette colonne est destinée à éliminer la faible quantité de gaz carbonique présente dans le gaz d'alimentation (0,21%).

On parvient à réduire cette quantité à moins de 100 ppm par lavage du gaz d'alimentation avec une solution aqueuse de monoéthanolamine (MEA) de 15% en masse.

Le gaz d'alimentation est réchauffé à 38°C dans le réchauffeur de gaz d'alimentation pour éviter la formation d'hydrate avant d'être introduit dans la tour de contact d'amine.

La tour de décarbonatation comprend 34 plateaux dont les 3 premiers (à cloche) sont destinés pour le lavage à l'eau déminéralisé et les autres (31 plateau à clapets) pour l'absorption du CO₂ par la solution d'amine pauvre qui entre dans la tour de contact au-dessus du 4^{ème} plateau à une température d'environ 46°C.

Tableau(V.1): simulation de la colonne de décarbonatation pour le cas design

	Eau de lavage	Amine pauvre	Gaz d'alimentation	Gaz traite	Amine riche
Vapeur	0,00	0,00	1,00	1,00	0,00
Température (°C)	38,00	46,00	38,00	38,00	49,00
Pression (kPa)	4250,00	4250,00	4280,00	4210,00	4240
Débit molaire (kg mole/h)	15,93	2111,60	12471,68	12496,61
Débit massique (kg/h)	287	42851,00	238903	238185,00	43866
Nombre de plateaux	03 plateaux à cloche pour lavage à l'eau + 31 plateaux à clapets pour l'absorption				
Diamètre de la colonne (m)	2,6				
Delta P (kPa)	30				

V.4.1.2.1. Paramètres du design :

Tableau(V.2): Les compositions en fraction molaire

Composition	Eau de lavage	Amine pauvre	Gaz d'alimentation	Gaz traite	Amine riche
CH ₄	0,000000	0,000000	0,830000	0,831700	0,000667
C ₂ H ₆	0,000000	0,000000	0,071000	0,071100	0,000055
C ₃ H ₈	0,000000	0,000000	0,022500	0,022600	0,000012
i C ₄ H ₁₀	0,000000	0,000000	0,004000	0,004000	0,000000
n C ₄ H ₁₀	0,000000	0,000000	0,006000	0,006000	0,000000
i C ₅ H ₁₂	0,000000	0,000000	0,001200	0,001200	0,000000
n C ₅ H ₁₂	0,000000	0,000000	0,001500	0,001500	0,000000
C ₆ H ₁₄	0,000000	0,000000	0,001000	0,001000	0,000000
C ₇ H ₁₆	0,000000	0,000000	0,000566	0,000600	0,000000
C ₈ H ₁₈	0,000000	0,000000	0,000200	0,000200	0,000000
N ₂	0,000000	0,000000	0,059900	0,058100	0,000025
CO ₂	0,000000	0,005072	0,002104	0,000100	0,017385
H ₂ O	1,000000	0,945095	0,000034	0,001564	0,932329
MEA	0,000000	0,049471	0,000000	0,000000	0,049527
Somme	1	1	1	1	1

V.4.1.2.2. Présentation du simulateur HYSYS :

HYSYS est le logiciel de simulation le plus flexible et le plus utilisé dans l'industrie. Il a l'avantage d'être convivial et facile à utiliser une fois que les éléments de base sont compris.

HYSYS a été développé pour l'industrie du pétrole, bien qu'il soit utilisé pour d'autres types de procédés chimiques. Les simulations sont accomplies en utilisant les outils des menus. En plus, il dispose d'une interface graphique pour la construction des diagrammes du procédé (PDF – Process Flow Diagrams). On présente ici les étapes nécessaires pour une simulation.

HYSYS est un simulateur conçu pour servir beaucoup de processus industriels particulièrement le pétrole et le gaz.

Amines Property Package est une option spéciale disponible sur HYSYS. Il y a beaucoup de processus de traitement disponibles. Cependant, aucun n'est idéal pour toutes les applications.

Le choix initial d'un processus particulier peut être basé sur des paramètres d'alimentation tels que la composition, la pression, la température et la nature des impuretés, aussi bien que des caractéristiques de produit. Le choix final est basé sur des sciences économiques de processus, la fiabilité, la polyvalence et des contraintes environnementales.

Les procédés d'enlèvement des gaz acides en utilisant l'absorption et les solvants chimiques sont connus, en particulier ceux qui emploient les solutés des alkanolamines.

L'Amines Property Package est une propriété spéciale conçue pour faciliter la modélisation des unités traitant les alkanolamines dans lesquelles le H_2S et le CO_2 sont éliminés des gaz et du pétrole. Cette propriété contient des données pour modéliser les processus d'absorption/désorption où des solutions aqueuses d'amines tels que la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA), le méthyldiéthanolamine (MDEA), la tri-éthanolamine (THÉ), le 2,2'-hydroxy-aminoethylether (DGA), ou le diisopropanolamine (DIPA) et les solutions aqueuses des mélanges d'amines tels que MEA/MDEA ou DEA/MDEA sont employés.

V.4.1.2.3. Résultat du logiciel HYSYS dans le cas design:**Tableau(V.3):** les paramètres du design (d'alimentation)

	Eau de lavage	Amine pauvre	Gaz d'alimentation	Gaz traite	Amine riche
Vapeur	0,00	0,00	1,00	1,00	0,00
Température (°C)	38,00	46,00	38,00	42,34	37,32
Pression (kPa)	4250,00	4250,00	4240,00	4208,00	4240
Débit molaire (kg mole/h)	15,93	2111,60	12471,68	12474,57	2124,64
Débit massique (kg/h)	287	42851,00	238903	238273,41	43767,59
Enthalpie molaire (kJ/kg mole)	-33131,15	-29874,73	14523,86	14703,07	31017,19
Flux de chaleur (kJ/h)	-527814,96	-63083336,39	181136927,7	183414472,36	65900330,28
Nombre de plateaux	03 plateaux à cloche pour lavage à l'eau + 31 plateaux à clapets pour l'absorption				
Diamètre de la colonne (m)	2,6				
Delta P (kPa)	32				

Tableau(V.4): les résultats de simulation.

Les compositions en fraction molaire sont :

Composition	Eau de lavage	Amine pauvre	Gaz d'alimentation	Gaz traite	Amine riche
CH4	0,000000	0,000000	0,830000	0,829691	0,000667
C2H6	0,000000	0,000000	0,071000	0,070974	0,000055
C3H8	0,000000	0,000000	0,022500	0,022493	0,000012
i C4H10	0,000000	0,000000	0,004000	0,003999	0,000000
n C4H10	0,000000	0,000000	0,006000	0,005999	0,000000
i C5H12	0,000000	0,000000	0,001200	0,001199	0,000000
n C5H12	0,000000	0,000000	0,001500	0,001499	0,000000
C6H14	0,000000	0,000000	0,001000	0,001000	0,000000
C7H16	0,000000	0,000000	0,000566	0,000566	0,000000
C8H18	0,000000	0,000000	0,000200	0,000200	0,000000
N2	0,000000	0,000000	0,059900	0,059882	0,000025
CO2	0,000000	0,005072	0,002104	0,000001	0,017385
H2O	1,000000	0,945095	0,000034	0,002497	0,932329
MEA	0,000000	0,049471	0,000000	0,000000	0,049527
Somme	1	1	1	1	1

V.4.1.2.4. Interprétation des résultats :**Tableau(V.5):** les principaux paramètres du design et ceux calculés par le logiciel HYSYS

	Cas du design	Cas simulé
Diamètre de la colonne (m)	2.6	2.591
Pertes de charge (kPa)	30	32
fraction molaire du CO ₂ (ppm)	<100	1
Max flooding (%)	82.5

On voit bien que les valeurs du cas design et celles du cas simulé sont proches.

Conclusion :

Le but de notre étude est d'analyser et trouver les sources du problème de l'entraînement de la MEA en tête de la colonne de décarbonatation dans le complexe GL1/Z. L'analyse et les expériences nous ont permis de conclure que :

- Le moussage est capable de réduire la capacité de l'unité, d'augmenter les pertes de MEA, d'empêcher une régénération adéquate et d'affecter l'efficacité du traitement de gaz.
- La corrosion est le problème le plus grave dans les unités de décarbonatation et ce sujet a reçu un maximum d'attention.
- Les impuretés présentes dans le gaz à traiter, peuvent entraîner la formation irréversible de produits de dégradation.

Par ailleurs, pour assurer la suppression des entrainements de MEA, nous proposons:

- le remplacement des plateaux de la colonne par un garnissage structuré.
- L'ajout d'un ballon séparateur Gaz/ Liquide en aval de celui existant.
- L'amélioration du système de filtration (installation d'hydrocyclones avant les filtres à cartouches).

Liste des abréviations

GL/Z	Complexe d'ARZEW de liquéfaction du gaz naturel.
CPF	Central processing facility
GNL	Gaz naturel liquéfié
GPL	Gaz pétrol
PFD	Process Flow Digrams
CSC	Centre de separation et de compression
GPSA	Gas Processors Suppliers Association
CS₂	Disulfure de carbone
H₂CO₃	L'acide carbonique
H₂O	L'eau
N₂	Azote
MEA	Monoéthanolamine
DEA	Diethanolamine
MDEA	Methyldiethanolamine
DIPA	Diisopropanolamine
TEA	Triéthanolamine
TEG	Triethylene glycol
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
PCI	Pouvoir calorifique inferieur
P	Pression; (bar)
T	Température; (°C)
MB	Moyen Pression
BP	Basse Pression
FEED	Gaz Naturel riche en CO ₂

Liste des figures

Figure (I.1) : Organisation du complexe	03
Figure (I.2) : Schéma général du procédé de liquéfaction du GN	05
Figure (I.3) : Représente la section de décarbonatation	07
Figure (I.4) : Représente la section de déshydratation.....	08
Figure (II.1): Les différents types de source géologique du gaz naturel	17
Figure (II.2): Présentation de la chimie du méthane dans l'industrie pétrochimique.....	22
Figure (II.3): Evolution du prix du gaz naturel aux USA sur le marché spot	25
Figure (III.1): Le dioxyde de carbone	25
Figure (III.2): Mécanisme de l'effet de Serre	31
Figure (III.3): Principes de captage	33
Figure (IV.1): Schéma du procédé de l'élimination par absorption sur solvant chimique.....	36
Figure (IV.2): Description générale de la section de décarbonatation.....	37

Liste des tableaux.

Tableau (I.1): Composition moyenne du gaz naturel.....	06
Tableau (I.2): Composition chimique du Multi-Composants réfrigérants (MCR).....	10
Tableau (I.2): Composition chimique du GNL.....	11
Tableau (II.1): les différents composants du gaz naturel.....	14
Tableau (II.2): Les propriétés physiques du gaz naturel.....	15
Tableau (II.3): la Production et consommation de gaz naturel.....	23
Tableau(II.4): la Production de gaz dans le monde.....	24
Tableau(III.1): Les propriétés physique et thermodynamique de CO ₂	27
Tableau(IV.1): Propriétés physiques de la MEA.....	39
Tableau(V.1): Les compositions en fraction molaire	50
Tableau(V.2): Les compositions en fraction molaire	50
Tableau(V.3): les paramètres du design (d'alimentation).....	52
Tableau(V.4): les résultats de simulation.....	52
Tableau(V.5): les principaux paramètres du design et ceux calculés par le logiciel HYSYS.....	53

Bibliographie

- [1] MW. Pull Man Kellogg Company, « Manuel Opérateur » Volume II (process), USA, (1994).
- [2] PIERRE WHUITIER. Raffinage et génie chimique. Edition de l'institut français du pétrole. ISBN 2-7108-0198-1.
- [3] PIERRE LEPRINCE. Le raffinage du pétrole 3 PROCEDES DE TRANSFORMATION, Institut français du pétrole, Edition technip Paris1998. ISBN 2- 7108- 0730-0.
- [4] Gas purification. Arthur Kohl, Richard Nielsen. Edition Gulf publishing Company Houston, Texas1997, ISBN 0-88415-220-0.
- [5] A.ROJET. Le gaz naturel production traitement et transport. Edition TECHNIP «PARIS » -1997, page 253-299.
- [6] Revue trimestriel de Sonagraphe. Revue .Décembre 2007.
- [7] COPIGNEAUX. Distillation, Absorption colonnes garnies, TECHNIQUESDE L'INGENIEUR, traité génie des procédés.
- [8] S. BUCH, L'organe d'operating conjoint relatif au développement d'Ohanet, Algérie SONATRACH-BHP BILLITON : 11/03/2009, page 124-137.
- [9] COPIGNEAUX. Distillation. Absorption colonnes garnies, Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédés.
- [10] Absorption avec réaction chimique. Techniques de l'ingénieur.
- [11] INERIS DRA- PREV. Décembre 2004, 46059/tox_proc_colonnes à garnissage.doc.
- [12] GUERRICHA MA, KHELLOU S. Récupération de CO2 rejeté vers l'atmosphère au niveau de la section décarbonatation d'une unité de traitement de gaz naturel: UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA 2012/2013.
- [13] Complex of liquefied gas in an offshore environment
- [14] Methodology of Systems-Method Dysfunction Organized and Systemic of Risk analysis
- [15] A. Khohl, R. Nielson, Gas Purification, *Gulf Publishing Co.*, 5th edition, 1985

خلاصة القول:

يخضع قسم تمييع الهيدروكربونات لمشاكل صيانة لبعض المعدات الإستراتيجية. وحدة التميع GL1Z مدعومة بمشكلة تحلل في قسم إزالة الكربون.

يتكون هذا القسم من التخلص من ثاني أكسيد الكربون الذي يسبب الكثير من الإزعاج وخاصة انسداد المعدات. يستخدم قسم إزالة الكربون GL1Z MEA (أحادي إيثانول أمين) كمتص لثاني أكسيد الكربون. أظهرت حلول حول MEA وثنائي أكسيد الكربون والمياه ، عند ملامستها لبعض المواد ، مثل الفولاذ ، عدم التوافق في كثير من الحالات. يمكن أن يكون أصل هذه التآكل مختلفاً.

الهدف من هذا العمل هو تحديد تأثير الانجراف في MEA على رأس عمود إزالة الكربون واقتراح حلول لضمان قمع هذه الظاهرة.

الكلمات المفتاحية: (مونو إيثانولامين) ، التسييل ، الامتصاص MEA، إزالة الكربونات

Résumé:

La section de la liquéfaction des hydrocarbures est soumise à des problèmes de maintenance de certains équipements stratégiques. L'unité de liquéfaction GL1Z se trouve confortée à un problème de dégradation au niveau de la section de décarbonation.

Cette section consiste à éliminer le CO₂ qui provoque beaucoup de désagrément spécialement les obturations des équipements.

La section de décarbonation du GL1Z utilise la MEA (monoéthanolamine) comme absorbant du CO₂. Les systèmes MEA, CO₂ et eau des solutions, en contact avec certains matériaux, comme les aciers ont montré dans beaucoup de cas des incompatibilités. L'origine de ces corrosions peuvent être diverses.

L'objectif de ce travail est de déterminer l'effet de l'entraînement de la MEA en tête de la colonne de décarbonation et de proposer des solutions pour assurer la suppression de ce phénomène.

Mots clés: Décarbonation, MEA (monoéthanolamine), liquéfaction, absorption.

Abstract:

The hydrocarbon liquefaction section is subject to maintenance problems of certain strategic equipment. The GL1Z liquefaction unit is supported by a degradation problem at the decarbonation section.

This section consists in eliminating the CO₂ which causes a lot of inconvenience especially the blockages of the equipment.

The GL1Z decarbonation section uses MEA (monoethanolamine) as CO₂ absorber. The MEA, CO₂ and water systems of solutions, in contact with certain materials, such as steels, have in many cases shown incompatibilities. The origin of these corrosions can be various.

The objective of this work is to determine the effect of the entrainment of the MEA at the head of the decarbonation column and to propose solutions to ensure the suppression of this phenomenon.

Keywords: Decarbonation, MEA (monoethanolamine), liquefaction, absorption