

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE**

FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCEDES

**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES
OPTION CRYOGENIE**

THESE

Présentée à

L'U.S.T.H.B.

Pour l'obtention du grade de

Doctorat D'Etat

par

AMOKRANE SAMIRA éps NIBOU

Intitulée

**ANALYSE ET VALORISATION DES GAZ NATUREL ET
GAZ TORCHES PAR LES COMPLEXES DE
LIQUEFACTION.**

Soutenue le 26/12/2007

Devant le jury composé de

LEBAILI Soltane

MAACHI Rachida

BOUCHEFFA Youcef

SADAOUI Zahra

FEGHOULI Abdelhafid

REBIAI Rachid

Professeur à l'USTHB

Professeur à l'USTHB

Professeur à l'EMP

Maître de conférence

Docteur à Sonatrach

Professeur à l'USTHB

Président

Examinatrice

Examineur

Examineur

Invité

Directeur de thèse

RESUME.

Le présent travail a pour objet l'analyse et la valorisation du gaz naturel et des gaz torchés au niveau des complexes de liquéfaction du gaz naturel d'Arzew (GL2Z). Les analyses du gaz naturel et des gaz torchés ont été réalisées par la technique de chromatographie en phase gazeuse. L'analyse des résultats obtenus montre la nécessité de récupérer ces gaz torchés ceci pour deux intérêts majeurs. La mise en valeur des quantités importantes de gaz torché pourrait constituer d'une part un enjeu économique de premier ordre. D'autre part, le rejet à l'air libre, de quantités importantes de gaz tels le méthane, l'éthane, le propane, le n-butane, l'isobutane, l'isopentane, le n-pentane, les C⁺⁶ constitue un facteur de pollution et contribue à la dégradation de la qualité de l'environnement. A cet effet, nous avons proposé la conception d'une unité de récupération en se basant sur la composition des gaz torchés et l'étude de la situation journalière du complexe GL2Z. Cette dernière est composée d'un échangeur de chaleur, d'un compresseur, d'un refroidisseur utilisant l'eau de mer, d'un échangeur utilisant le propane liquide, de deux vannes de Joule Thompson, de ballons d'aspiration et d'autres de séparation. Une étude de dimensionnement de différents équipements de l'unité de récupération a été réalisée selon deux méthodes. Il s'agit d'une méthode classique et d'une autre numérique basée sur la simulation utilisant des logiciels tels que le KHEMCHER et le HYSYSTEM. La valorisation des gaz torchés par récupération a nécessité aussi l'utilisation d'une méthode basée sur l'adsorption de gaz sur des matériaux de types tamis moléculaires. Il s'agit de tamis de types zéolithes (Sodalite A, Faujasites X et Y et autres...). Ces expériences ont été réalisées sur des colonnes remplies de différents adsorbants zéolithiques. Le comportement de chacune d'elles a été analysé par la technique de chromatographie en phase gazeuse afin d'étudier la sélectivité d'adsorption de différents gaz sur ces adsorbants. L'analyse des gaz a nécessité la réalisation d'une rampe à vide spécifique pour l'adsorption et la désorption de gaz. Ces analyses sont effectuées in situ par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier.

ABSTRACT.

The present work deals with the analysis and valorisation of the natural gas and wiped gases in the complex of liquefied gas natural of Arzew (GL2Z). Analyses of natural gas and wiped gases have been achieved by chromatography technique in phase gas. From obtained results, it is necessary to recover these wiped gases for two major interests. The first is of economic order since the complex wipes important quantities of gas. The second is bound to the pollution of the environment by this complex while rejecting several types of gas to the free air as methane, ethane, propane, n-butane, isobutane, isopentane, n-pentane, C+6 and nitrogen. To this effect, we proposed the conception of a recuperation unit while being based on the composition of wiped gases and the study of the daily situation of the complex GL2Z. This last is composed of heat exchanger, compressor, cooler using the water of sea, heater using the liquid propane, two floodgates of Joule Thompson, balls of aspiration and others of separation. A study of dimensionality of different equipments of the unit recuperation has been achieved according two methods. It is about a classic method and another numeric based on the simulation using some software as the KHEMCHER and the HYSYSTEM. The valorisation of wiped gases by recuperation also required the use of a method based on the adsorption of gas on molecular materials sieves. It is about zeolites type (Sodalite A, Faujasites X and Y and other...). These experiences have been achieved on columns full of different zeolite adsorbents. The behaviour of each adsorbent has been analyzed by the technique of chromatography in gas phase in order to study the selectivity of adsorption of different gases. The analysis of gases required the realization of vacuum rail specific for gas adsorption and désorption. These analyses take place in in-situ by infrared spectrophotometry (FTIR).



Remerciements

Il m'est agréable d'exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Mr R.Rebiai professeur à l'USTHB pour l'orientation dans la réalisation de mon modeste travail et d'avoir proposer ce sujet.

Je tiens à exprimer tout mon respect, admiration et reconnaissance à Monsieur Soltane Lebaili professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Mes remerciements vont également à Mme Rachida Maachi professeur et Doyenne de la Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés et à Mme Zahra Sadaoui maître de conférence à l'USTHB pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'examiner et de juger mon travail et en répondant à mon appel sans hésitation.

Je tiens également à remercier particulièrement Mr Youcef Boucheffa professeur à l'Ecole Militaire Polytechnique et Mr Abdelhafid Feghouli vice président aval à Sonatrach d'avoir accepté d'examiner et de juger mon travail.

Je tiens à remercier Mme Hahad coordinatrice de l'activité aval à sonatrach Hydra pour sa contribution à la réalisation de mon travail.

Merci



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A la mémoire de mon père qui m'a donné tout ce qu'il avait de précieux, qui m'a rendu une femme et que j'aurais aimé qu'il soit aujourd'hui parmi nous, que Dieu lui accorde sa miséricorde.

*A la chandelle qui éclaire ma vie, à celle qui m'a toujours comblé de son amour et de sa tendresse infinie, à celle qui me souhaite tout le bonheur et le succès du monde, à celle qui ne cesse de prier dieu pour moi, à mon trésor
Que dieu me la garde.*

A mon cher époux, l'homme le plus gentil, le plus doux, le plus courageux, le plus formidable au monde, je ne le remercierais jamais assez, pour les sacrifices, les efforts et le soutien et à qui je souhaite une très longue vie.

A mes très adorables et précieux enfants :

Asma, Hibat Allah et Abd rahmanne

A ma très chère sœur Saléha

A mes chers frères :

Mohamed, Amirouche, Omar, Abdrahmanne, Rachid, Krimo et Bouzid.

A mes belles -sœurs.

A ma belle famille

A mes très chères nièces.

A mes très chers neveux

A toutes mes amies.

A tous ceux qui m'ont encouragé et consacré leurs temps et leurs moyens.

A tous les enseignants de l'USTHB.

Samira

SOMMAIRE

NOMENCLATURE.....	i
LISTE DES TABLEAUX.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	iv
INTRODUCTION GENERALE	x

CHAPITRE I. GAZ NATUREL ET GAZ TORCHES

I.1. Gaz naturel.....	1
I.1.1. Introduction.....	1
I.1.2. Les perspectives énergétiques mondiales.....	3
I.1.3. Les complexes de liquéfaction de gaz naturel algérien	4
I.1.4. Composition chimique du gaz naturel	9
I.1.5. Traitement du gaz naturel.....	10
I.1.6. Procédé de Liquéfaction du gaz naturel.....	11
I.1.6.1. Procédé en Cascade.....	12
I.1.6.2. Procédé MCR pré refroidi au Propane	12
I.1.7. Liquéfaction du gaz naturel du complexe GL2Z.....	13
I.1.7.1. Section de traitement de gaz.....	13
I.1.7.2. Section de séparation et de liquéfaction	14
I.1.7.3. Section de fractionnement	18
I.1.7.4. Le système fuel gaz.....	21
I.1.7.5. Dégivrage d'un train	22
I.1.7.6. Démarrage et arrêt d'un train de liquéfaction.....	23
I.2. Gaz torchés.....	27
I.2.1. Introduction.....	27
I.2.2. Système de torche	29
I.2. 3. Réduction des gaz torchés	31
I.2. 4. Différents types de torches.....	33
I.2. 5. Les principales sources des gaz torchés	34
I.2. 6. Quantités torchées au niveau du GL2/Z	37
I.2.7. Estimation des quantités torchées	38
I. 3. L'autoconsommation	39

I.3.1. Définition	39
I.3.2. Calculs de l'autoconsommation	40
I.3.3. Bilan production/autoconsommation du complexe GL2Z.....	41
I.3.4. Estimation réelle des gaz torchés	43
I.3.5. Estimation économique des quantités torchées.....	44

CHAPITRE II. COMPOSITIONS DU GAZ NATUREL ET DES GAZ TORCHES

II. 1. Introduction.....	47
II.2. Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse.....	47
II.2.1. Principe et appareillage	47
II.2.2. Conditions opératoires d'analyse CPG	49
II.2.3. Prise des échantillons.....	51
II.2.4. Système d'injection des échantillons	53
II. 3. Résultats des analyses du gaz naturel	53

CHAPITRE III. PROPOSITION D'UNE UNITE DE RECUPERATION

III.1. Principaux équipements de l'unité de récupération	64
III.2. Fonctionnement de l'unité de récupération	66
III.2.1. Fonctionnement de l'unité de récupération des gaz torchés selon le mode 1...66	
III.2.2. Fonctionnement de l'unité de récupération des gaz torchés selon le mode 2... 69	
III.3. Dimensionnement des équipements principaux de l'unité	73
III.3.1. Calcul des données de base de dimensionnement.....	73
III.3.2. Dimensionnement de l'échangeur selon la méthode de KERN	76
III.3.2.1. Dimensionnement de l'échangeur pour un fonctionnement en mode 1.....	81
III.3.2.2. Dimensionnement de l'échangeur pour un fonctionnement en mode 2.....	82
III.3.3. Dimensionnement des compresseurs centrifuges multi- étage	83
III.3.3.1. Compression poly tropique	83
III.3.3.2. Dimensionnement d'un compresseur centrifuge multi étage.....	84
III.4. Dimensionnement de l'unité par les logiciels	
KEMCHER et HYSYSTEME	85
III.4.1. Résultats de dimensionnement de l'unité.	
Cas de marche normale des six trains	86

III.4.2. Résultats de dimensionnement de l'unité.	
Cas de déclenchement d'un train	88
III. 5- Etude économique.....	89
CHAPITRE IV. VALORISATION DES GAZ TORCHES ET GAZ NATUREL	
 PAR ADSORPTION SUR TAMIS MOLECULAIRES	
IV.1. Principales opérations de séparation	93
IV.1.1. L'adsorption.....	94
IV.1.2. Caractérisation des deux types d'adsorption	94
VI.1.3. Classification des isothermes d'adsorption	95
IV.1.4. Les principaux adsorbants	97
IV.1.5. Applications de l'adsorption en lit fixe	98
IV.1.6. Techniques expérimentales de détermination	
des isothermes d'adsorption.....	102
IV.2. Mode de synthèse des adsorbants zéolithiques.....	107
IV.3. Etude de la stabilité des adsorbants zéolithiques	
dans la fixation de l'élément fer	115
IV.4. Etude de l'adsorption des gaz sur les adsorbants synthétisés.....	116
IV.5. Etude par chromatographie en phase gazeuse.....	117
IV.6. Etude de l'adsorption par la technique de BET.....	124
IV.6.1. Mesure de la surface spécifique.....	125
IV.6.2. Détermination du volume microporeux.....	128
IV.6.3. Détermination du type de l'isotherme d'adsorption.....	130
IV.7. Résultats de l'étude de l'adsorption	
par chromatographie en phase gazeuse.....	132
CHAPITRE V. CONCEPTION ET REALISATION D'UNE INSTALLATION	
 D'ADSORPTION	
V.1. Analyse par spectroscopie infra rouge.....	138
V.2. Cellules infra rouge	139
V.3. Configuration adoptée et dimensionnement.....	141
V.4. Dimensionnement de la cellule.....	143

V.4.1. Description de la cellule d'analyse infrarouge.....	.143
V.4.2. Réalisation de la cellule	144
V.4.3. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier.....	150
V.5. Conception et réalisation de la rampe à vide.....	152
V.5.1. Conception.....	152
V.5.2. Réalisation de la rampe à vide	154
V.5.2.1. Description des accessoires de l'installation d'adsorption.....	155
V.5.2.2. Conception et réalisation des pièces de liaison	161
V.5.3. Principe de la méthode d'adsorption.....	166
V.5.3.1. Protocole expérimental.....	166
V.5.3.2. Tests de l'embout	172
V.5.3.3. Fonctionnement de l'installation d'adsorption.....	173
V.5.3.4. Conception et réalisation d'un four.....	174
CONCLUSION GENERALE.....	178
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	182
ANNEXE.....	187

NOMENCLATURE

ABB	: Société de construction des chaudières (Anglaise).
CCI	: Capacité contractuelle installée.
DRH	: Direction des ressources humaines.
FG	: fuel gaz
GL1/Z	: Complexe de liquéfaction du gaz naturel (Béthioua)
GL2/Z	: Complexe de liquéfaction du gaz naturel (Béthioua).
GN	: Gaz naturel.
GNL	: Gaz naturel liquéfié.
LTH	: Siège de liquéfaction et transport des hydrocarbures.
MCR	: Réfrigérant à composant mixte.
MEA	: Monoéthanolamine.
MP	: Maintenance préventive.
M ³ /h (C)	: Contra mètre cube à (T° = 15° C, P = 1 bar absolue).
Nm ³ /h	: Norma mètre cube à (T° = 0° C, P = 760 mmHg).
PCS	: Pouvoir calorifique supérieur.
ppm	: Partie par million.
RV	: Soupape de sécurité.
SD	: Délestage (déclenchement, arrêt subit).
SD7704D	: Arrêt subit des chaudières.
T.C	: Torche chaude.
TEP	: Tonne équivalent pétrole.
T.F	: Torche froide.
Thermie/um	: thermies par unité de masse.
TM	: Tonne métrique.

Symbole	Signification	Unités (système international)
A	zéolite de type A	
Al	aluminium	
A ₀	Surface d'échange	m ²
A _c	Surface de calandre	m ²
A _t	Surface de tube	m ²
AlO ₄	tétraèdre d'aluminium	
BET	Brunhauer Emmett Teller	
C _p	Chaleur spécifique à pression constante	kJ/kgK
C _{pm}	Chaleur spécifique moyenne	kJ/kg.K
C :	constante BET	
C _v	Chaleur spécifique à volume constant	kJ/kgK
d	Densité	
d ₀	Diamètre extérieur du tube	m
De	Diamètre équivalent	m
di	Diamètre intérieur du tube	m

E_a	énergie d'activation pour l'adsorption	
E_d	énergie d'activation pour la désorption	
E_{vib}	énergie de vibration	
E_{rot}	énergie de rotation	
E_{ele}	énergie électronique	
E_{vr}	énergie de rotation vibration	
FTIR	infrarouge a transformée de Fourier	
g	Accélération	M^2/s
G_{ct}	Vitesse massique	$kg/h.m^2$
G_t	Vitesse massique à l'intérieur des tubes	$kg/h.m^2$
H	Enthalpie du fluide chaud	$kcal/kg$
h	Enthalpie du fluide froid	$kcal/kg$
h_0	Coefficient du film externe	kJ/m^2hK
h_i	Coefficient du film interne	kJ/m^2hK
h_{i0}	Coefficient du film externe	
jh	Facteur de transfert de chaleur	
k	Coefficient adiabatique	
L	Longueur des tubes	m
M	Débit massique horaire circulant à l'extérieur des tubes	kg/h
M'	Débit massique horaire du fluide froid	kg/h
n	Coefficient polytropique	
n_c	Nombre de passe côté calandre	
n_t	Nombre de passe côté tube	
N_c	Nombre des tubes	
P	Espacement des tubes	m
P_1	Pression d'aspiration	$kPas$
P	pression d'équilibre	
P_2	Pression de refoulement	$kPas$
P_0	pression de vapeur saturante	
ΔP_c	Perte de charge côté calandre	kg/cm^2
ΔP_t	Perte de charge côté tube	kg/cm^2
P_r	Pression critique	$kPas$
P_{ind}	Puissance de compression poly tropique	Watts.
Q_a	énergie d'adsorption	
Q_1	énergie de liquéfaction	
Q_p	chaleur de la physisorption	
Q_c	chaleur de chimisorption	
R	Constante des gaz parfait	
Re_c	Nombre de Reynolds du fluide chaud	
Re_t	Nombre de Reynolds du fluide froid	

r_s	Taux de compression pour s étages	
R_s	Résistance à l'encrassement	$m^2.C.h \text{ kcal}$
s	Nombre d'étages	
SiO_4	tétraèdre de silicium	
T	Température du fluide chaud	$^{\circ}C$
t	Température du fluide froid	$^{\circ}C$
T_2	Température de refoulement (1 étage)	$^{\circ}C$
T_2	Température de refoulement (4 ou 5 étages)	$^{\circ}C$
T_2	Température réelle de refoulement	$^{\circ}C$
T_c	Température calorique du fluide chaud	$^{\circ}C$
t_c	Température calorique du fluide frois	$^{\circ}C$
t_t	Température de la paroi du tube	$^{\circ}C$
ΔT_{LM}	Différence de température logarithmique moyenne	$^{\circ}C$
Tr	Température critique	$^{\circ}C$
Up	Coefficient de transfert propre	$kcal/m^2.C.h$
Us	Coefficient de transfert sale	$kcal/m^2.C.h$
V	volume chimisorbé	
V_m	volume de la monocouche	
V_m	volume de la monocouche	
W_p	Travail poly tropique	$N.m/kg$
Y	Fraction molaire du gaz	%
Y	faujasite de type Y	
Za	Facteur de compressibilité moyen	
Z_1	Facteur de compressibilité à l'aspiration	
Z_2	Facteur de compressibilité au refoulement	
λ_m	Conductivité thermique moyenne	$kJ/h.m.k$
μ_m	Viscosité dynamique moyenne	$kg/h.m$
η_p	Rendement poly tropique	
ρ	Masse volumique	kg/m^3
β_{Substrat}	tensions superficielles de la colle	
β_{adhesif}	tensions superficielles de substrat	

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I.1. La place du gaz dans l’approvisionnement énergétique européen
- Tableau I.2. Composition chimique du gaz naturel (GL2Z).
- Tableau I.3. Composition du MCR
- Tableau I.4. La quantité torchée au niveau de la torche froide durant un arrêt et un démarrage
- Tableau I.5. Autoconsommation mensuelle du mois de Mai 2000
- Tableau I.6. Autoconsommation durant les trois mois : Avril, Mai, Juin
- Tableau I.7. Energie perdue et pouvoir calorique supérieur des gaz torchés
- Tableau I.8. Coût du gaz naturel liquéfié pour l’année 2000
- Tableau I.9 Coût du gaz naturel liquéfié au cours des années 2004- 2007
-
- Tableau II.1. Composition moyenne du gaz naturel de HassiR’ mel
- Tableau II.2. Composition moyenne du gaz au niveau de la section de décarbonatation
- Tableau II.3. Composition moyenne du gaz au niveau de la tête de la tour de lavage.
- Tableau II.4. Composition moyenne du MCR
- Tableau II.5. Composition moyenne du gaz C3 réfrigérant
- Tableau II.6. Composition moyenne du gaz avant sa liquéfaction
- Tableau II.7. Composition moyenne du gaz naturel liquéfier
- Tableau II.8. Composition moyenne du gaz au niveau de la section de De-éthanisation
- Tableau II.9. Composition moyenne du gaz au niveau de la section de dépropanisation
- Tableau II.10. Composition moyenne du gaz au niveau de la section de Débutanisation
- Tableau II.11. Composition moyenne de la Gazoline
- Tableau II.12. Composition moyenne du gaz de flash du GNL de l’usine hélio
- Tableau II.13. Résultats obtenus par CPG du gaz torché dans le premier cas
- Tableau II.14. Résultats obtenus par CPG du gaz torché dans le deuxième cas
-
- Tableau III.1. Composition moyenne des gaz torchés dans le premier cas.
- Tableau III.2. Composition moyenne des gaz torchés dans le deuxième cas.
- Tableau III .3. Données de base de dimensionnement (cas 1)
- Tableau III.4. Résultats de calcul de dimensionnement de l’échangeur (cas 1)
- Tableau III.5. Données de base de dimensionnement (cas 2)
- Tableau III.6. Résultats de calcul de dimensionnement de l’échangeur (cas 2)
- Tableau III.7. Composition du gaz à traiter.

Tableau III.8. Composition du gaz à la sortie du gaz en haut du ballon de séparation

Tableau III.9. Composition du gaz à la sortie du gaz en bas du ballon de séparation

Tableau III.10. Composition du gaz à traiter.

Tableau III.11. Prix des équipements (année 2000)

Tableau III.12. Prix des équipements (année 2000)

Tableau IV.1. Principales opérations de séparation

Tableau IV.2. Les principales caractéristiques physiques des adsorbants

Tableau IV.3. Conditions d'obtention des structures des adsorbants X, Y, A, ZSM-5 et Bêta.

Tableau IV.4. Composition chimique anhydre des adsorbants synthétisés

Tableau IV.5. Taux d'échange de l'élément fer de l'adsorbant faujasite Y (E_1).

Tableau IV.6. Taux de fixation de l'élément fer des adsorbants X et A

Tableau IV.7. Représente les dimensions et la phase stationnaire pour chaque colonne.

Tableau IV.8. Représente l'injection des gaz pour chaque colonne.

Tableau IV.9. Différents paramètres de calculs.

Tableau IV.10. Volume adsorbé et la surface spécifique pour les deux zéolites

Faujasite X (E_4) et Y (E_1)

Tableau IV.11. Valeurs de la chaleur d'adsorption.

Tableau IV.12. Volume des pores des deux zéolites.

Tableau IV.13. Comparaison entre les résultats mesurés et ceux des références des deux adsorbants (E_4) et (E_1)

Tableau IV.14. Etat de séparation des différents constituants sur les adsorbants (E_1) et (E_4)

Tableau V.1: Avantages et inconvénients des matériaux utilisés [82]

Tableau V.2. Dimensions de la cellule.

Tableau V.3. Les caractéristiques de huile ALCATEL 100 [39].

Tableau V.4. Caractéristiques techniques de la pompe à diffusion.

Tableau V.5. Dimensions de l'embout conçu.

Tableau V.6. Résistance thermique du plâtre:

LISTE DES FIGURES

- Figure I.1. Analyse des perspectives énergétiques mondiales
- Figure I.2. Histogramme de la production annuelle de GN durant la période 1995- 2006
- Figure I.3. Schéma du procédé de liquéfaction du gaz naturel du complexe GL2Z
- Figure I.4. Photos de torches du complexe de liquéfaction du gaz naturel d'Arzew.
- Figure I.5. Evolution de la récupération des gaz associés torchés (1970-2003)
- Figure I.6. Système de torches du complexe GL2Z
- Figure I.7. Schéma bloc de procédé de liquéfaction
- Figure I.8. Histogramme de l'autoconsommation et la production du GNL annuelle
- Figure I.9. Histogramme de l'autoconsommation mensuelle dans la période (2004-2007)
- Figure I.10. Histogramme de la quantité des gaz torchés mensuelle durant la période 2004-2007
-
- Figure II.1 Schéma représentant l'appareil de chromatographique
(Type Valco 4000 utilisé au laboratoire GL2Z)
- Figure II.2. Schéma du système d'échantillonnage de type baudruche.
- Figure II.3. Schéma du système d'échantillonnage de type bombe welker.
- Figure II.4. Système d'injection des échantillons
- Figure II.5. Chromatogramme du gaz naturel de Hassi R'mel
- Figure II.6. Chromatogramme du gaz naturel avant la liquéfaction
-
- Figure III.1. Echangeur à tubes et calandre [19]
- Figure III.2. Schéma de l'unité de récupération des gaz torches (cas 1)
- Figure III.3. Schéma de l'unité de récupération des gaz torches (Cas 2)
- Figure III.4. Schéma global de l'unité de récupération des gaz torches
- Figure III.5. Différentes températures des deux fluides aux extrémités de l'échangeur
- Figure III.6. Schéma de l'unité pour dimensionnement (cas 1)
- Figure III.7. Schéma de l'unité pour dimensionnement (cas 2)
-
- Figure VI.1. Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes
d'adsorption gazeux [41]
- Figure VI.2. Schéma de traitement des gaz naturels [39].
- Figure IV.3. Schémas bloc des cuves adsorbante de l'unité PSA (Hélios Arzew)
- Figure IV.4. Schéma du principe du couplage spectroscopie IR et thermogravimétrie

Figure IV.5. Montage expérimental illustrant le dispositif d'analyse IR [52]

Figure IV.6. Schéma de la rampe à vide [53]

Figure IV.7. Mécanisme de formation de réseau tridimensionnel à base de SiO₂

Figure IV.8. Structure de la zéolithe microporeuse de type faujasite X et Y

Figure IV.9. Mécanisme de formation des zéolites microporeuses

Figure IV.10. Spectre de diffraction des rayons X de l'adsorbant faujasite Y (E₁)

Figure IV.11. Spectre de diffraction des rayons X des adsorbants faujasites X (E₄)

Figure IV.12. Spectre de diffraction des rayons X de l'adsorbant ZSM-5 (E₁₂)

Figure IV.13. Spectre de diffraction des rayons X de l'adsorbant A (E₁₀)

Figure IV.14. Micrographies des adsorbants synthétisés obtenus par microscopie électronique à balayage.

Figure IV.15. Spectre infrarouge de l'adsorbant ZSM-5 (E₁₂)

Figure IV.16. Diagramme thermique différentiel de l'échantillon E₁₂ obtenu sous argon

Figure IV.17. Appareil de BET

Figure IV.18. Schéma représentant l'appareil chromatographique

Figure IV.19. Représente une section d'une colonne remplie (a), l'écoulement d'un gaz à travers d'une colonne remplie (b) et Rétention des composants de l'échantillon

Figure IV.20. Montage de remplissage d'une colonne remplie.

Figure IV.21. Transformée de la BET de l'adsorbant zéolithe A (E₁₀)

Figure IV. 22 Transformée de la BET des adsorbants faujasites X (E₄) et Y(E₁)

Figure IV.23. Log (V_a) en fonction de [Log (P₂/P_s)]² des adsorbants zéolithe A (E₁₀) et faujasites X (E₄) et Y(E₁)

Figure IV.24. Isothermes d'adsorptions de l'azote obtenues sur des adsorbants zéolithe A (E₁₀) et faujasites X (E₄) et Y(E₁)

Figure IV.25. Transformée de Langmuir des adsorbants zéolithe A (E₁₀) et faujasites X (E₄) et Y (E₁)

Figure IV.26. Chromatogrammes de séparation du mélange gazeux (Ar, He, CH₄, CO₂) sur la FauX(E₄).

Figure IV.27. Chromatogramme de séparation du mélange gazeux (He, C₂H₆) sur la FauX(E₄).

Figure IV.28. Chromatogrammes de séparation de l'air sur les adsorbants FauX(E₉) et FauY(E₁).

Figure IV.29. Chromatogramme de l'adsorption du gaz naturel sur l'adsorbant X(E₉)

Figure V.1. Les différentes zones du spectre lumineux

Figure V.2. Différentes cellules infra rouges

Figure V.3. Schéma de la cellule d'analyse infrarouge

Figure V.4. Photo de la cellule infrarouge

Figure V.5. Vue de face du porte - pastille de la cellule

Figure V.6. Photo du porte pastille.

Figure V.7. Dimensions du support Figure V.8. Photo du support réalisé

Figure V.8. Photo du support réalisé

Figure V.9. Photo de la cellule d'infrarouge sur le support réalisé.

Figure V.10. Spectres d'absorption de la pastille (avec et sans la cellule)

Figure V.11. Schéma de la rampe.

Figure V.12. Coupe transversale de la rampe

Figure V.13. Photo de la rampe

Figure V.14. Eléments de la pompe secondaire [39].

Figure V.15. Photos des éléments de raccordement

Figure V.16. Schéma de l'embout conçu

Figure V.17. Photo de l'embout conçu et réalisé.

Figure V.18. Dimensions de l'anneau de centrage avec et sans joint torique.

Figure V.19. Dimensions et photo du petit embout.

Figure V.20. Photos représentant les éléments à souder

Figure V.21. Photo représentant le soudage de différents éléments A, B et C

Figure V.22. Installation d'adsorption réalisée

Figure V.23. Photo de l'installation d'adsorption réalisée

Figure V.24. Domaines de pressions pour différentes utilisations

Figure V.25. Pression en fonction du temps pour le vide primaire et secondaire de l'embout

Figure V.26. Pression en fonction du temps pour le vide primaire et secondaire de l'installation

Figure V.27. Représentation d'un four

Figure V.28. Photos du four conçu et réalisé

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Suite aux récentes découvertes, les réserves connues de gaz naturel ont rapidement augmenté ces dernières années. On observe cependant un écart croissant entre les ressources disponibles et la demande des grands marchés consommateurs. Le commerce international de gaz naturel liquéfié (GNL) a débuté en 1964 avec les premières exportations algériennes depuis Arzew où a été implantée la première usine de liquéfaction de gaz naturel au monde.

En Algérie, les premiers travaux d'exploration ont débuté dans les années cinquante et se sont étendus au Sahara où furent découverts les champs de pétrole de Edjeleh (1953) et de Hassi Messaoud (1956) et par la suite ceux du GN de Hassi R'Mel (1956) et d'Adrar. Les ressources gazières actuelles de notre pays sont évaluées à environ 4000 milliards de mètre cube. L'intérêt de ces ressources gazières réside dans leur double utilisation comme combustible et comme matières premières pétrochimiques. A des fins de valorisation, le gaz naturel doit subir un traitement avant sa commercialisation. C'est pour cette raison que l'Algérie a développé considérablement son industrie gazière. Elle compte aujourd'hui quatre complexes de liquéfaction dont trois sont situés au pôle industriel d'Arzew et le dernier au pôle industriel de Skikda (GL₄/Z, GL₁/Z, GL₂/Z, GL₄/K). La production actuelle de gaz naturel est d'environ 80 milliards de m³ dont 66% provient du champ de Hassi R'Mel, l'un des plus grands gisements de gaz au monde. Il existe aussi d'autres champs importants tels que In Salah, Ohanet, TFT, Rhourde Nouss, Hamra et Alrar.

La production de gaz à partir des champs pétroliers ou gaziers s'accompagne de dégagements de polluants gazeux vers l'atmosphère. Les principaux rejets identifiés sont essentiellement: les composés organiques volatils, les oxydes d'azote et de soufre, les composés carbonés de combustion, l'hydrogène sulfuré et les particules de carbone. L'ensemble de ces polluants entraîne inévitablement un impact sur les différentes composantes de l'environnement et contribue à l'aggravation de certains phénomènes rencontrés tels l'effet de serre, l'ozone troposphérique et la formation d'oxydants photochimiques. L'estimation de la perte calorifique des quantités torchées est de l'ordre de milliers thermies par an par complexe de gaz naturel.

L'exploitation des réserves d'hydrocarbures se trouvant dans le sol, le sous-sol et dans les eaux territoriales, doit utiliser les procédés les plus efficaces garantissant ainsi une plus

longue longévité des sites d'exploitation. Elle doit respecter les règles de protection de l'environnement régies par la loi N° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005 relative aux hydrocarbures. Le Gouvernement algérien et plus particulièrement le Groupe Sonatrach, sont membres fondateurs et partie prenante de ce projet qui vise à réduire les émissions de gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique.

Durant la dernière décennie, l'autoconsommation moyenne du complexe de liquéfaction de gaz naturel GL2Z atteignait 13,5 % et correspondait à des quantités considérables de gaz torchés. Pour couvrir cet accroissement de l'autoconsommation, il faut produire plus de GNL. Le brûlage aux torches est lié principalement à la conception des unités de process et résulte généralement des systèmes de régulation, de fractionnement et des évacuations aux stockages. Le débit de gaz torché est lié aux impératifs de démarrage, d'arrêt, d'ouverture des soupapes de sécurité pendant la marche normale, des problèmes techniques rencontrés durant l'exploitation et lors de la stabilisation des diverses sections.

On a procédé, dans la présente étude, à un examen de situation et de fonctionnement des différentes étapes du complexe GL2Z. Il a été constaté que, durant les arrêts et démarrages, de dizaines de millions de mètre cube par an de gaz sont torchés directement dans l'atmosphère. Les détails techniques et économiques de ces investigations seront donnés dans le chapitre I.

La récupération des hydrocarbures ou des gaz torchés, leur retraitement ainsi que leur utilisation comme combustibles permettraient une économie des réserves nationales. Dans cet ordre d'idée, on a réalisé une étude d'analyse par chromatographie en phase gazeuse du gaz naturel provenant de Hassi R'mel et des gaz issus des différentes sections du procédé de liquéfaction de GN et principalement celles des torches froide et chaude. Nous avons utilisé un appareil de chromatographie en phase gazeuse de type VALCO 4000 et de série 3700 pour l'identification des composants de gaz. Il est muni d'une colonne à base de silicone de 9 m de longueur (30 % DC 200-500, chromosorb PAW 60/80 mesh). Le gaz naturel comprend du méthane (en grande proportion), l'éthane, le propane, le butane et l'iso pentane. Sa composition révèle aussi la présence d'hélium, d'azote, de gaz carbonique et de vapeur d'eau. Les résultats de cette étude et leurs discussions seront donnés dans le chapitre II.

L'objectif principal de ces investigations est la conception et la réalisation d'une unité de récupération des gaz torchés. Pour cela, des estimations théorique et réelle des quantités torchées ainsi qu'une étude économique sont nécessaires afin de proposer cette unité. Les résultats obtenus concernant le dimensionnement des échangeurs de chaleurs et les compresseurs sont mentionnés dans le chapitre III. Le dimensionnement des différents équipements de l'unité proposée a été réalisé à l'aide d'une méthode numérique basée sur la simulation utilisant des logiciels tels que le KHEMCHER et le HYSYSTEM.

Par ailleurs, on a valorisé ces gaz torchés dans l'adsorption en utilisant des adsorbants de type tamis moléculaires. Au cours des 30 dernières années, l'adsorption est devenue une technique de séparation clef dans l'industrie et notamment l'industrie pétrolière et gazière. Cette pénétration de l'adsorption est liée en premier lieu à la mise au point d'adsorbants présentant des sélectivités très spécifiques, en particulier des zéolithes synthétiques. Ces dernières ont une structure microporeuse permettant une sélectivité de forme intéressante, une surface spécifique élevée et des stabilités chimique et thermique appréciables. Toutes ces caractéristiques confèrent aux zéolithes des propriétés de tamis moléculaires et un pouvoir d'adsorber des molécules organiques et inorganiques. Les résultats de ces investigations sont donnés dans le chapitre IV.

Ainsi, on a synthétisé des zéolithes de types A, X, Y, ZSM-5 et bêta. Les échantillons de zéolithes ont été préparés par cristallisation hydrothermale à différentes températures, pH et temps de chauffage dans un autoclave en acier chemisé en téflon à partir de gels de départ ayant différentes compositions molaires (Al_2O_3 (v) SiO_2 (w) Na_2O (x) R (y) HF (z) H_2O). Une étude de la stabilité des adsorbants zéolithiques dans la fixation de l'élément fer (III) a été réalisée sur les faujasites X, Y et la zéolithe A. L'effet de cette stabilité de la structure a été montré par analyse des spectres de diffraction des rayons X de ces échantillons chargés de fer. Les ions fer (III) de concentration inférieure ou égale à 20 % en masse peuvent s'adsorber par ces zéolithes sans perdre leurs structures cristallines.

Nous avons étudié le comportement des zéolithes les plus utilisées par l'industrie (A, X et Y) dans l'adsorption de l'azote sur deux appareillages spécifiques différents. Il s'agit d'un appareil d'adsorption par la méthode volumétrique et d'un second de chromatographie en phase gazeuse.

L'étude d'adsorption par la méthode volumétrique (BET) permettra de mesurer la surface spécifique, le volume des pores et d'étudier les isothermes d'adsorption de différentes zéolithes.

La chromatographie en phase gazeuse permet de prévoir le fonctionnement des colonnes d'adsorption remplies de zéolithes microporeuses. La préparation des colonnes remplies de zéolithes A, Y et X a été effectuée afin d'étudier leurs sélectivités vis à vis de la séparation des gaz. Les différents gaz utilisés dans cette étude sont l'air, le gaz naturel léger, l'éthane et des mélanges composés de (Ar, He, CH₄ et CO₂), (C₂H₆ et He) et (Air et propane). Les conditions d'analyses sont: température de la colonne: 100C°, température de l'injection: 150C°, température de détecteur: 150C°, débit de gaz vecteur (H₂): 20ml/min et pression en tête de la colonne ne dépasse pas 7 bars.

On se propose de concevoir et de réaliser une installation d'adsorption des gaz par spectroscopie FTIR in situ composée d'un groupe de pompage (pompe primaire et pompe à diffusion), des jauges de pression avec leurs lecteurs, une rampe à vide et une cellule d'échantillonnage. Les paramètres de fonctionnement de cette installation sont les suivants: Essais d'étanchéité, mise en marche de la pompe à diffusion, préparation des fenêtres optiques, assemblage des différents accessoires nécessaires pour cette installation (jauges de pression, lecteurs, huiles pour les pompes à vide ect...). Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre V.

Finalement, tous les résultats importants et les observations expérimentales obtenus dans la présente thèse sont regroupés dans la conclusion générale.

CHAPITRE I. GAZ NATUREL ET GAZ TORCHES

I. GAZ NATUREL ET GAZ TORCHES

I.1. Gaz naturel

I.1.1. Introduction

Alors que l'histoire du pétrole brut, de ses découvertes, de ses réserves et du développement international de son industrie prend corps dès la fin du XXI^e siècle, il faut attendre la fin des années 1950 pour que celle du gaz naturel commence à susciter un intérêt mondial ou, tout au moins, à franchir les limites de l'Amérique du nord. Ainsi ses réserves et ressources, voire même sa production, sont mal connues en dehors des Etats-Unis jusque vers la fin des années 1960 (HASSI R'MEL 1956). On peut rappeler que son commerce intercontinental par navire, sous forme liquéfiée (GNL), n'a commencé qu'en 1964 [1].

Avec les années soixante, les découvertes de gaz et la multiplication des projets gaziers entraînent un véritable décollage de la production mondiale. En conséquence, les coûts des chaînes gazières du puits producteur jusqu'au consommateur final sont appelés à croître, rendant plus difficile la compétition entre le gaz naturel et les autres énergies primaires, notamment le pétrole brut et ses produits. Dans ces conditions, la recherche et le développement de procédés et de technologies plus performantes, assurant une réduction des coûts de production, de traitement et de transport s'avèrent particulièrement nécessaires pour assurer le développement des ressources gazières face à l'expansion prévisible de leurs marchés dans le monde [2].

La mise en application des politiques environnementales visant à réduire les émissions polluantes, a accéléré la croissance de la demande gazière dans le monde. La disparité régionale des réserves gazières et leurs éloignements des grands consommateurs ont contribué au développement du transport du gaz. L'existence de grands consommateurs de gaz, mal desservis par les gazoducs, favorise la croissance du marché du GNL, particulièrement dans la région du bassin atlantique qui jouit d'une demande croissante et d'un arbitrage des prix, connaît un développement remarquable en termes de projets de liquéfaction et de terminaux de regazéification [3].

Des réserves gazières internationales (mondiale) représentent 56% du total des réserves en hydrocarbures. La production brute valait, en 2003, 142 milliards de m³ de gaz et représentait

alors près de 65 % de la production totale mondiale d'hydrocarbures. Durant la même année, la consommation nationale en gaz naturel, était de l'ordre de 23 milliards de m³. La consommation nationale en gaz naturel enregistrera une croissance soutenue durant les cinq prochaines années pour atteindre un volume de l'ordre de 30 milliards de m³ à l'horizon 2010 [2].

L'industrie du GNL amorce, à partir de 1964, sa contribution au commerce international du gaz. Cette même année, la première usine de GNL de taille industrielle, la Camel, liquéfiait du gaz provenant du gisement géant de HASSI R'MEL dans le Sahara algérien et chargeait à bord de méthaniers les premières cargaisons de GNL destinées à la grande Bretagne et à la France [4].

De 1992 à 1998, la contribution algérienne au marché mondial est resté modeste et avoisinait 2 Gm³/an. Elle a pris son essor en 1999 et depuis, elle ne cesse de croître. En 2003, elle a représenté 8,7% des échanges internationaux de GNL, un nouveau record.

L'Algérie a été, dès les années 1960, le premier pays à développer l'industrie du GNL et à lancer les premières exportations vers le marché européen où ce produit intervient pour quelque 25% dans le bilan énergétique. Le gaz naturel est désormais considéré comme une énergie de premier choix pour le XXI^e siècle, en raison de sa qualité et de sa disponibilité et de sa qualité d'énergie propre, qui joue un rôle de plus en plus grand dans la génération électrique. L'Algérie, la Russie et de la Norvège sont les trois principaux fournisseurs de l'Europe en gaz. Notre pays consacre plus de 95% de ses exportations à l'Europe et intervient à hauteur de 88% des approvisionnements du Portugal, 64% de l'Espagne, 38% de l'Italie, 24% de la France et 26% de la Grèce [5].

Les réserves de gaz naturel prouvées, avoisinant les 160 trillions de pieds cubes (Tef) ont permis à l'Algérie d'être classée parmi les dix premiers mondiaux.

Hassi R'mel, le plus grand champ gazier Algérien, a des réserves prouvées avoisinant les 85 Tef. Il produit environ 1,35 milliards de pieds cubes (Bcf) par jour, soit environ le quart de la production totale de gaz en Algérie [6].

I.1.2. Les perspectives énergétiques mondiales

La consommation mondiale d'énergie a augmenté de 59,9 % au cours de la période 1974–2001 pour atteindre 9,12 milliards de tonnes en 2001, soit 8 fois le niveau de la consommation en 1929. Entre temps, la part du pétrole dans l'offre totale d'énergie primaire a bondi de 14,9% en 1929 à 48,5% en 1973 avant de décliner à 41,3% en 1981 et à 38,5% en 2001, pour ce qui est du total des approvisionnements en énergie primaire. Par contre au niveau de la consommation finale, la part du pétrole reste proche de 50%. Le principal perdant a été le charbon et les autres combustibles solides dont la part dans la demande mondiale a chuté de 80% en 1929 à 24,7% en 2001, alors que le principal bénéficiaire a été le gaz naturel dont la part a augmenté d'une manière spectaculaire en passant de 4,4% seulement en 1929 à 23,7% en 2001.

Le gaz naturel s'est débarrassé de son statut de parent pauvre de la famille des hydrocarbures et s'est imposé comme source d'énergie à la croissance la plus forte. Il a détrôné le pétrole dans toutes ses applications, sauf dans le domaine du transport. Les réserves prouvées à travers le monde sont largement suffisantes pour couvrir les besoins à long terme, avec une durée de vie ou ratio réserves/production de soixante ans, soit vingt ans de plus que le pétrole [6].

Les qualités écologiques et les avantages économiques du gaz naturel sont indéniables dans la production d'électricité. Il demeure compétitif malgré le relèvement récent des cours mondiaux. Il constitue une passerelle idéale vers « l'après pétrole », vers les énergies renouvelables et le développement durable. Comme le montre le tableau I.1, le gaz joue désormais un rôle crucial dans l'approvisionnement énergétique des pays européens.

S'agissant maintenant des perspectives à long terme (Fig. I.1), tout le monde s'accorde sur le fait que le gaz est appelé à demeurer la source d'énergie à la croissance la plus forte. Dans l'analyse des perspectives énergétiques mondiales. Pour la période 2000 à 2030, l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) s'attend à un taux annuel de croissance de la consommation européenne, entre de plus de 2% (soit quatre fois le taux de croissance de la consommation pétrolière), période au cours de laquelle les besoins passeront de 480 à 900 bcm m³ environ. La

part de marché du gaz dans le bilan énergétique européen continuerait à augmenter pour atteindre un tiers des besoins, au détriment du charbon, du pétrole et du nucléaire.

Tableau I.1. Place du gaz dans l’approvisionnement énergétique européen [6]

Année	1971	2002
Consommation (milliards de m ³)	121	491
Part du marché dans le bilan énergétique (%)	9	23
Production locale (milliards de m ³)	115	311
Importations nettes (milliards de m ³) dont :	5	185
- par gazoduc	3 (1 source)	142 (2 sources)
- sous forme de GNL	2 (2 sources)	43 (7 sources)
Part des sources extérieures dans l’approvisionnement global (%)	4	38

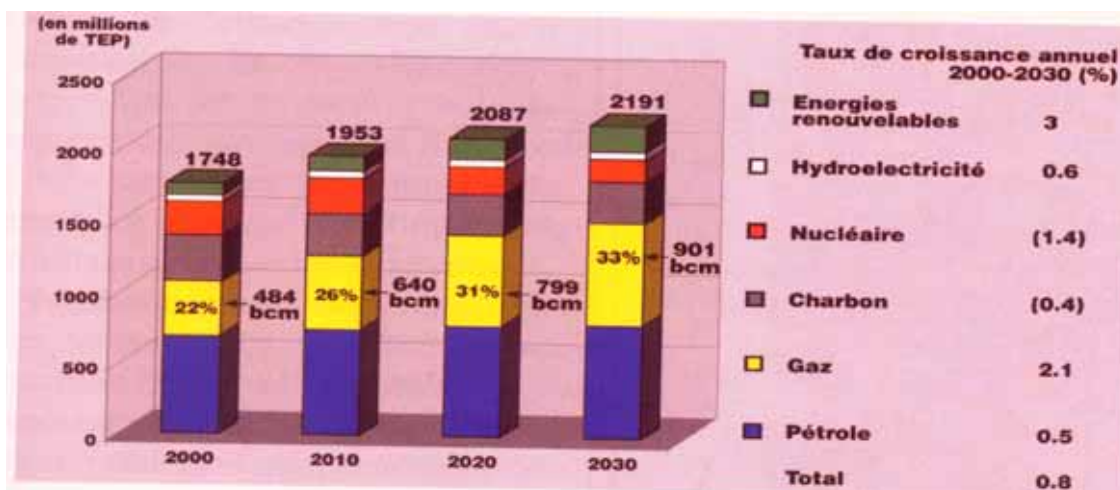


Figure I.1. Analyse des perspectives énergétiques mondiales [6]

1.1.3. Les complexes de liquéfaction de gaz naturel algérien

La société Sonatrach est la seconde société exportatrice mondiale de GNL et de GPL. Elle dispose aujourd’hui de quatre complexes de liquéfaction du gaz naturel, trois à Arzew et un à Skikda. Elle a livré au cours de l’année 2004, 60 milliards de m³ de gaz dont 59 % par voie gazoduc et 41 % par voie GNL. Les objectifs d’exportation de gaz, à l’horizon 2010, sont fixés à

85 milliards de m³. Les exportations de gaz empruntent essentiellement deux voies, les gazoducs et le GNL [2].

Aujourd'hui, Arzew est devenu un impressionnant port méthanier et une plate forme industrielle concentrant plus de deux tiers de la capacité de liquéfaction de gaz réalisée par la compagnie nationale Sonatrach [7].

Actuellement, Arzew abrite trois complexes de GNL à savoir, GL1Z, GL2Z et GL4Z (Camel) et deux complexes de GPL, GP1Z et GP2Z.

a) GL4Z (Camel): « le pionnier ». Entré en production en 1964 avec trois unités de liquéfaction et une capacité de production de 2 millions de m³ de GNL/an et de 18150 tonnes de butane/an, le complexe GL4Z constitue la mémoire vivante de l'industrie du GNL dont il est le pionnier. GL4Z est la première unité dans le monde à avoir utilisé le procédé de liquéfaction « cascade classique ».

b) GL1Z et GL2Z : Le complexe GL1Z entré en service en février 1978 est constitué de six trains de production de GNL, fonctionnant en modules indépendants les uns des autres. La production totale annuelle est de 17,563 millions de m³/an. Les composants lourds extraits du GN sont acheminés comme gazoline vers GL2Z pour l'exportation. La différence entre le GL1Z et GL2Z réside dans le fait que le procédé GL2Z est plus amélioré que celui de GL1Z et comporte les différences suivantes: l'extraction de GPL et l'extraction d'hélium. L'avantage du complexe GL1Z par rapport à GL2Z se situe dans la production d'un GNL dont le PCS (pouvoir calorifique supérieur) et la densité sont beaucoup plus élevés.

Pour ce qui est de l'environnement, le complexe est équipé de stations de traitement des effluents liquides qui sont exploitées au même titre que l'ensemble des installations selon les normes en vigueur.

Mise en service en 1981, la capacité installée du complexe GL2Z est de 17,82 millions de m³ de GNL avec six trains de liquéfaction. Il produit, en plus du GNL, des GPL (butane, propane), du condensât et du gaz de charge pour la fabrication de l'hélium. Ces produits sont

destinés à l'exportation. La particularité de ce complexe est d'abriter dans son périmètre deux filiales Hélios et Cogiz, dont il assure totalement les utilités et la matière première. GL2Z est l'une des plus grandes usines de liquéfaction dans le monde et constitue avec le GL1Z le plus grand pôle mondial de production de GNL.

Le GL2Z, dernier-né des complexes de la zone industrielle d'Arzew [8], est situé entre le complexe GP1Z à l'est et le complexe de liquéfaction GL1Z à l'ouest. Le GL2Z est conçu pour liquéfier 41251 millions de mètres cubes par jour de gaz naturel en provenance des champs gaziers de Hassi R'mel. Il comporte six trains ou modules de liquéfaction identiques d'une capacité de production de 9000 m³/jour. Ils sont conçus pour un fonctionnement autonome. La production de propane et de butane est acheminée par canalisations vers le complexe GP1Z pour commercialisation. Pour des raisons de flexibilité maximale, les installations de production, de stockage et de chargement de GNL des complexes GL1Z sont interconnectées.

A travers son processus de liquéfaction, on peut récupérer :

- 410000 tonnes de propane ;
- 327000 tonnes de butane ;
- 196000 tonnes de gazoline ;
- 140 millions de Nm³ de gaz de charge vers Hélios.

c) Complexe de liquéfaction de gaz naturel GL1K de Skikda: La production de la première goutte de GNL a été effectuée le 31 décembre 1972. Il faut rappeler qu'à l'époque le complexe GNL de Skikda représentait le plus grand complexe au monde. Le procédé de liquéfaction utilisé dans ces unités est le procédé Technip Air Liquide (TEAI). La capacité de production de GNL est 13,3 millions de m³/an. La spécificité du complexe GNL réside dans la valorisation de la plupart des sous-produits qui sont l'éthane, le propane, le butane et le condensât [9].

Pour l'année 2005, les performances de ces quatre sites sont résumées dans ce qui suit:

- Le complexe GL1Z a produit, un volume de 17873 milliers de m³ soit un plus de 310 milliers de m³ par rapport à l'objectif assigné.

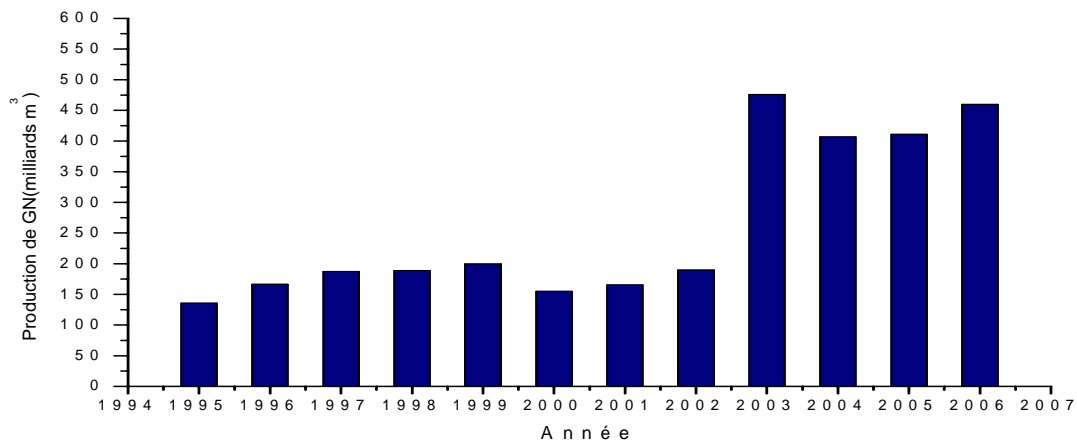
- Le complexe GL2Z a produit, un volume de 17880 milliers de m³.
- Le complexe GL1K a connu un manque à produire de 2316 milliers de m³ en raison de l'incident qu'a connu ce complexe le 19 janvier 2004 et de la reprise de production de l'unité 10 qu'en décembre 2005.
- Le complexe GL4Z a connu un manque à produire de 250 milliers de m³ [10].

La capacité actuelle de production de GN est de 144 Gm³. Les complexes de GNL et GPL placent Sonatrach à la deuxième position mondiale de GNL avec 41 millions m³ GNL exporté en 2005. Les trois complexes d'Arzew, dont le GL4Z opérationnel depuis 42 ans et un quatrième complexe à Skikda portent sa capacité de production de GNL à 42 millions m³ [11].

En tant que grand producteur et fournisseur de gaz naturel (Fig.I.2), le Groupe Sonatrach apporte une contribution significative dans le cadre du Développement Durable à l'échelle non seulement nationale mais aussi à l'échelle internationale. Cette contribution s'exprime par la mise à la disposition du Monde, d'une énergie plus propre engendrant moins de dommage pour l'environnement. Sonatrach contribue à l'effort de réduction mondiale des gaz à effet de serre, d'atténuation de la pollution atmosphérique.

L'Algérie a une très riche expérience dans l'industrie du gaz naturel liquéfié. Aujourd'hui, Sonatrach est la première société exportatrice de GNL. L'objectif de cette société, qui produit actuellement 20,6 millions de tonnes de GNL, est d'atteindre dans les prochaines années un volume de production de 32 millions de tonnes (459,82 milliards m³). Cet objectif sera réalisé grâce aux deux projets d'unités de GNL devant être construites à Arzew, dans le cadre du projet intégré de Gassi touil, et à Skikda, avec respectivement une capacité de production, à partir de fin 2011, de 4 millions et de 4,5 millions de tonnes, et grâce également au plan d'optimisation de la production des complexes existants [11].

En plus des gazoducs déjà opérationnels (Pedro Duran Farrell vers l'Espagne et Enrico Mattei vers l'Italie), Sonatrach projette de réaliser deux gazoducs vers l'Europe (Medgaz vers l'Espagne et Galsi vers l'Italie) ainsi que le Gazoduc Trans-saharien (Algérie – Nigeria).



**Figure I.2. Histogramme de la production annuelle de GN durant la période 1995- 2006
(Selon les rapports annuels de la Sonatrach 2004, 2005 et 2006)**

a) Le projet Medgaz

Medgaz représente un projet stratégique pour l'Algérie, l'Espagne et le reste de l'Europe. Il a pour objectif l'amélioration de la sécurité d'approvisionnement, reliant directement le marché européen à la source d'approvisionnement en gaz algérien.

D'une capacité initiale de 8 milliards de m³/an, Medgaz transportera le gaz naturel de Béni-saf sur la côte algérienne vers l'Espagne. La distance totale offshore du gazoduc est de 210km. Il passera sous la mer méditerranée avec une section centrale atteignant une profondeur maximale de 2160 mètres [12].

En Algérie, ce gazoduc d'une longueur de 550 km reliera Hassi R'mel à Béni-saf, alors qu'en Espagne, il sera relié au gazoduc Almeria-Albacete (300 km) appartenant à la société Enagas qui se chargera, à son tour, de son raccordement au réseau gazier espagnol et européen.

b) Projet Galsi

Le projet Galsi qui porte sur une capacité totale de 8Gm³/an, consiste à réaliser un gazoduc sur une distance de 1470 km environ, prenant son point de départ de Hassi R'mel pour aboutir à Castiglione Della Pescara, au nord de Rome, Italie. Il représente une liaison directe

entre l'Algérie et l'Italie via la Sardaigne. Sa mise en service est prévue pour la fin de l'année 2009.

La description préliminaire du tracé est présentée comme suit :

- Hassi R'mel – El kala (on shore pipeline/ Algérie) : longueur de 640 km
- El kala–Cagliari (offshore pipeline): longueur 310 km ; profondeur 1950 mètres
- Cagliari – Olbia (Sardaigne): longueur 300 km ;
- Olbia C.D.Pescaia (offshore pipeline) : longueur 220 km; profondeur 900 mètres [12].

L'objectif de la Sonatrach à l'horizon 2010-2011 est d'exporter 85 milliards de m³ de gaz grâce aux projets de gazoduc qui ont été lancés, le Medgaz et Galsi, qui relieront directement l'Algérie à l'Espagne et à l'Italie [13].

En prévision de l'extension de Trans Tunisian Pipeline Company (TTPC) dont la mise en œuvre est prévue en avril 2008, Sonatrach a signé quatre contrats avec des sociétés italiennes. La signature de ces contrats permet de réaliser des objectifs de commercialisation de gaz sur le marché international ciblant ainsi un niveau d'exportation de 85 milliards de mètres cubes par an à l'horizon 2010 [14-15].

1.1.4. Composition chimique du gaz naturel

Le gaz naturel peut contenir, en dehors du méthane, d'autres hydrocarbures tels que l'éthane, le propane, le butane, le pentane et à des concentrations plus faibles, des hydrocarbures plus lourds comme le montre le tableau I.2.

Les hydrocarbures en C3 et C4 forment la fraction gaz pétrole liquéfié (GPL). La fraction la plus lourde correspondant aux hydrocarbures à cinq atomes de carbone ou plus (fraction C5+) est appelée gazoline. Le gaz naturel peut contenir des constituants autres que des hydrocarbures, notamment de l'eau, des gaz acides (le dioxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré), de l'azote, de l'hélium, de faibles quantités d'hydrogène ou d'argon et même parfois des impuretés métalliques telles que le mercure et l'arsenic [1, 16].

Tableau I.2. Composition chimique du gaz naturel (GL2Z) [1].

Produits	Proportion moyenne	Température d'ébullition	Observations
CH ₄	83 %	-160°C	Teneur spécifiée, à
C ₂ H ₆	7 %	-90°C	contrôler
C ₃ H ₈	2 %	-45°C	Commercialisés à part
C ₄ H ₁₀	1.5 %	-12°C	
C ₅ +	0.5 %	-	
CO ₂	0.24 %	-80°C	Bouchage à basse température, à éliminer
N ₂	5.5 %	-196°C	Commercialisé à part
He	0.17 %	-270°C	
H ₂ O	50 ppm	+100°C	Risque de bouchage, à éliminer
Mercure (Hg)	< 1 µg/Nm ³	-	Corrosif pour le matériel, à contrôler

1.1.5. Traitement du gaz naturel

Le gaz naturel ainsi que ses différentes fractions peuvent être transportés sous diverses formes: gaz naturel comprimé (transport par gazoduc), gaz naturel liquéfié (GNL), gaz de pétrole liquéfié (GPL), et produits chimiques dérivés (méthanol, ammoniac, urée...). Certains composants des gaz naturels doivent être extraits soit pour des raisons imposées par les étapes ultérieures de traitement ou de transport, soit pour se conformer à des spécifications commerciales ou réglementaires. Il peut être ainsi nécessaire d'éliminer au moins partiellement l'hydrogène sulfuré H₂S (toxique et corrosif), le dioxyde de carbone CO₂ (corrosif et de valeur thermique nulle), le mercure (corrosif dans certains cas), l'eau (conduisant à la formation d'hydrates), les hydrocarbures lourds (condensant dans les réseaux de transport) et l'azote (de valeur thermique nulle) [1].

1.1.6. Procédé de Liquéfaction du gaz naturel

Pour un mélange, tel que le gaz naturel, la condensation a lieu sur un intervalle de température compris entre les points de rosée et de bulle. Par conséquent, un procédé de liquéfaction nécessite une quantité importante de réfrigérant pour atteindre cet objectif. En règle générale, un réfrigérant unique permet de réaliser un refroidissement de 60 à 90°C. Etant donné qu'une unité de liquéfaction demande un niveau de réfrigération d'au moins -160°C (température à laquelle le méthane se liquéfie sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique), deux boucles frigorifiques, le Propane et le MCR (réfrigérant à composants mixtes) sont utilisées.

Ces deux boucles fermées sont conçues sur la base du cycle frigorifique « Rankine ». Dans ce cycle, la réfrigération est assurée par la compression, le refroidissement, la détente et l'évaporation.

Le refroidissement à des températures supérieures à 35°C sera assuré par des refroidisseurs à eau de mer, entre 35 et -35°C par le propane, entre -35° et -150°C par le MCR et enfin de -150 à -160°C par la détente de l'azote.

Le changement de phase (gaz liquide) que réalise la liquéfaction facilite son transport à travers les mers. Un mètre cube de GNL produit par vaporisation environ 600 normaux mètres cubes de gaz. Etant donné que le GN est composé principalement de méthane et que la température de bulle du GNL à pression atmosphérique est de l'ordre de -160 °C, il convient d'atteindre cette température pour le liquéfier.

Le premier procédé de liquéfaction a été la cascade classique. Les cycles de réfrigération avec des corps purs étaient déjà utilisés et l'extrapolation fut relativement facile. La cascade classique est constituée de trois cycles de réfrigération placés en cascade :

Le cycle propane permet d'atteindre -35 °C.

Le cycle éthylène -100°C.

Le cycle méthane -155°C.

Un flash final à pression atmosphérique permet d'obtenir la température de bulle (-160°C) du GNL. L'apparition de puissants moyens de calcul par ordinateur a permis le développement d'une deuxième génération de procédé de liquéfaction avec la cascade incorporée au cycle à fluide mixte [1, 17].

1.1.6.1. Procédé en Cascade

La cascade traditionnelle de GNL emploie généralement du Propane, de l'Éthylène et du Méthane comme réfrigérants intermédiaires. D'autres combinaisons tel que : L'Ammoniac / Éthylène / Méthane ou Fréon 22/ Fréon 13 /Méthane sont possibles. Cependant, ils ne sont actuellement pas utilisés dans les procédés GNL en raison de leurs coûts très élevés.

Cascade incorporée à une pression

La vaporisation du fluide frigorigène s'effectue à une seule pression tandis que la liquéfaction du GN et du fluide frigorigène se fait dans des faisceaux séparés situés dans un même échangeur.

Cascade incorporée à deux pressions

La vaporisation du fluide frigorigène s'effectue dans les échangeurs à moyenne pression pour liquéfier le fluide frigorigène lui-même, et dans les échangeurs à basse pression pour liquéfier le GN.

Cascade incorporée à une pression et une seule condensation partielle à température ambiante

Le faible taux de compression est compensé par un grand débit du fluide frigorigène qui s'effectue en une seule pression tandis que la liquéfaction du GN et du fluide frigorigène s'effectue dans des faisceaux situés dans un même échangeur à plaque [17].

1.1.6.2. Procédé MCR pré refroidi au Propane

Le procédé de APCI (AIR PRODUCT) utilise une combinaison des deux cycles : Propane et MCR. Un cycle au propane pur permet de pré refroidir la cascade incorporée à

(– 35°C) conférant ainsi à ce procédé toute la souplesse désirée. L'autre avantage de ce procédé réside dans la taille de l'échangeur principal qui est moins encombrant que celui du cycle simple au MCR. Ce procédé est une cascade à deux fluides dans lequel le fluide ayant le point d'ébullition le plus bas est un mélange de réfrigérants mixtes, composé généralement d'Azote, de Méthane, de Propane et d'Ethane. Pour les températures en deçà –30°C et jusqu'à –150, la totalité du travail est assurée par le MCR.

1.1.7. Liquéfaction du gaz naturel du complexe GL2Z

L'usine de liquéfaction comprend six trains de liquéfaction indépendants qui fonctionnent en parallèle. Le gaz d'alimentation passe par les trois différentes voies de traitement suivantes:

1.1.7.1. Section de traitement de gaz

La section de traitement de gaz comprend trois étapes. Il s'agit de la démercurisation, de la décarbonatation et de la déshydratation.

Lors du traitement, les hydrocarbures lourds, présents sous forme de gouttelettes, sont retirés du GN. Leur élimination se fait dans un ballon séparateur 131 F. La phase liquide peut être envoyée soit vers les égouts d'eau huileuse soit vers le brûlot chaud (WLD) par l'intermédiaire du réchauffeur des utilités. L'étape suivante consiste en l'élimination du mercure par adsorption moléculaire dans le GN. A cette fin, un lit de tamis moléculaire recouvert de sulfate de cuivre (CuSO₄) est placé dans le ballon démercuriseur 142 D.

Ce dernier est maintenu par une couche de billes d'alumine (diamètre 20 mm) posée sur une grille métallique. L'importante capacité d'adsorption et la faible quantité de mercure contenue dans le GN (moins de 1 µg/Nm³) permettent un temps de fonctionnement relativement long et évitent une régénération. Il est toutefois prévu un séchage du tamis par un gaz chaud par une installation démontable [16-17].

La décarbonatation permet d'abaisser la teneur en CO₂ en dessous de 70 ppm du GN. L'élimination du CO₂ est basée sur un phénomène d'absorption suivie d'une réaction chimique.

Une solution aqueuse de monoéthanolamine (MEA) est mise en contact dans une colonne à plateau avec le gaz riche en CO₂.

La solution entrant par le haut et le gaz par le bas, le contact se fera à contre-courant. La réaction est exothermique et réversible. Ce qui permet d'éliminer le CO₂, de réutiliser la MEA et de fonctionner sans perte.

Le GN, à la sortie de la décarbonatation, est saturé en eau (1500 ppm). La section de déshydratation permet de retirer complètement cette eau pour obtenir, en sortie, une concentration inférieure à 0.5 ppm (1 à 1.4 ppm en pratique lors des démarrages). La déshydratation se fait en deux étapes, refroidissement et condensation à 21 °C dans le 141 C et 141 F et séchage par adsorption dans les sècheurs en utilisant des zéolites 4A.

La régénération des adsorbants se fait par une augmentation de la température du lit qui libérera les molécules emprisonnées. Celle-ci est effectuée par un circuit spécial faisant circuler un débit GN sec et chaud (288 °C) du bas vers le haut du sécheur. Cette circulation inverse permet un détassement du tamis moléculaire et un meilleur échange, une désorption prioritaire de la sortie du sécheur et un sens d'écoulement naturel.

1.1.7.2. Section de séparation et de liquéfaction

La section de séparation et de liquéfaction comprend deux étapes, la séparation des hydrocarbures lourds et la liquéfaction du gaz naturel et élimination de l'azote.

i) Description de la séparation

Le GN venant de la section déshydratation est refroidi par paliers successifs à environ – 31°C au travers de quatre échangeurs au propane C3 (103C à 106C). Par passage dans l'échangeur intermédiaire 107-C à contre courant, il est partiellement condensé par les vapeurs froides de la tête de la tour de lavage 101-E. Ce courant à deux phases alimente la colonne 101-E (15 plateaux à clapet) au niveau du 10ème plateau. Sous l'action d'un courant de reflux et d'un rebouilleur 108C, les hydrocarbures lourds tels que le C3, C4, C5... seront en grande partie condensés et séparés du C1. Ces produits lourds sont recueillis au fond de la 101-E et sont

acheminés ensuite vers le fractionnement. Les vapeurs de tête telles que l'Azote, l'hélium et le Méthane cèdent une partie de leurs frigories au GN en traversant le 107-C et se dirigent vers le faisceau chaud du 116-C (condenseur de tête de la 101-E). Par échange thermique avec le MCR, elles sont refroidies et partiellement condensées. La partie liquide est recueillie dans le ballon de reflux 108-F ; Les vapeurs de tête du 108-F sont acheminées vers le faisceau central GN /GNL où elles sont refroidies et condensées par le MCR. La partie liquide du ballon 108-F est envoyée comme reflux à la colonne 101-E par les pompes 106 J ou JA. La TV-505A permet de by passer le faisceau chaud du 116-C en cas de nécessité [17].

ii) Description de la liquéfaction

Au niveau du GL/2Z (Fig.I.3), la liquéfaction est obtenue grâce aux deux (02) boucles propane et MCR basées sur le cycle frigorifique « Rankine ». Le propane pré refroidit le GN alors que le MCR (composant mixte) permet de le refroidir et de le liquéfier dans l'échangeur principal 116C. Le rôle de la section de liquéfaction est de refroidir et de condenser le GN, d'extraire l'Hélium et l'azote pour la commercialisation, d'ajuster le pouvoir calorifique du GNL et de fournir du FG pour les chaudières. Les vapeurs de tête du ballon de reflux 108F se dirigent vers le faisceau central du 116C où elles seront refroidies par le MCR.

Ce courant monte dans le 116C en traversant le faisceau froid où il sera condensé par le MCR liquide issue de la détente à travers la JT froide. Le GNL liquéfié sort en tête du 116C et se dirige vers l'échangeur de gaz de rejet 117C. Dans cet échangeur à plaques, le GNL est refroidi en chauffant les vapeurs de tête du déazoteur 102-E et du ballon flash 110-F. A sa sortie, il se mélangera avec le courant des réinjections de C2 et C3. Ces deux courants (C2 et C3) sont également sous refroidis dans le 117C par les vapeurs de tête du 110F et 102-E et leur débit est régulé par les PV 503 et la FV 512. Ce mélange pénètre dans le 110F où, suite à un flash, les vapeurs sont séparées du liquide. Les vapeurs du 110F et 102-E seront donc réchauffées dans le 117C tout en refroidissant les réinjections C2, C3 et le GNL. Les vapeurs de tête du 102-E sont acheminées vers le 104J, tandis que celles du 110F sont dirigées soit vers Hélios pour produire de l'hélium liquide et de l'azote vapeur ou vers les réchauffeurs 157 CA/CB pour servir de combustible pour les chaudières (marche perturbée). Le GNL liquide sortant du fond du 110F sera sous refroidi dans le rebouilleur 124C par le GNL à -162°C du fond de 102-E, puis est

détendu à travers la LV 506 avant d'alimenter le déazoteur 102-E. Une ligne de by-pass avec la TV 516 a été prévue autour du 124C pour réguler la température. Dans le 102-E, le courant liquide de GNL descendant est en contact avec les vapeurs montantes pour séparer l'azote du GNL contrôlant ainsi les spécifications et le pouvoir calorifique. Le GNL du fond 102-E sera acheminé par les pompes GNL 110 J ou JA vers les bacs de stockage.

iii) Le système M.C.R

Dans un procédé de liquéfaction avec pré refroidissement au propane, le MCR (Réfrigérant à composants multiples ou mixtes) se compose de quatre constituants dont la composition est donnée dans le Tableau I.3

Tableau I.3. Composition du MCR

Composition MCR		
Composant	100 % de charge	115 % de charge
N ₂	2.7	2.7
C ₁	40.7	44
C ₂	54.4	47.9
C ₃	2.2	5.4

Le MCR fournit à l'échangeur principal la quantité de froid nécessaire à la liquéfaction du GN et la condensation des vapeurs de tête de la tour de lavage. Le principe utilisé est celui d'une boucle frigorifique classique basée sur le cycle « RANKINE ».

Le MCR est comprimé puis refroidi par le propane pour y être séparé en deux courants dans le X09 F. Ceux-ci sont détendus par les deux JT (JT chaude et JT froide) dans la calandre du X16 C (évaporateur). Le fluide frigorigène se compose de quatre produits différents travaillant chacun, en fonction de leur température de vaporisation, dans une zone spécifique de l'échangeur principal.

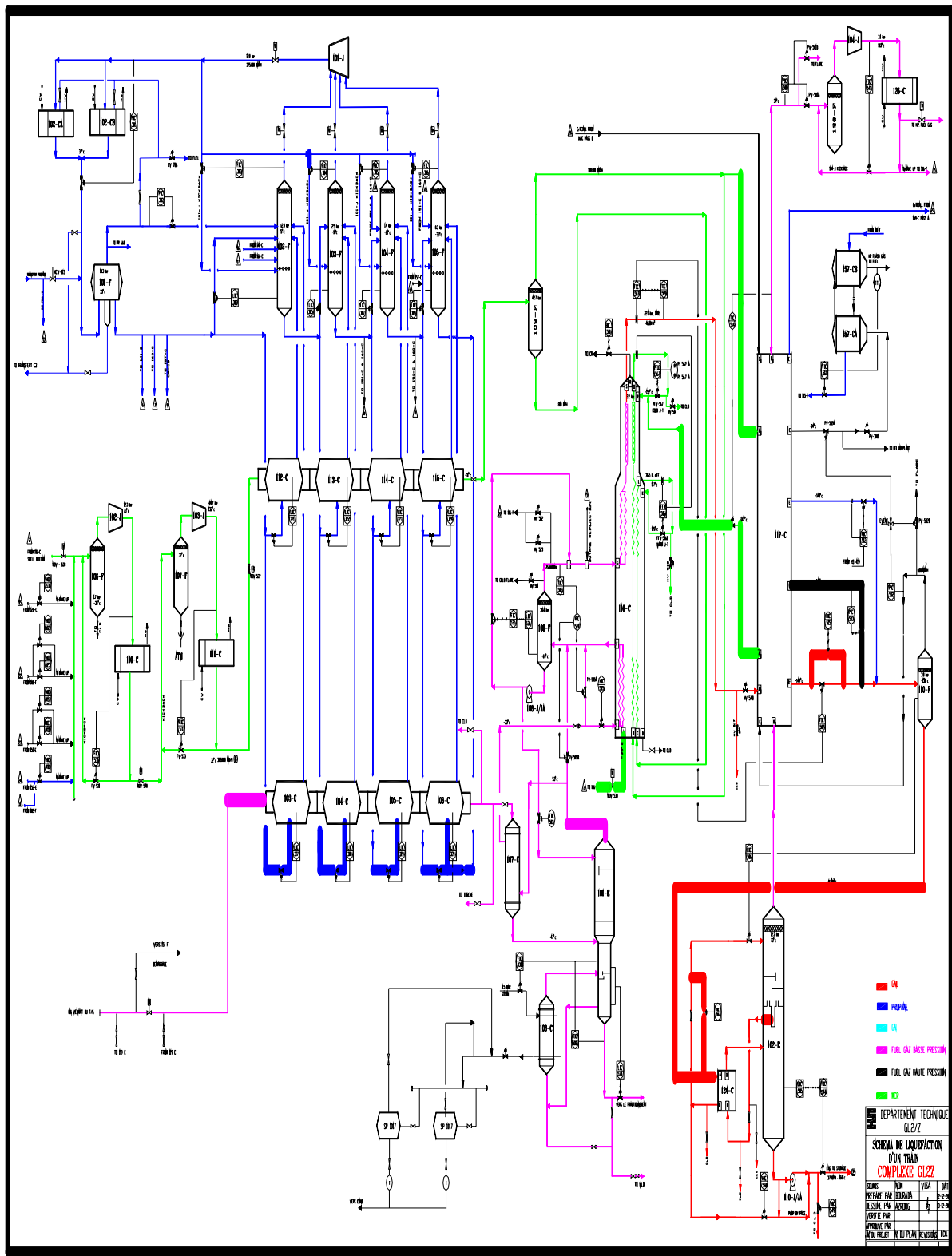


Figure I.3. Schéma du procédé de liquéfaction du gaz naturel du complexe GL2Z

iii) La boucle propane

La boucle de réfrigération au propane est utilisée dans les procédés de liquéfaction du gaz naturel comme une partie d'un cycle de réfrigération en cascade. Elle vise à éliminer la chaleur du cycle de réfrigérant multi composant qu'est le MCR, et à pré refroidir le gaz naturel avant l'étape de la liquéfaction. Le système propane utilisé au niveau du complexe GL2Z est une boucle de réfrigération à quatre niveaux de pressions et de températures. Elle permet une approche précise de la température du gaz d'alimentation et du MCR, d'où son efficacité dans les procédés de liquéfaction. La puissance frigorifique de cette boucle est utilisée à 75% dans les chillers MCR, à 15% dans les chillers GN et à 10% pour les diverses utilisations (voir annexe I.1).

1.1.7.3. Section de fractionnement

La section de fractionnement traite le gaz provenant du bas du ballon de séparation. Le système de fractionnement des hydrocarbures lourds permet la de-éthanisation (récupération de l'éthane), la dépropanisation (récupération du propane) et débutanisation (récupération du butane) (voir annexe I.1)

i) Rôle du fractionnement

Compte tenu du procédé de liquéfaction du gaz naturel utilisé au complexe GL2Z, à savoir l'utilisation d'un réfrigérant mixte ou MCR à base d'azote, de méthane, d'éthane et de propane ainsi que l'existence d'une boucle au propane, il est nécessaire de séparer les constituants du gaz naturel afin:

- De réajuster la composition et compenser les fuites du MCR.
- D'alimenter et compenser les fuites de la boucle propane en propane pur.
- De réinjecter l'éthane et le propane dans le circuit de GNL dans la limite des spécifications.

La fourniture de ces appoints est donc le premier rôle de cette section. Le surplus des produits tels que le propane et le butane est commercialisé. L'éthane est destiné au fuel gaz pour alimenter les chaudières. Il est utile de séparer les produits lourds et d'en récupérer ceux utiles au procédé. Le fractionnement est donc une unité chargée d'effectuer cette séparation pour fournir des produits purs réutilisables [17].

ii) Utilisation des produits

Les produits suivants sont utilisés dans différentes opérations :

a) Réinjection de l'éthane, du propane et du butane : Elle permet de régler la qualité du GNL (pouvoir calorifique) pour les spécifications commerciales.

b)-Appoint de propane : La boucle au propane subit des pertes (fuites, régulation du système, purges). Ces pertes sont compensées par des appoints de C₃ pur à 99.8%.

c)- Appoint MCR : Il est nécessaire de réajuster la composition MCR afin d'améliorer le travail de l'échangeur principal.

d)- Stockage des produits GPL : La commercialisation des C₃ et C₄ vers GPL dispose de bacs de stockage. Le C₅₊ est utilisé comme produit commercial vers RTO ou GPL et comme combustible dans les chaudières.

e)- Autres possibilités de sorties des produits : gaz combustible (C₁, C₂, C₃, C₄) ainsi que torche et brûlot (marche perturbée, démarrage, arrêt). Lorsque les trains de GNL fonctionnent en mode avec extraction, l'éthane (C₂), le propane (C₃) et le butane (C₄) sont fabriqués en tant que produit. En mode sans extraction, ces courants ne sont pas envoyés au stockage, mais sont réinjectés dans le GNL, dans la mesure du possible, en tenant compte des tolérances des spécifications du GNL. L'éthane, le propane et le butane en excès, qui ne peuvent pas être réinjecter dans le GNL, sont envoyés vers le gaz combustible.

iii) De-éthanisation

La séparation en deux couples « C₁, C₂ » et « C₃, C₄, C₅₊ » de la charge venant du fond de la tour de lavage. La séparation du C₂ pur s'effectue par condensation partielle dans le condenseur de tête.

iv) Dépropanisation

Le dépropaniseur reçoit les produits de fond du de-éthaniseur. La distillation de ces produits donne du C3 en tête de colonne. Les C4 et C5+, obtenus en fond de colonne, sont dirigés vers le débutaniseur.

Les produits de tête seront soutirés de différents circuits selon les critères de pureté imposés par les différentes utilisations (procédé ou client):

- stockage vers GPL soutiré de l'excès de reflux
- réinjection vers GNL même provenance (choix entre réinjection ou stockage)
- appoint vers boucle propane soutiré de la phase liquide du 8^{ème} plateau et qui constitue la phase la plus pure.
- appoint circuit MCR soutiré de la phase vapeur en tête du DC3
- gaz combustible / torche chaude

v) Débutanisation

C'est la séparation du C4 (isobutane et normal butane) de la gazoline (iso pentane et normal pentane, heptane, hexane etc..). Du fait qu'à la pression atmosphérique, la gazoline est sous forme liquide et le C4 sous forme vapeur, la colonne de débutanisation aura moins de plateaux et les dimensions des équipements sont plus réduites en raison du faible débit à traiter.

v. 1) Direction des produits

a- produit de fond gazoline :

Il est stocké dans deux bacs situés dans le complexe pour la commercialisation (RTO, GPL) et pour l'école de feu. Son utilisation comme combustible dans les chaudières est supprimée.

b- produit de tête butane :

Le DC4 ne possède pas de soutirage latéral. La pureté des produits de tête ne constitue pas un problème (obtention facile) et le débit vers le condenseur est peu important. Tous les produits de tête sortiront sous deux formes :

- vapeur vers gaz combustible ou torche chaude
- liquide sur l'excès de reflux vers stockage au GPL (après le 160 C) ou bien vers réinjection GNL

- Le C4 (liquide sur l'excès de reflux) peut être dirigé vers GL1Z.

I.1.7.4. Le système fuel gaz

Le système fuel gaz consiste à récupérer les gaz perdus sortant des sections de chaque train afin de les utiliser comme source d'alimentation des chaudières [17].

Le fuel gaz (FG) représente environ 10 à 15 % de la quantité de gaz introduite dans un train de liquéfaction et ceci va dépendre de l'exploitation de l'unité. Selon la quantité de fuel gaz produite, on peut déterminer l'efficacité de l'unité qui est le rapport entre le débit total de la vapeur utilisée par les turbocompresseurs et le débit GNL produit.

i) Appoint GN dans le réseau fuel gaz

Cet appoint est nécessaire pour maintenir le réseau fuel gaz à la pression normale de fonctionnement des chaudières. Le débit d'appoint augmente lorsque les évaporations de GNL dans les bacs de stockage GNL ne sont pas totalement reprises. Du fait de l'indisponibilité des compresseurs de reprise, ces évaporations sont alors torchées.

ii) Sources de gaz combustible

❖ Section liquéfaction :

- ❑ Ballon de détente FG H.P (110F) : Les vapeurs de détente sont générées par la réduction de la pression du GNL de 23 .1 b à 3 .8 b. Ce ballon est la première étape de la réduction de la teneur en azote du GNL. Ce gaz contient environ 43% de N₂. Il est acheminé vers HELIOS directement et peut être envoyé vers le collecteur FG sans qu'il soit nécessaire de le comprimer (cas de non conformité aux analyses ou d'augmentation de la pression du collecteur d'alimentation d'HÉLIOS).
- ❑ Déazoteur 102E : les vapeurs de détente sont générées par la réduction de la pression du GNL de 3 .8 b à 0 .2 b .Cette colonne est l'étape finale de la réduction de la teneur en azote du GNL avant son stockage. Ce gaz contient environ 45 % de N₂. Il est nécessaire de le comprimer avant de l'envoyer vers le collecteur FG.
- ❑ Gaz d'étanchéité des compresseurs

Les gaz venant des purgeurs d'huile des compresseurs 101J ,102J ,103J et 104J ne constituent qu'un apport minime de gaz combustible.

❖ Section fractionnement:

Deéthanisation : Quand les spécifications sont atteintes, l'éthane en excès ne doit plus être réinjecter dans le GNL. L'éthane réfrigérant, est alors utilisé comme gaz combustible.

Dépropanisation et débutanisation : le propane et le butane, qui sont hors spécifications ou en cas d'augmentation de pression, sont envoyés vers le collecteur gaz combustible.

❖ Autres sources :

Le gaz de régénération des sécheurs : Normalement, ce gaz est comprimé et réinjecté dans le circuit du gaz d'alimentation. Dans le cas où le compresseur de régénération 141 JA serait indisponible, ce gaz est envoyé vers le collecteur FG.

Ballon d'hydrocarbures 137F : En cas d'augmentation de pression dans ce ballon, l'excès est envoyé vers le collecteur FG.

N .B : De toutes les sources de gaz énumérées, le 102E est la première source (58 à 76%), le dééthaniseur fournit environ 10%. Après combinaison des flux de gaz, il sera envoyé vers le ballon mélange 171F et l'excédent sera collecté dans le réseau commun de l'usine.

1.1.7.5. Dégivrage d'un train

C'est la première étape impérative dans le démarrage. Cette opération à pour but d'éliminer toute trace d'humidité dans les circuits et éviter ainsi des bouchons de glace dans les systèmes cryogéniques lors du refroidissement. La durée de cette opération peut aller de quelques heures à 30 jours. Elle dépend de la quantité d'eau présente dans les circuits de train de liquéfaction [18].

Le dégivrage des sections cryogéniques réduit la teneur en humidité à une valeur inférieure à 20 ppm et permet ainsi d'éliminer les hydrocarbures lourds et éventuellement le mercure. Il consiste à faire passer dans tous les circuits et les équipements cryogéniques un débit de gaz (azote et GN) allant de 40000Nm³/h à 80000Nm³/h à une température moyenne de 70°C.

Le gaz provient soit du train à dégivrer après mise en service de la section traitement gaz ou d'un autre train en service en utilisant la ligne GNT commune aux six trains. Ce gaz sec et chaud est acheminé dans les différentes sections à savoir la boucle propane, la séparation, la liquéfaction et circuit FG, la boucle MCR et le fractionnement.

i) Description du circuit de dégivrage

Chaque train est équipé d'un réchauffeur de GD (119C) et d'un circuit réparti selon deux pressions bien distinctes. Le gaz traité venant de la section traitement des gaz ou d'un autre train doit avoir une teneur en CO₂ inférieure à 70 ppm et une humidité inférieure à 0.5 ppm. Extrait en amont 103C, ce gaz est ensuite envoyé dans le réchauffeur 119 C où il est chauffé à contre courant par de la vapeur 4.5 bars.

Le principe est le suivant : circulation du GN après traitement à travers le 119C avec chauffage progressif (au fur et à mesure de la circulation dans l'équipement à dégivrer). Il est également possible d'utiliser de l'azote chauffé.

Le dégivrage ou séchage s'effectue par purges continues. Les mesures suivantes doivent être prises au préalable :

- Isoler et purger les refroidisseurs et les échangeurs à eau de mer.
- Ouvrir les by-pass des vannes automatiques
- Pour éviter la saturation des sécheurs lorsque le 141-C est hors service, il faut limiter le débit de gaz dégivrage à 40000 Nm³/h si

I.1.7.6. Démarrage et arrêt d'un train de liquéfaction

Après le dégivrage, deux opérations sont nécessaires avant l'entrée en production du train. La première est le pré refroidissement de l'échangeur principal qui dure 8 heures et consomme 40000Nm³/h de GN. La seconde est le refroidissement final de l'échangeur principal qui dure également 8 heures et consomme un débit de 80000 Nm³/h.

Les temps indiqués sont ceux du design et sont respectés dans toutes les opérations de démarrage, d'arrêt et de dégivrage [18].

Démarrer une section, c'est partir d'un état initial et amener la section à un état de production. Toutes les manœuvres à effectuer pour la mise en service dépendront de l'état initial. Ce paragraphe traitera des étapes à suivre et des procédures nécessaires pour la mise en service de la section liquéfaction après un arrêt de courte ou de longue durée. En général, un train de liquéfaction peut s'y trouver dans différents états avant sa mise en service pour diverses raisons :

a- démarrage initial : c'est le premier démarrage après l'étape de la construction

b- démarrage après travaux : Train à l'arrêt isolé par joints pleins et mis sous air. C'est le démarrage après intervention extérieure sur l'unité (ouverture des capacités, démontage des équipements et d'appareils, soudure, etc.). Le démarrage dans ce cas est considéré comme un démarrage à froid : inerte, pressuriser à l'azote et déposer les joints pleins mis en place. Il s'ensuit une vérification minutieuse.

c- démarrage après arrêt de longue durée : La section ayant été mise en attente, les capacités vidangées et l'installation doivent être maintenues sous pression d'azote ou de GNT, ou en conservation sous pression de GN / FG / C₃ avec tous les collecteurs disposés.

Dans ce cas, des mesures de teneur d'oxygène doivent être effectuées au niveau de quelques équipements tels que : 101F, 105F, 106 J ou JA, calandre 116C, 110 J ou JA etc....

d- Démarrage après arrêt de courte durée : La section a été gardée avec le maximum de ses paramètres pour être remise en service le plus rapidement possible.

A partir de la classification faite, nous pouvons définir une procédure générale qui sera appliquée pour un démarrage initial et aussi pour un démarrage après travaux. Pour les autres cas de démarrage, il sera nécessaire d'appliquer une partie de cette procédure selon l'état de la section :

- Lavage à l'eau : il permet un premier gros nettoyage de la section. Le matériel fragile (pompe, vanne, instrumentation, etc.) doit être démonté et protégé.
- Lessivage aux produits chimiques : il permet de dégraisser et de passiver les tuyauteries neuves.

- Rinçage : il enlève les traces des produits chimiques issus du lessivage.
- Soufflage à l'air : il permet d'éliminer les gros débris et la plus grande partie d'eau résultant du lavage.

Les collecteurs de vapeur pourront être soufflés à la vapeur. A partir de ce point, tout le matériel devra être en place (vannes, soupapes, pompes, instrumentation, etc.).

e- Inertage : il permet d'éliminer l'oxygène contenu dans les circuits de la section et peut se faire de deux façons :

Inertage en continu : balayage en continu avec de l'azote vers l'atmosphère. Il est utilisé pour les conduites et le petit matériel

Inertage en discontinu : c'est une série de mise en pression à environ 2 b et de décompression à 0.5 b jusqu'à ce que la concentration d'oxygène soit inférieure à 0.5 %. Il est utilisé pour les grandes capacités et les circuits compliqués.

Pour tout inertage de section ou de capacité on emploie les mêmes procédures à savoir,

- Azote et flexibles disponibles ;
- Vérification générale du matériel (vannes RV etc....) ;
- Isolement de la section ;
- Disposition des circuits concernés ;
- Choix des points d'injection d'azote : point bas le plus proche de la capacité. Le nombre d'injection étant prédéterminé par la grandeur de la section ;
- Pressurisation à 02 bars et mesure des pressions aux points éloignés de l'injection ;
- Choix des points de décompression : sur les points hauts mais on peut utiliser les points bas pour purger éventuellement ;
- L'inertage a pour but d'éliminer l'air restant donc la décompression doit être la plus rapide possible ;
- Procéder à des pressurisations et des décompressions successives jusqu'à ce que la teneur d'O₂ soit inférieure à 0.5 % ou jusqu'à ce que la teneur en gaz soit inférieure à la limite d'explosivité.

f- Dégivrage : il permet d'éliminer toutes les traces d'humidité dans les circuits par un balayage avec du gaz sec et chaud à travers toute la section et sera évacuée vers la torche.

g- Pressurisation : cette opération permet d'amener toute la section à la pression de service. Elle se fera par paliers pour permettre de vérifier les fuites sur la section.

h- Démarrage : il permet d'amener le train aux paramètres de marche, donc en production.

i- Arrêt : un arrêt d'unité peut être effectué pour différentes raisons, nous obligeant à réaliser différentes manœuvres. On distingue deux classes d'arrêt :

Arrêt programmé ou arrêt normal : c'est un arrêt décidé où toutes les opérations à entreprendre seront définies dans le temps. Il se fait en toute sécurité en ce qui concerne le personnel et le matériel.

Arrêt d'urgence : c'est un arrêt imposé par les circonstances. En général, l'unité sera mise automatiquement en position de sécurité, les actions de l'opérateur seront donc orientées pour conserver cette sécurité et prévoir un démarrage rapide.

A cette classification, on peut ajouter la notion de la durée de cet arrêt : arrêt de longue durée, arrêt pour travaux et arrêt de courte durée.

L'arrêt de courte durée (bref) d'un train peut avoir lieu fréquemment suite au :

Dégivrage des sections froides suite à un bouchage, réparation ou interventions mineures, coupure de l'alimentation GN pour diverses causes, niveau haut dans les bacs de stockage de GNL ou autres raisons nécessitant un arrêt d'une durée inférieure à 08 heures.

L'arrêt d'un train pour une longue durée, nécessite de réchauffer l'échangeur principal jusqu'à une température positive (30°C) pour vaporiser les traces de mercure de l'échangeur en aluminium. Cette opération dure de 6 à 8 heures et consomme 40000 Nm³/h de GN [18].

I.2. Gaz torchés

I.2.1. Introduction

Ce sont les vapeurs de gaz non liquéfiées qui sont brûlées dans des torches. Des systèmes de torche sont prévus pour l'évacuation, sans danger, des vapeurs et des liquides dégagés au démarrage, en régime perturbé et en fonctionnement normal à l'aide de divers événements et purges. Les gaz entrent dans le système de torche par un collecteur principal et sont dirigés vers les torches où ils seront brûlés à une certaine distance de l'usine pour éviter de créer tout danger [19].

Quelques photos de torches du complexe de liquéfaction du gaz naturel d'Arzew sont montrées dans la figure I.4.



Figure I.4. Photos de torches du complexe de liquéfaction du gaz naturel d'Arzew.

L'origine des gaz torchés est principalement le torchage des gaz associés aux champs pétroliers (Amont) et celui du gaz naturel aux champs gaziers (Amont) et aux unités GNL (Aval). Depuis les années soixante-dix, Sonatrach s'est fixé pour objectif de réduire les gaz associés torchés dans ses champs de production. Elle a déployé un effort considérable pour la réduction de ces gaz torchés. Parmi les principales réalisations, On peut citer :

- Construction d'installations pour la récupération des condensas et des GPL à partir des gaz associés,
- Production du propane et du butane pour une utilisation domestique et du GPL comme combustible pour moteur,
- Construction d'unités de réinjections des gaz dans les champs pétroliers,
- Accroissement de la capacité de réinjections disponible qui devient supérieure à la capacité requise pour éviter le torchage pendant les arrêts des actions de maintenance,
- Construction d'unités à pression réduite pour la récupération des gaz associés,
- Unités de compression pour alimenter les unités de récupération de GPL,
- Renouvellement et réaménagement des réseaux de torches pour des raisons de sécurité et de protection de l'environnement,
- Séparation des liquides contenus dans les gaz torchés,
- Amélioration de la combustion pour diminuer l'impact sur l'environnement,
- Extension de la capacité de séparation gas/oil,
- Optimisation du réseau de collecte des champs pétroliers,
- Revamping des installations de l'amont.
- Réinjection dans les champs de gaz humide pour maximiser la récupération des liquides.
- Réalisation de systèmes de gaz lift
- Utilisation des gaz associés comme gaz combustible.
- Construction d'un réseau de transport pour collecter le gaz.

32 projets de récupération des gaz torchés ont été réalisés depuis 1973, tandis que les volumes de gaz associés produits ont pratiquement été quadruplés ces 33 dernières années, le taux de torchage est passé de 80% en 1970 à 11% en 2003 [3] (Fig.I.5).

En 2003 pour une production globale de 176 milliards de m³ de gaz associés et non associés, les gaz torchés ne représentent que 2,9%. L'objectif à moyen terme est de réduire le taux du torchage à moins de 7%. Un montant global de 220 millions de US\$ a été alloué pour la réduction des gaz torchés. Plusieurs projets sont inscrits au Plan à Moyen Terme (2003-2007) de Sonatrach [11].

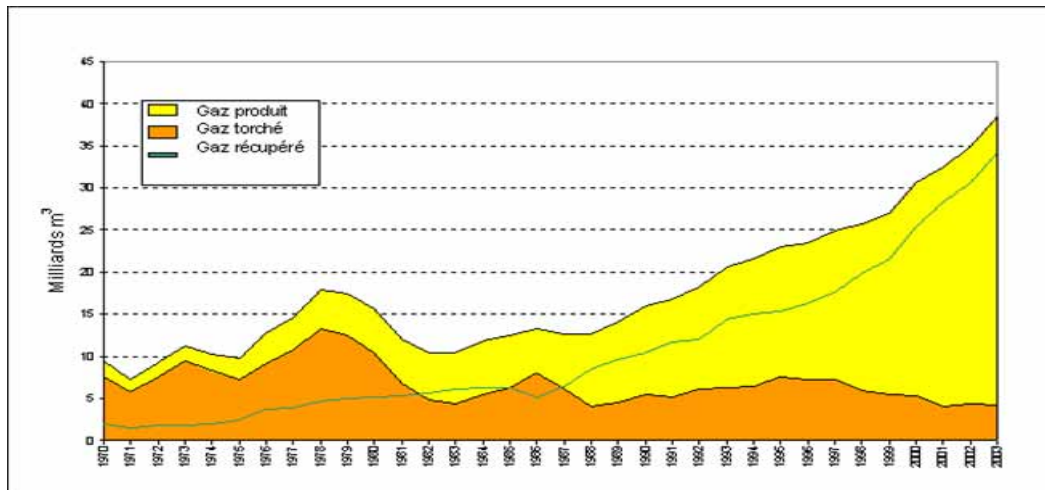


Figure I.5. Evolution de la récupération des gaz associés torchés (1970-2003) [8]

I.2.2. Système de torche

La vapeur inflammable et un grand nombre de vapeurs toxiques et corrosives peuvent être transformées en composés moins dangereux par combustion. On accomplit généralement cela au moyen de torches en hauteur ou au niveau du sol. Le choix du type ainsi que le calcul des caractéristiques spéciales requises dépendent de plusieurs facteurs y compris :

- la disponibilité d'espace,
- les caractéristiques du gaz torché telles que composition, débit, pression,...
- les facteurs économiques comme l'investissement initial, le coût d'exploitation et les relations publiques.

Etant donné qu'une torche en hauteur entraîne une combustion en hauteur, elle ne nécessite pas de grande surface sans obstacle et peut être située dans une zone de procédé ou à sa périphérie. Un facteur critique à considérer est l'exposition à la chaleur radiante du personnel

restant ou allant dans la zone du procédé pour des interventions d'urgence, lorsqu'un important dégagement de vapeurs est probable.

Une torche au sol est très semblable à une torche en hauteur. Cependant, elle ne requiert pas de structure et est donc plus économique à cet égard. Son principal inconvénient est qu'elle doit être bien isolée des installations, ce qui nécessite beaucoup d'espace. Selon le dégagement de chaleur, la distance minimale sans obstacle autour d'une torche au sol peut varier de 75 à 150 m [19].

Un avantage des torches au sol est que la maintenance en est facilitée. Cependant, les torches au sol ne sont pas recommandées pour le brûlage des produits toxiques.

Un moyen d'allumage à distance doit être fourni. Le type le plus courant est un générateur de front de flamme, tel ceux utilisés sur les torches chaudes et froides de GL2/Z, dans lesquelles le gaz et l'air sont mélangés en un composé inflammable qui est allumé par une étincelle produite en mettant sous tension une bougie. On utilise un bouton poussoir pour mettre la bougie sous tension. Le front de flammes est ensuite monté dans la torche au moyen de la ligne d'allumage ; il est dirigé vers les brûleurs grâce à la vitesse du mélange gazeux qui dépasse la vitesse de brûlage.

Une protection contre les retours de flamme doit être prévue selon l'une des méthodes disponibles :

1. Un arrêt flammes peut être utilisé dans le cas de décharge de vapeurs sèches non corrosives ne contenant aucun liquide susceptible de congeler ou de boucher le dispositif. Il convient également de s'assurer que de l'air ne sera pas aspiré dans la torche à cause d'un refroidissement après une décharge chaude.

2. Les joints moléculaires empêchent la pénétration d'air en inversant le flux du gaz de façon que le gaz de purge plus léger se trouve au-dessus de l'air qui aurait pu pénétrer dans la torche.

3. Un débit continu de gaz de purge peut également empêcher la pénétration d'air dans le système de torche ; Cependant, il doit être introduit en un ou plusieurs points dans le système de décharge

très éloigné de la torche. Le débit doit être contrôlé au moyen d'un orifice fixe afin d'assurer un débit continu. Le passage de gaz sans oxygène a pour but de limiter la concentration d'oxygène à 6 % à 7.6 m du nez de la torche [19].

I.2. 3. Réduction des gaz torchés

i) Introduction

Les substances et les ressources en hydrocarbures découvertes ou non découvertes situées dans le sol et le sous-sol du territoire national et des espaces maritimes doivent être exploitées en utilisant des moyens efficaces et rationnels afin d'assurer une conservation optimale, tout en respectant les règles de protection de l'environnement régies par la loi N° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005 relative aux hydrocarbures [20].

Les articles suivants décrivent les activités régies par la présente loi dans la production du gaz naturel et spécifique au gaz torchés;

Art. 52. — Le torchage du gaz est prohibé. Cependant, et exceptionnellement pour des durées limitées qui ne peuvent excéder 90 jours, l'agence nationale pour la valorisation des ressources en hydrocarbures (ALNAFT) peut accorder une autorisation de torchage à la demande de l'opérateur. L'opérateur sollicitant cette exception doit s'acquitter d'une taxe spécifique payable au Trésor public, non déductible, de huit mille (8000) DA par millier de normaux mètres cubes (Nm³) sans préjudice de l'application de l'article 109 ci-dessous. L'agence nationale pour la valorisation des ressources en hydrocarbures (ALNAFT) se charge du contrôle des quantités torchées et s'assure du paiement par l'opérateur de cette taxe. Cette taxe est actualisée suivant la formule suivante :

— taux de change moyen à la vente du dollar des Etats-Unis d'Amérique en dinars, du mois calendaire précédant chaque paiement, publié par la Banque d'Algérie divisé par quatre-vingts (80) DA et, multiplié par le montant de la taxe fixée ci-dessus. L'actualisation de cette taxe spécifique est appliquée au premier (1er) janvier de chaque année.

Art. 59. l'agence nationale pour la valorisation des ressources en hydrocarbures (ALNAFT) est chargée de :

Délivrer des autorisations exceptionnelles de torchage du gaz et de s'assurer du paiement de la taxe spécifique comme stipuler à l'article 52.

Art. 109. — Une période maximale de mise en conformité de sept (7) ans à compter de la date de publication de la présente loi au *Journal officiel* de la République algérienne démocratique et populaire, est accordée pour adapter les opérations, les installations et les équipements réalisés avant la date d'entrée en vigueur de la présente loi aux textes législatifs et réglementaires fixant les normes et standards techniques de sécurité industrielle, de prévention et de gestion des risques majeurs et de protection de l'environnement. Par ailleurs, et en dérogation à l'article 58 de la présente loi, quand SONATRACH-S.P.A est le seul contractant ou concessionnaire, tout différend né de l'interprétation et/ou de l'exécution de tout contrat ou acte de concession, est réglé par arbitrage du ministre chargé des hydrocarbures en l'absence d'un règlement à l'amiable.

Art. 112. — Les dispositions prévues par la présente loi sont applicables à compter de la date de sa publication au *Journal officiel* de la République algérienne démocratique et populaire.

Dans le but d'aider les gouvernements ainsi que l'industrie pétrolière et gazière dans leurs efforts continus à réduire le torchage et la ventilation des gaz notamment ceux associés à l'extraction du pétrole, un projet intitulé « GGFR : *Global Gas Flaring Reduction Initiative* » a été initié en novembre 2001 par la Banque Mondiale en collaboration avec le gouvernement de Norvège, projet lequel a été débattu lors de la conférence internationale d'Oslo en avril 2002

Le Gouvernement algérien, et en particulier le Groupe Sonatrach sont membre fondateur et partie prenante de ce projet qui vise à réduire les émissions de gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique.

ii)-Objectif du projet

L'Algérie étant identifiée parmi les dix pays à torchage important, bénéficiera durant les deux premières années de ce partenariat d'une attention particulière.

Ce partenariat vise à :

- 1- Encourager les investissements afin de réduire le torchage du gaz ;
- 2-Améliorer l'accès au marché international du gaz ;
- 3-Fournir de l'assistance technique pour développer d'éventuels marchés pour l'utilisation du gaz torché comme gaz combustible ;

4-Faire bénéficier les entreprises de mécanismes de financement pour les projets de récupération des gaz torchés par des banques et des fonds internationaux ;

5-Vulgariser l'information, y compris les meilleures pratiques internationales et les meilleures technologies disponibles pour la réduction du torchage.

6-Promouvoir l'utilisation locale à faible échelle du gaz (y compris le GPL) dans les zones où le gaz est actuellement torché.

Ces deux projets d'études sont :

1- Projet d'évaluation pour l'utilisation des gaz associés torchés en Algérie (*Algeria- Assessment for the utilization of flare gas*)

2- Projets pilotes d'application du mécanisme de développement propre (MDP) pour la réduction des gaz torchés en Algérie (*Clean Development Mechanism -CDM- pilot projects for gas flaring reductions in Algeria*)

I.2. 4. Différents types de torches.

Les systèmes de torches du complexe GL2/Z comportent quatre (04) torches surélevées et un brûlot (Fig.I.6) [21].

i)-Torche basse pression de GNL

Elle reçoit les vapeurs de GNL des installations auxiliaires provenant des zones de stockages

ii)-Torche froide de procédé

Elle reçoit les courants d'hydrocarbure des trains de procédé soumis à une température au dessous de 0°C

iii)-Torche chaude de procédé

Elle reçoit tous les courants d'hydrocarbure des trains de procédé contenant des substances susceptibles de geler ou de se condenser si elles sont exposées à une température de 0°C.

iv)-Torche de gaz de refroidissement des méthaniers

Elle reçoit des vapeurs de mise en froid des méthaniers de même que celles de GNL déchargées sur le poste de chargement du GNL.

v)- Brûlot :

Le liquide collecté dans les ballons séparateurs des torches et aux points bas des lignes de vapeurs des torches est dirigé vers le brûlot pour évacuation.

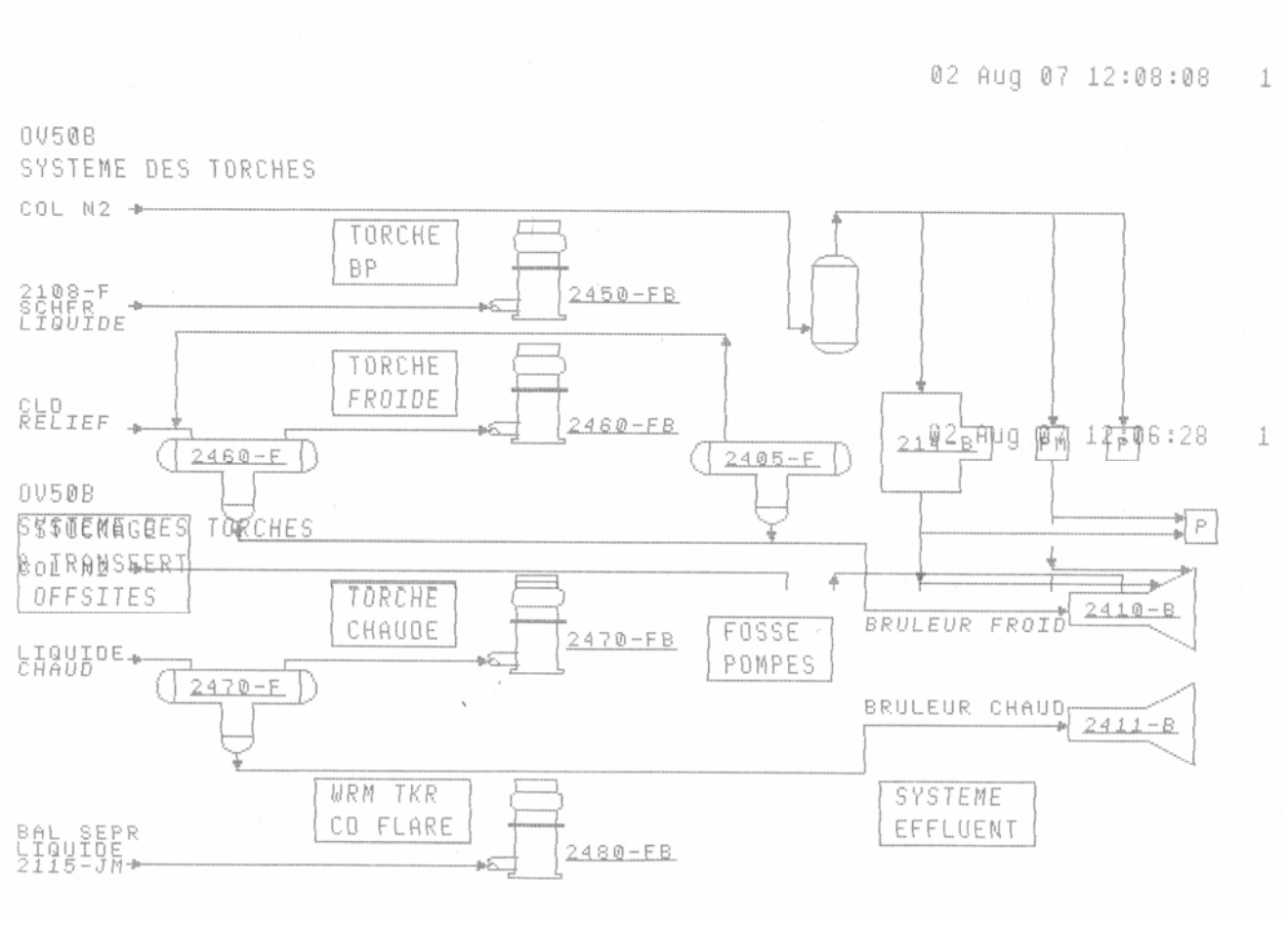


Figure I.6. Système de torches du complexe GL2Z

I.2. 5. Les principales sources des gaz torchés

Les gaz torchés à partir des torches froide et chaude sont originaires de différentes sources (Fig. I.7) :

- a)- Les gaz torchés à partir de l'absorbeur : Le gaz naturel est envoyé vers la torche chaude tant que la teneur en CO_2 n'est pas inférieure à < 70 ppm.
- b)- Les gaz torchés à partir des sécheurs : Durant la phase de déshydratation, le gaz humide est envoyé vers la torche chaude tant que la teneur en eau est supérieure à 0,5 ppm.

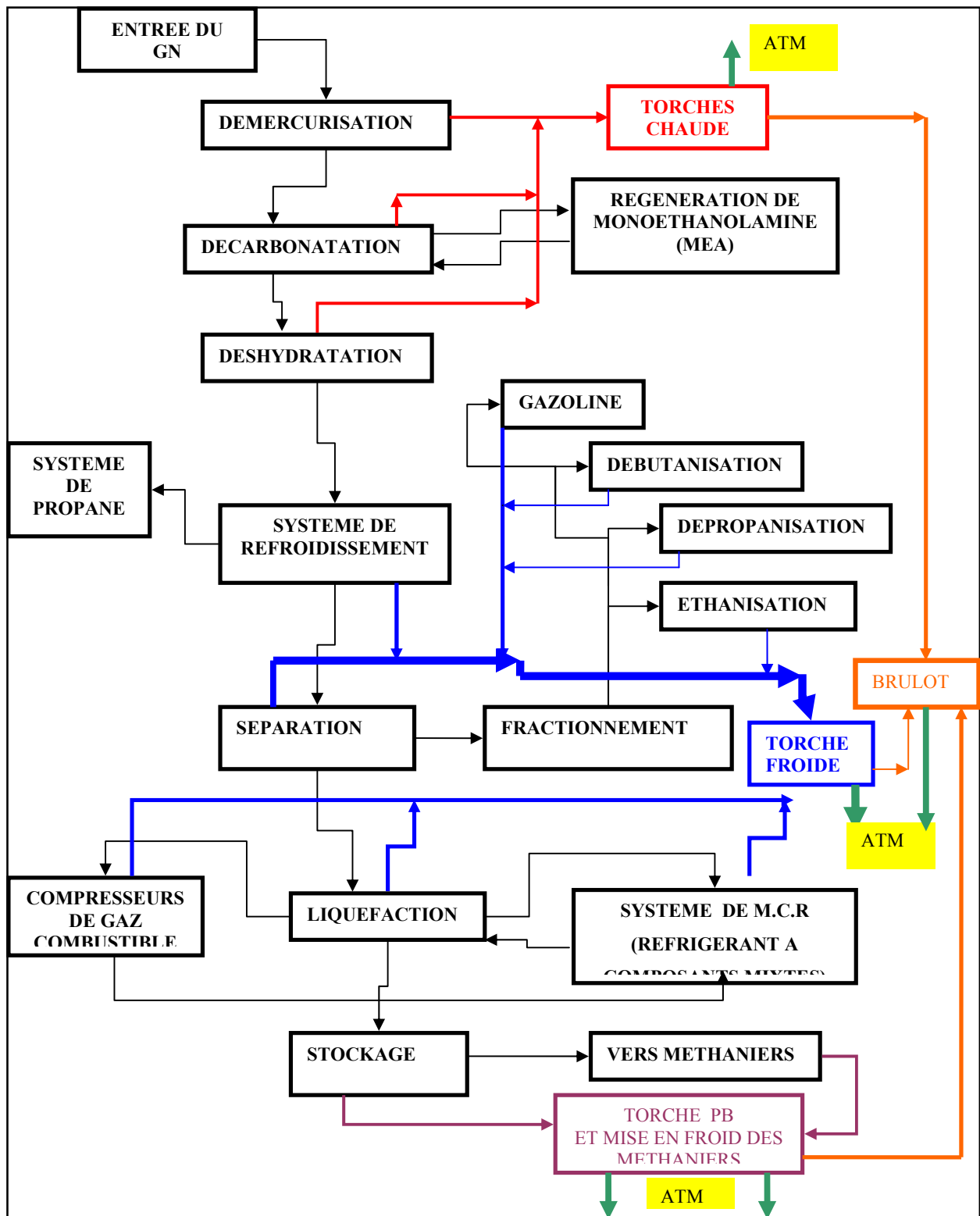


Figure I. 7. Schéma bloc des principales sources des gaz torchés du procédé de liquéfaction

c)- Les gaz torchés à partir de la tour de lavage : Les gaz de la tour de lavage sont envoyés vers la torche froide si la température est inférieure à $- 30^{\circ}\text{C}$. Il est à noter que la tour de lavage constitue la source la plus importante des gaz torchés. Pour sa stabilisation, le débit varie entre 40000 et 80000 Nm^3/h , soit de 30% du débit normal. Ce torchage dure au maximum quatre heures (refroidissement et dégivrage de la tour de lavage) [22].

d)- Les gaz torchés à partir de l'échangeur principal et circuits cryogéniques : Avant stabilisation, tous les gaz froids de l'échangeur principal sont envoyés vers la torche froide, de même que les gaz utilisés lors des opérations de dégivrage, pré refroidissement et de refroidissement final. Les durées de ces opérations dépendent de l'état de préservation de l'échangeur principal. En effet, cette opération s'effectue en trois étapes :

- 1- Le pré refroidissement qui dure en moyenne quatre heures avec un débit de 20000 Nm^3/h .
- 2- Le refroidissement final qui dure en moyenne six heures avec un débit de 20000 Nm^3/h .
- 3- L'opération de dégivrage dont la durée est en fonction du point de rosée ; celle-ci dure en moyenne 48 heures avec un débit moyen de torchage de 200000 Nm^3/h .

e)- Les gaz torchés à partir de la section de fractionnement : Les quantités torchées sont difficiles à apprécier lors des dégivrages, des démarrages, des arrêts et de la stabilisation. Des pertes existent et sont dues aux soupapes de sécurités RV et aux vannes de décharge T.F et T.C (fuite interne). Quelque fois, les vannes de purges des capacités de liquide et les événements des lignes de vapeurs ne se referment pas complètement entraînant ainsi le passage constant de gaz ou de liquide vers la torche. De plus, lorsque les dégagements de soupapes sont rassemblés et acheminés vers la torche, il se peut que les soupapes ne se referment pas suite à une surpression.

Quelques fois, la présence d'humidité provoque la non fermeture d'une soupape. Il est donc important d'éviter la condensation et l'humidité sur les soupapes et il convient d'assurer une surveillance continue des installations en ce qui concerne la fuite de gaz à travers les soupapes [22].

I.2. 6. Quantités torchées au niveau du GL2/Z [8]

L'objectif de la rénovation est dans un premier temps de rétablir la capacité contractuelle installée (C.C.I) du complexe et d'augmenter leurs capacités dans un second temps. Les pertes vers les torches doivent être ramenées à leurs valeurs minimales durant l'exploitation des unités.

Consécutivement à une la rénovation, les quantités d'hydrocarbures torchées sont en général réduites lors d'un fonctionnement normal. Par conséquent, notre estimation est basée sur les pertes dues aux arrêts et aux démarrages programmés et accidentels. Selon le design, on a un arrêt de deux (02) trains par an pour MP (maintenance préventive) de 45 jours, dont 30 jours pour arrêt programmé et 15 jours pour les arrêts accidentels et un arrêt total de 30 jours tous les cinq (05) ans pour les grands travaux [23].

a- Démarrage

Lorsque le débit est de $65000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, la durée moyenne d'un démarrage après un arrêt de longue durée est au minimum de 56 heures. Ce démarrage ne peut débuter qu'après un dégivrage d'une durée minimale de 48 heures pour un débit minimal de $20000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. La stabilisation (pré refroidissement et refroidissement) requiert en moyenne 18 heures avec un débit de $40000 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

b- Arrêt pour maintenance préventive (MP)

Lors d'un arrêt de production, certaines opérations sont effectuées et consistent en grande partie à évacuer les quantités de vapeurs de gaz, de liquide et de fluide frigorigènes vers les torches et le brûlot.

Lorsque cet arrêt dépasse sept (07) jours, il est nécessaire de réchauffer l'échangeur principal jusqu'à une température positive. Ainsi, les estimations des quantités torchées lors des arrêts (MP) sont comprises entre 40000 et $80000 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

c - Arrêt total

Cette opération s'effectue tous les cinq (05) ans. Tous les hydrocarbures sont envoyés vers les torches et vers le brûlot. Il en est de même que pour les quantités de boil-off (d'après les bilans planning programme (P.P), un volume moyen de 1720 m^3 de GNL est évaporé durant un arrêt total).

d- Arrêt accidentel

En cours d'exploitation, les unités sont sujettes à des incidents techniques imprévus qui sont autant de sources d'envoi vers les torches.

I.2.7. Estimation des gaz torchés

En se basant sur les valeurs du design et à titre d'exemple, nous avons calculé les quantités torchées au niveau de la torche froide lors des arrêts et des démarrages. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau I.4.

Tableau I.4. La quantité torchée au niveau de la torche froide durant un arrêt et un démarrage

TYPE D'ARRET	DEBIT (Nm ³ /h)	DUREE PAR TRAIN	DUREE X 6 TRAINS	TOTAL (Nm ³ /an)
Arrêt pour maintenance				
préventive	20000	03 jours	18 jours	8640000
Arrêt accidentel	20000	05 jours	30 jours	14400000
Arrêt total	20000	03 jours	18 jours	8640000
Boil-off				1032000
Total (1)				32712000
Après maintenance				
préventive	40000	03 jours	18 jours	17200000
Après arrêt accidentel				
Après arrêt total	40000	03 jours	18 jours	17200000
Après arrêt total	40000	01 jours	06 jours	5760000
Total (2)				40160000
Total (1+2)				72872000

Le volume total torché équivaut à 121000 m³/an et correspond à la capacité moyenne d'un méthanier (125000 m³). Les quantités annuelles théoriques torchées dans la torche froide consécutives aux démarrages ainsi qu'aux arrêts seront équivalentes à un (01) méthanier.

I. 3. L'autoconsommation

I.3.1. Définition

Dans une usine de liquéfaction de gaz, l'autoconsommation représente la quantité d'énergie consommée dans l'usine elle-même pour la production de GNL [9]. Elle est égale au bilan des thermies entrantes et sortantes (sous forme de GNL, de propane, de butane et de la gazoline).

Elle est généralement quantifiée par le coefficient d'autoconsommation qui exprime le rapport des thermies consommées aux thermies entrantes. Elle est définie par la formule suivante :

$$AC \% = \frac{E - S}{E} \% \quad (I. 1)$$

Où :

E : Energie entrante en thermies,

S : Energie sortante en thermies,

AC : Coefficient d'autoconsommation

L'essentiel des thermies auto consommées se retrouve principalement dans:

- Les débits perdus de GNL sous forme de flash après l'échangeur principal et dans les bacs de stockage.
- Le maintien de la bonne composition du MCR nécessite des appoints de CH₄, C₂H₆, C₃H₈ et C₄H₁₀
- Les pertes occasionnées lors des démarrages et des arrêts sont les plus importantes car les débits peuvent atteindre 80000 Nm³/h de GN pendant plusieurs heures et voir même plusieurs jours. Les pertes par fuites de gaz vers torches et les pertes du GN alimentent en permanence les pilotes des quatre torches.

Concernant les thermies produites, elles sont constituées par l'ensemble des productions commercialisées à savoir le gaz naturel liquéfié (GNL), le propane, le butane et la gazoline.

L'augmentation de l'autoconsommation d'une usine de liquéfaction de gaz est accentuée par les trois causes principales suivantes :

- Le dégivrage d'un train de liquéfaction qui consiste au pré démarrage.
- Les démarrages et les arrêts des trains.
- L'appoint de GN dans le réseau fuel/gaz.

Notons que les deux premières causes sont les plus importantes.

I.3.2. Calculs de l'autoconsommation

Un exemple de calcul de l'autoconsommation a été effectuée en prenant comme référence les trois (03) mois (Avril, Mai, Juin) de l'année 2000. Les résultats du calcul sont regroupés dans les tableaux I.5 et I.6.

L'énergie correspondant à l'autoconsommation est la différence entre celles consommée pour la production de vapeur (fuel gaz) et perdues (torchage).

Tableau I.5. Autoconsommation mensuelle du mois de Mai 2000

Produits	Consommation	Production	PCS(th/um)	Energie entrée (th)	Energie sortie (th)
G.N.10 ³ m ³ (C)	1018698	/	9,427	9603266046	/
G.N.L m ³	/	1327087	5837	/	7746206819
Propane TM	/	15171	12060	/	182962260
Butane TM	/	16889	11850	/	200134650
Gazoline TM	/	10653	11699	/	124629447
Total	/	/	/	9603266046	8253933176

Tableau I.6. Autoconsommation durant les trois mois : Avril, Mai, Juin 2000

	Avril	Mai	Juin	Total
AC (%)	13,9	14,05	14,5	14,15
P.C.S th/ m ³ (C)	9,441	9,427	9,452	9,44
Energie (th) auto consommée	1264782167	1349332870	1213594637	3827709674
Energie consommée en vapeur (th)	962106660	950368140	832116240	2744591040
Energie Perdue (th)	302675507	398964730	381478397	1083118634
Energie Perdue (%)	/	/	/	28,30 %

Le coefficient d'autoconsommation en % (AC) est de 14,05 % en équivalent G.N, ce qui correspond à un volume de 143135. 10³ m³. Durant le mois de mai, le complexe avait fonctionné avec une moyenne de cinq trains avec des taux de production différents. La même procédure a été effectuée pour le mois de juin 2000. L'autoconsommation a été de 1264782167 thermies. Le coefficient d'autoconsommation est de 14,5 %. L'autoconsommation est en hausse de 0,45% par

rapport au mois précédent suite au délestage électrique général du complexe et aux divers arrêts et déclenchements partiels.

Durant le mois de juin 2000, le complexe avait fonctionné avec une moyenne de quatre (04) trains. Le train 500 avait été arrêté le 08/06/00 pour travaux de maintenance préventive (MP). Les trains 100/200/300 et 400 ont fonctionné de manière stable. Le train 600 a été arrêté pour travaux et une fuite importante dans une conduite d'eau de mer a obligé l'arrêt des (05) dessaleurs. Dix-neuf (19) méthaniers ont été chargés totalisant un volume de 1379732 m³ de GNL.

Ainsi il apparaît que, pendant le trimestre (Avril, Mai, Juin), l'énergie perdue en torchage représente 28,30 % de l'énergie auto consommée, ce qui correspond à un volume de gaz égale à 764914,29 m³/an. C'est l'équivalent de la capacité moyenne de six (06) méthaniers.

I.3.3. Bilan production/autoconsommation du complexe GL2Z

La figure I.8 montre l'évaluation de l'autoconsommation et la variation de la production annuelle au cours des années 1995 à 2007 (voir annexe I.)

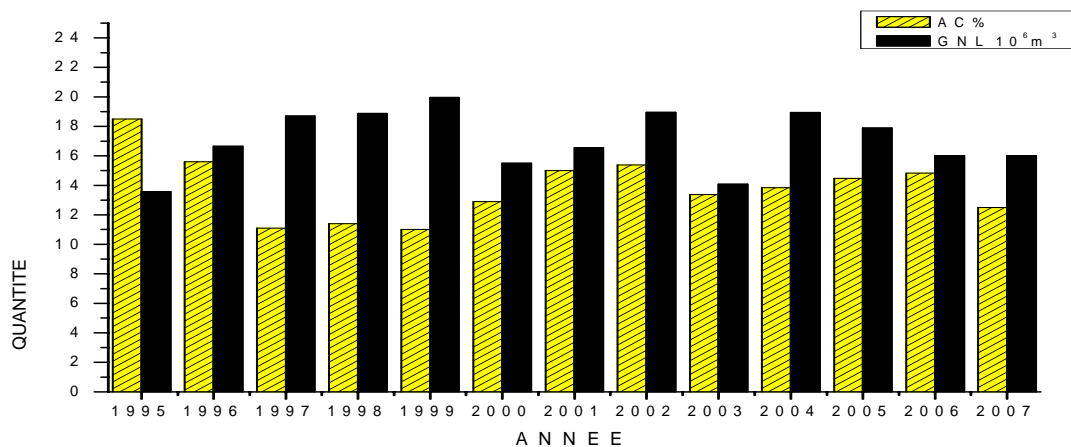


Figure I.8. Histogramme de l'autoconsommation et la production du GNL annuelle (Réalisation fin septembre 2007)

Il ressort de ce bilan que l'autoconsommation diminue tant que la production en GNL augmente, c'est-à-dire que l'autoconsommation est inversement proportionnelle à la quantité produite en GNL. Donc plus on produit, moins on consomme d'énergie ce qui implique qu'on

torche moins. Ceci est remarquable dans les figures qui montrent l'évolution de la production et l'autoconsommation pour les différentes années.

L'autoconsommation mensuelle durant la période 2004-2007 est représentée sur la figure I.9.

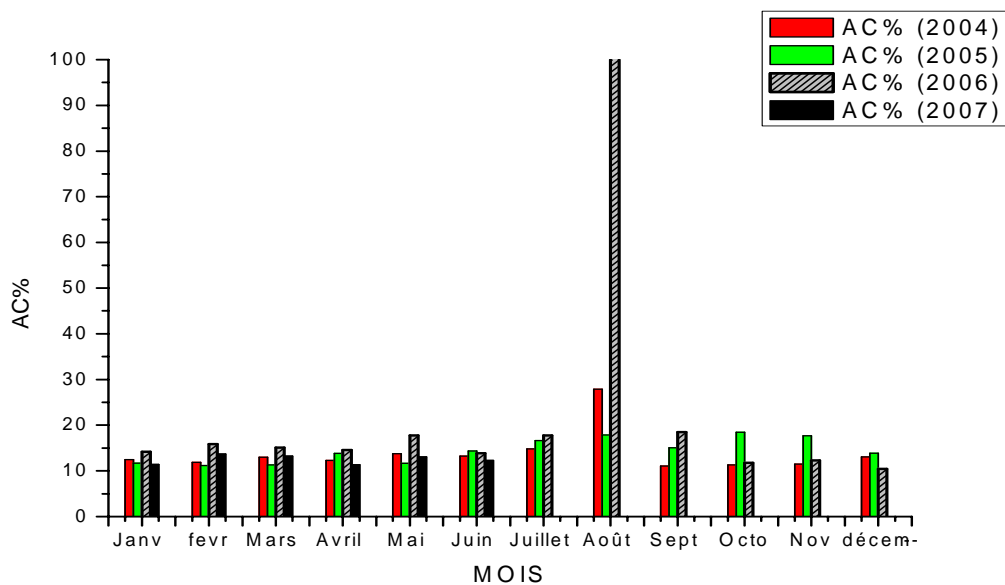


Figure I.9. Histogramme de l'autoconsommation mensuelle dans la période (2004-2007)

Nous remarquons que les valeurs de AC% pour les différentes années sont supérieures à la valeur du design qui est de 11 et inférieure à celle de garantie AC% de 14,8 à l'exception de l'année 2006 où le coefficient d'autoconsommation est élevé. Pour le mois d'août 2004, on remarque que la valeur du coefficient d'autoconsommation est supérieure de 27% par rapport aux autres mois de la même l'année. Cela est dû aux travaux de maintenance ayant eu lieu durant ce mois. Par contre, il est de 100% pour l'année 2006 car le train (300) était à l'arrêt ce qui explique la quantité totale de gaz torchés. Ces résultats de l'évolution des quantités de gaz torchés mensuelle (Fig. I.10) confirment la conclusion tirée précédemment, une augmentation de la production correspond à une diminution de l'autoconsommation et de la quantité torchée.

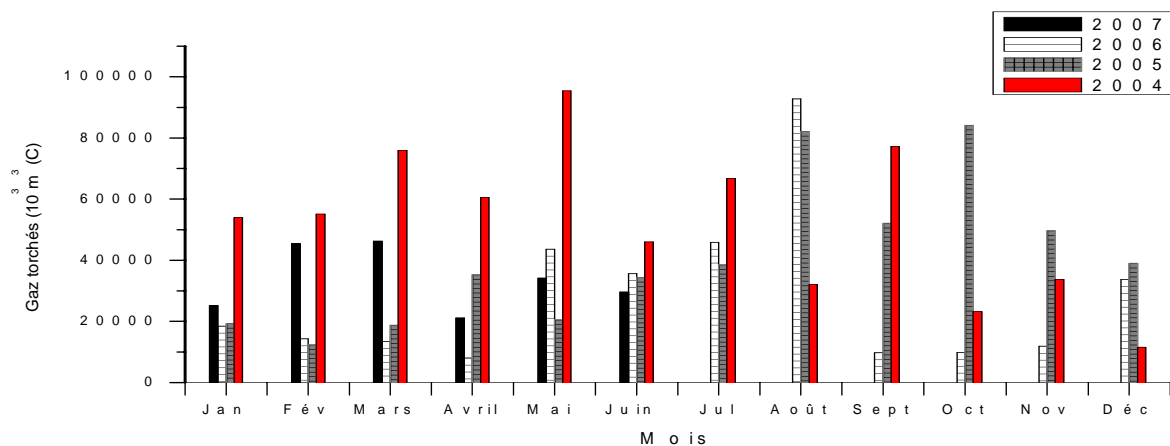


Figure I.10. Histogramme de la quantité mensuelle des gaz torchés durant la période 2004-2007

Nous remarquons, dans l'ensemble des cas, que l'autoconsommation est importante. Cela est dû aux arrêts et aux redémarrages des trains pour diverses causes internes/externes, aux perturbations de la section fractionnement, aux fuites des vapeurs au niveau des soupapes et aux dégivrages suite au problème de bouchage.

I.3.4. Estimation réelle des gaz torchés

Un exemple de calcul de l'énergie perdue sous forme de gaz torchés (c'est à dire le pouvoir énergétique des gaz torchés) a été effectué. Durant le trimestre allant d'avril à juin de l'an 2000 cette période, on a effectué chaque mois, un prélèvement au niveau du collecteur des deux torches. Les résultats du calcul sont regroupés dans le tableau I.7.

Tableau I.7. Energie perdue et pouvoir calorifique supérieur des gaz torchés

Date	Torche	P.C.S (th/Nm ³)	E(thermies)/10 ³
15/04/00	Chaude	6,9726	6972,6
	Froide	1,1956	1195,6
24/05/00	Chaude	8,9003	8900,3
	Froide	2,4337	2433,7
23/06/00	Chaude	3,6315	3631,5
	Froide	3,1896	3189,6

Nous remarquons que les valeurs du P.C.S et de l'énergie sont différentes d'un jour à un autre et elles ne sont jamais stables ou constantes. Ceci est dû à la variation de la composition des gaz torchés ainsi qu'à la variation des débits vers les torches.

I.3.5. Estimation économique des quantités torchées

Pour avoir l'équivalent énergétique des quantités torchées nous avons utilisé la formule suivante :

$$E = [\text{volume} \times \text{masse volumique} \times \text{P.C.S}] / 252 \quad (\text{I.2})$$

Où P.C.S (GNL) = 13,01 th/kg et la masse volumique ρ (GNL) = 448 kg/m³

Le coût des gaz torchés pour ce trimestre (Avril, Mai, Juin) est relativement élevé. C'est la conséquence de la survenue de plusieurs déclenchements de trains durant ce trimestre ainsi qu'à la réalisation de travaux de maintenance préventive (MP).

La quantité torchée représente 28,30% de la valeur de l'autoconsommation, son coût est estimé à : 849901761,3 DA/an pour l'année 2000 (tableau I.8).

Tableau I.8. Coût du gaz naturel liquéfié pour l'année 2000

Volume torché	[m ³ (C) / trimestre]	1912285,5723
Equivalent énergétique	[BTU / trimestre]	4422904,401
Prix de GNL	[\$ / BTU]	2,13
Coût du GNL torché	[\$ / trimestre]	9420786,374
Coût du GNL torché	[DA /trimestre]	659455046,2

Les résultats de l'estimation économique des quantités torchées au cours des années 2004-2007 sont regroupés dans le tableau I.9

Tableau I.9 Coût du gaz naturel liquéfié au cours des années 2004- 2007

Année	2004	2005	2006	2007
Volume torché 10 ³ m ³ (C) /an	337 789,940	486 243,785	1807373	201975*
PCS	9.421	9.459	9.459	9.449
Equivalent énergétique 10 ³ BTU /an	3182319.025	8176675.489	30392784.370	1908461.775*
Prix de GNL \$/ BTU	3.97	5.74	6.50	7.60
Coût du GNL torché 10 ³ \$ / an	12633806.53	46934117.31	197553098.40	14504309.49*
Coût du GNL torché 10 ³ DA / an	94753545489	3520058798	14816482380	1087823212*

*résultats du premier semestre

Les résultats trouvés montrent que le coût des quantités importantes de GNL torché est très élevé. Pour compenser ces pertes, il faut produire plus de GNL ou proposer une unité de récupération des gaz torchés.

CHAPITRE II. COMPOSITIONS DU GAZ NATUREL ET DES GAZ TORCHES

II. COMPOSITIONS DU GAZ NATUREL ET DES GAZ TORCHES.

II. 1. Introduction

Le procédé de liquéfaction du gaz naturel passe par différentes étapes: décarbonation, séchage, réfrigération, liquéfaction, détente et stockage. Le gaz non liquéfié est brûlé dans des torches sans que sa composition ne soit d'un intérêt quelconque pour l'exploitant. Dans le but de l'augmentation de la capacité de production du complexe de liquéfaction du gaz naturel, l'analyse de situation du processus fait ressortir qu'aucune récupération des gaz torchés n'est effectuée au niveau des torches.

Au cours des procédés de liquéfaction, des quantités de gaz sont torchées ponctuellement. Il est prélevé en divers points à des conditions différentes de température, de pression et de sa composition. Le débit des gaz torchés est lié aux impératifs de démarrage, d'arrêt, de l'ouverture des soupapes de sécurité pendant la marche normale. Les problèmes techniques, survenant durant l'exploitation et lors de la stabilisation des diverses sections, ainsi que les évaporations aux stockages affectent également les valeurs du débit.

Les principaux rejets identifiés sont essentiellement des composés organiques volatils, des oxydes d'azote (NOx), des composés carbonés de combustion (CO et CO₂), des oxydes de soufres (SOx), de l'hydrogène sulfuré (H₂S) et des particules de carbone [1, 16, 25]. L'ensemble de ces gaz entraîne inévitablement un impact sur les différentes composantes de l'environnement (santé, animaux, matériaux, végétaux, etc....) et contribue à l'aggravation des effets de certains phénomènes à grande échelle tels l'effet de serre, la décomposition de l'ozone troposphérique et la formation d'oxydants photochimiques.

II.2. Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse

II.2.1. Principe et appareillage

L'analyse des différents gaz est réalisée à l'aide des analyseurs chromatographiques série 3700 de type VALCO 4000. Ils sont connectés directement à un système de commande logique DCS donnant en continu les résultats des analyses effectuées.

Lors de l'analyse chromatographique, un échantillon de quelque micro litres est introduit à l'aide d'injecteurs automatiques commandés par des vannes à six orifices. La chambre d'injection est portée à une température excluant la décomposition de l'échantillon.

Le gaz vecteur (hélium) est injecté en premier lieu pour purger la colonne d'analyse. L'échantillon gazeux est véhiculé à travers la colonne par le gaz vecteur (hélium), qui est injecté en premier lieu pour purger la colonne d'analyse. Suite à la rotation de la vanne d'injection, une quantité précise d'échantillon est injecté dans la colonne d'analyse remplie de particules adsorbantes. Le gaz vecteur est injecté une seconde fois pour véhiculer les gaz de l'échantillon (Fig.II.1).

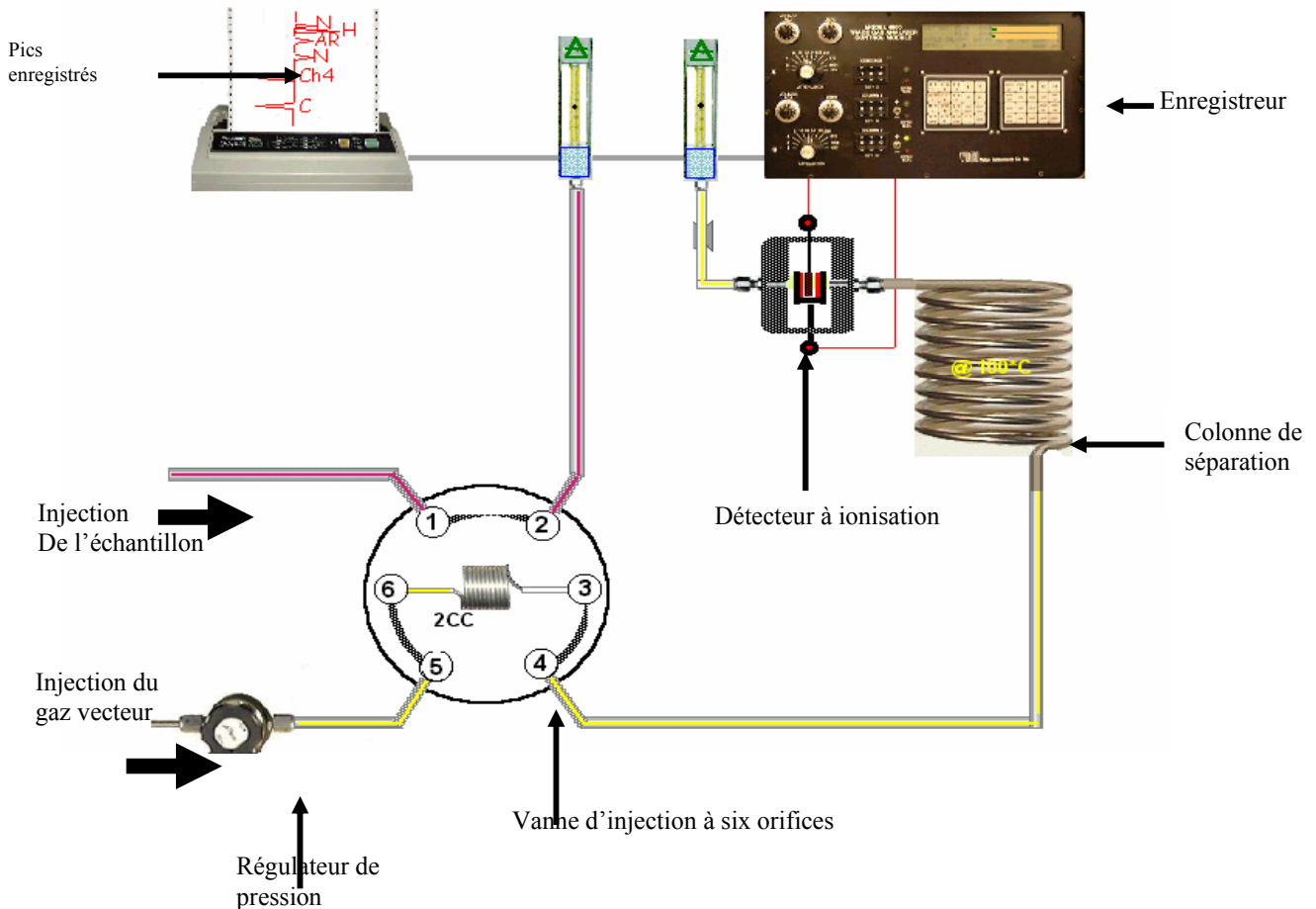


Figure II.1 Schéma représentant l'appareil de chromatographie (Type Valco 4000 utilisé au laboratoire GL2Z)

Une fois cette injection effectuée, les différents constituants du mélange passent dans la colonne où ils sont partiellement retenus dans les pores des particules adsorbantes de la colonne. Les constituants les moins volumineux traversent rapidement la colonne tandis que les plus volumineux sont retenus et y séjournent plus longtemps. Ainsi, les différents constituants du mélange à analyser sont séparés les uns des autres. Ils se présentent à l'état de corps pur à la sortie de la colonne et passent ensuite dans un détecteur à ionisation d'hélium. Celui-ci réagit à leur présence dans le gaz vecteur en émettant une impulsion que l'enregistreur transcrit sous la forme de pics.

Dans ce qui suit, nous rapportons les résultats de notre travail expérimental et ceux des différentes études réalisées au laboratoire et sur site industriel.

II.2.2. Conditions opératoires d'analyse CPG

i) Analyse chromatographique du GN, GNL, MCR et C3 réfrigérant

Les conditions opératoires d'analyse par CPG sont comme suit:

Colonne silicone 9 m (30%DC 200-500 chromosorb P AW 60/80 mesh).

Détecteur: Catharomètre.

Gaz vecteur: Hydrogène.

Température de la colonne: 95°C.

Débit du gaz vecteur: 50 ml/min.

Pression pour le gaz vecteur: 31,5 psi.

Volume injecté: 0,25 ml.

L'injection est automatique commandée par CDS 111

ii) Analyse chromatographique de la gazoline

Les conditions opératoires d'analyse par CPG sont comme suit:

colonne silicone DC200 3m Chromosorb P. AW 60/80 mesh

Programmation de la température :(80-160°C) à raison de 5°C/mn durant 18 minutes

Température de l'injection: 160°C.

Gaz vecteur : Hélium
Débit du gaz vecteur: 30cc/mn
Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (FID).
Température de détecteur: 140°C.
Débit du Air 300cc/mn
Débit du hydrogène : 30cc/mn
Volume injecté: 1µl.
L'injection est manuelle à l'aide d'une seringue

iii) Analyse chromatographique des gaz propane et butane

Les conditions opératoires d'analyse par CPG sont comme suit:

Colonne silicone DC200 3m Chromorb P. AW 60/80 mesh
Température de la colonne: 80°C.
Gaz vecteur : Hélium
Débit du gaz vecteur: 30cc/mn
Débit de l'Air 300cc/mn
Débit de l'hydrogène : 30cc/mn
Détecteur : détecteur à ionisation de flamme (FID).
Température de détecteur: 140°C.
Volume injecté: 0.25ml.

iv) Analyse chromatographique du gaz de flash de GNL

Les conditions opératoires d'analyse par CPG sont comme suit:

Détecteur : détecteur à ionisation d'hélium.
Gaz vecteur : Hélium.
Température de l'injection : 323 K.
Température de la colonne : 373 K
Débit du gaz vecteur : 2 ml/min
Pression pour le gaz vecteur : 2.15 Bars
Volume injecté : 2 ml.

v) Analyse chromatographique des gaz torchés

A cause de la difficulté de la prise des échantillons, nous n'avons pas pu prendre des échantillons au niveau de la torche de refroidissement des méthaniers et de la torche du boil-off car il n'y avait pas de point d'échantillonnage et d'autre part elles ne sont pas toujours fonctionnelles (allumées).

Afin de déterminer la composition du gaz brûlé dans des conditions d'analyse optimale, nous avons effectué des prises d'échantillons aux niveaux des têtes des ballons collecteurs de la torche chaude et celle de la torche froide.

Les conditions opératoires d'analyse par CPG sont les suivantes:

Détecteur: Catharomètre.

Gaz vecteur: Hydrogène.

Température de l'injection: 50°C.

Température de la colonne: 45°C.

Débit du gaz vecteur: 50 ml/min.

Pression pour le gaz vecteur: 31,5 psi.

Volume injecté: 0,25 ml.

II.2.3. Prise des échantillons

i) méthode d'échantillonnage des gaz : GN, GNL, MCR, C3 réfrigérant et gaz torchés

La prise d'échantillon de gaz à analyser est localisée au niveau du ballon des deux torches (chaude et froide), à la sortie du gaz en utilisant une baudruche (Fig.II.2) selon les étapes suivantes :

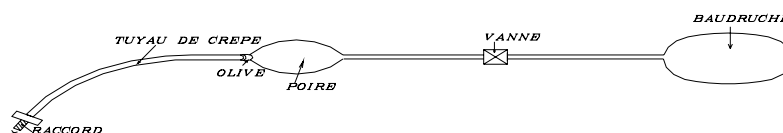


Figure II.2. Schéma du système d'échantillonnage de type baudruche.

On place notre système d'échantillonnage sur le point de collecte. On remplit notre baudruche par le gaz à analyser puis on la vide par aspiration et en vidangeant plusieurs fois de suite. Une

fois le remplissage effectué, on ferme la vanne tout en faisant un nœud de torsion pour éviter d'avoir une fuite de gaz à partir de la boudruche.

ii) Méthode Echantillonnage du propane ou du butane liquide

L'échantillonnage du propane ou du butane liquide s'effectue par deux étapes :

Etape 1 : Etablissement de la contre pression.

On procède à l'ouverture de la vanne 2. La bombe welker (Fig.II.3) vide, est connectée au point de remplissage à l'aide d'un raccord. On doit s'assurer que les vannes A et B sont ouvertes puis on ouvre la vanne 1 et la vanne C lentement. La pression dans la boudruche monte jusqu'à la valeur désirée. Une fois celle-ci atteinte, on fermons la vanne 1 puis la vanne C et enfin on débranche la bombe welker.

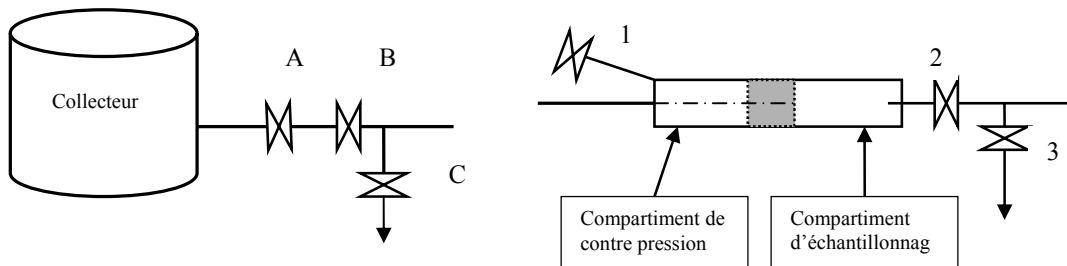


Figure II.3. Schéma du système d'échantillonnage de type bombe welker.

Etape 2 : échantillonnage butane ou propane

On transporte la bombe welker vers le point d'échantillonnage butane ou propane. La ligne d'échantillonnage étant purgée, on branche la bombe welker côté compartiment d'échantillonnage au point de prise puis on ouvre la vanne 2 à fond et la vanne de la ligne d'échantillonnage. A l'aide de la vanne 3, on purge l'entrée de la bombe. On laisse s'échapper lentement le gaz de contre pression en ouvrant la vanne 1 de façon à faire déplacer lentement la tige du piston. Arrivé à la moitié de la course, on ferme la vanne 1 puis la vanne 2 et la vanne d'échantillonnage. La vanne 3 restant ouverte pour évacuer le liquide avant de débrancher la bombe. A la fin de l'opération, nous rétablissons la contre pression à sa valeur prévue avant l'injection de l'échantillon (butane 200Psi et propane 400Psi).

II.2.4. Système d'injection des échantillons

Quelque soit la nature de l'échantillon à analyser (gaz ou liquide), la procédure expérimentale de l'injection dans un chromatographe se fait de la manière suivante (Fig.II.4):

Les vannes 1,2 et 3 sont en position fermées, on ouvre la vanne 2. A l'aide d'eau savonneuse, on recherche d'éventuelles fuites entre les vannes 1 et 2. A l'aide de la micro vanne 1, nous réglons le débit. La durée de purge est approximativement 2mn. A la suite de cette opération, on procède à l'injection manuelle ou automatique de l'échantillon.

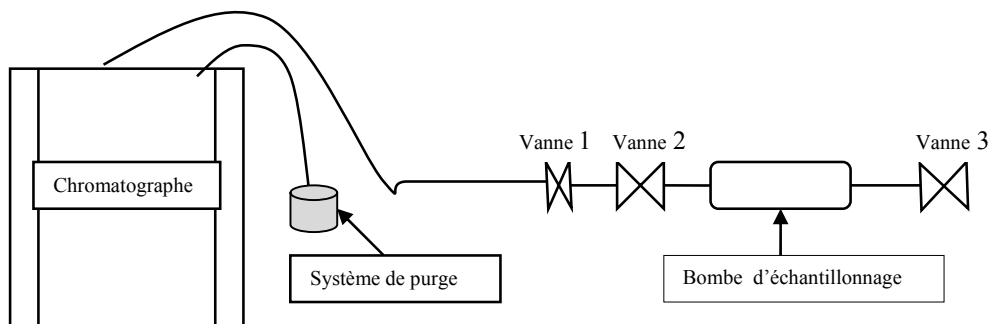


Figure II.4. Système d'injection des échantillons

L'analyse des gaz torchés par CPG au niveau du laboratoire du complexe de GL2Z est basée sur le principe d'étalonnage.

II. 3. Résultats des analyses du gaz naturel

En raison des variations temporelles des conditions opératoires de fonctionnement du complexe GL2Z et de la dépendance du fonctionnement des trains de liquéfaction du GN, on ne présente, dans ce qui suit, que la composition moyenne des analyses effectuées dans les différentes sections du procédé de liquéfaction de GN.

Le gaz naturel comprend du méthane (CH_4) en grande proportion ainsi que de l'éthane, du propane, du butane, du pentane (avec des concentrations plus faibles). Son analyse révèle, suivant les cas, la présence d'hélium, d'azote, de gaz carbonique et de la vapeur d'eau. La figure II.5 montre un chromatogramme du gaz naturel de Hassi R'mel.

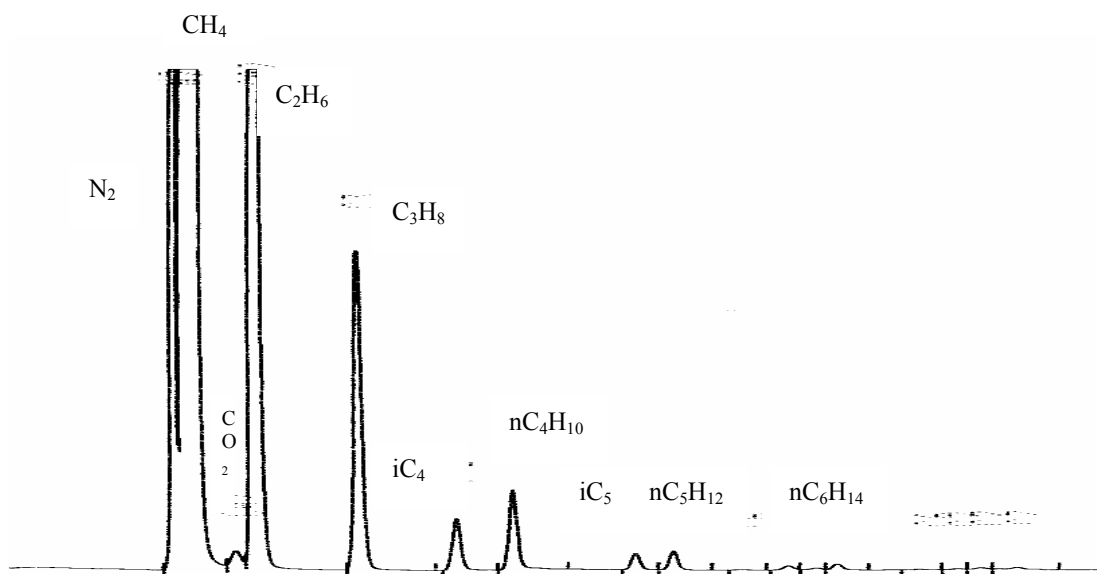


Figure II.5. Chromatogramme du gaz naturel de Hassi R'mel

L'exploitation de ces analyses conduit à la composition moyenne donnée dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Composition moyenne du gaz naturel de HassiR'mel

composants	% molaire	composants	% molaire
N ₂	5,43	iC ₄ H ₁₀	0,31
He	0,18	nC ₄ H ₁₀	0,53
CO ₂	0,2	iC ₅ H ₁₂	0,12
CH ₄	83,57	nC ₅ H ₁₂	0,06
C ₂ H ₆	7,5	nC ₆ H ₁₄	0,130
C ₃ H ₈	2,0		

Pour se conformer à des spécifications commerciales ou réglementaires, il est nécessaire d'éliminer le dioxyde de carbone CO₂. La décarbonatation permet d'abaisser la teneur en CO₂ en dessous de 70 ppm du GN. Le tableau II.2 regroupe les différentes compositions en CO₂ au cours du premier semestre 2007. D'après les résultats d'analyse, la composition du gaz naturel à la

sortie de la section de décarbonatation est inférieure à la valeur donnée par le design qui est 70 ppm.

Tableau II.2. Composition moyenne du gaz au niveau de la section de décarbonatation

mois	Composants	Composition molaire ppm
Janvier	CO ₂	21
Février	CO ₂	8.0
Mars	CO ₂	<40
Avril	CO ₂	2
Mai	CO ₂	6
Juin	CO ₂	7
Juillet	CO ₂	10

Le GN venant de la section de déshydratation et séparé des hydrocarbures lourds tels que le C3, C4, C5, les vapeurs de la tête de la tour de lavage telles que l'Azote, l'hélium et le méthane. Elles sont acheminées au faisceau central GN /GNL où elles sont refroidies et condensées par le MCR. La composition moyenne de ce flux est donnée dans le tableau II.3. Nous remarquons que le méthane est le constituant majoritaire, les autres constituants comme l'éthane, le propane, le butane, hélium et l'azote sont présents à des concentrations plus faibles.

Tableau II.3. Composition moyenne du gaz au niveau de la tête de la tour de lavage.

Composants	Composition molaire %
C1	87.530
C2	5.910
C3	0.659
He	0.180
iC4	0.004
N2	5.640

Dans un procédé de liquéfaction avec pré refroidissement au propane, le MCR (Réfrigérant à composants multiples ou mixtes) se compose de quatre constituants dont la composition moyenne est présentée dans le tableau II.4. L'azote et le propane sont présents à des

concentrations faibles par contre le butane est présent à des concentrations très faibles. Le méthane et l'éthane se caractérisent par un plus grand pourcentage dans le MCR.

Tableau II.4. Composition moyenne du MCR

Composants	Composition molaire %
C1	40.594
C2	56.508
C3	1.718
iC4	0.006
nC4	0.002
N2	1.172

Le système propane utilisé au niveau du complexe GL2Z présente une composition moyenne regroupée dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Composition moyenne du gaz C3 réfrigérant

Composants	Composition molaire %
C1	0.233
C2	6.788
C3	91.607
iC4	1.285
nC4	0.080
N2	0.007

Le fluide frigorigène C3 se compose majoritairement de propane. Les autres constituants comme l'éthane, le méthane, le butane et l'azote, sont à des concentrations faibles.

La composition du gaz avant sa liquéfaction est regroupée dans le tableau II.6. La figure II.6 illustre le chromatogramme de ce gaz par CPG.

Tableau II.6. Composition moyenne du gaz avant liquéfaction

Composants	Composition molaire %
C1	87.197
C2	6.488
C3	0.708
iC4	0.007
nC4	0.031
N2	5.388

du fond de la tour de lavage. La séparation du C2 pur s'effectue par condensation partielle dans le condenseur de tête. La composition moyenne du gaz après cette opération est rapportée dans le tableau II.8. Le constituant majoritaire est l'éthane suivi du méthane à faibles concentrations.

Tableau II.8. Composition moyenne du gaz au niveau de la section de De-éthanisation

Composants	Composition molaire %
C1	8.918
C2	90.889
C3	0.179
N2	0.014

Le dépropaniseur reçoit les produits de fond du de-éthaniseur. La récupération du C3 pur s'effectue par distillation, en tête de la colonne, des produits de fond du de-éthaniseur. La composition moyenne du gaz après cette opération est indiquée dans le tableau II.9. Le constituant majoritaire est le propane suivi de l'éthane à faibles concentrations.

Tableau II.9. Composition moyenne du gaz au niveau de la section de dépropanisation

Composants	Composition molaire %
C2	0.141
C3	99.781
iC4	0.078

La composition moyenne du gaz au niveau de la section de débutanisation (séparation du butane (iso C4 et normal C4) de la gazoline (iso-pentane et normal pentane, heptane, hexane etc..)) est donnée dans le tableau II.10. Le gaz à la sortie de la section de débutanisation se compose de butane, constituant majoritaire, et de propane et de pentane avec des concentrations très faibles.

Tableau II.10. Composition moyenne du gaz au niveau de la section de Débutanisation

Composants	Composition molaire %
C3	0.149
iC4	39.928
iC5	0.050
nC4	57.362
nC5	0.010

La fraction la plus lourde, correspondant aux hydrocarbures à cinq atomes de carbone ou plus, est appelée gazoline. Présente sous forme liquide, celle-ci peut être récupérée lors du processus de liquéfaction. Sa composition moyenne est regroupée dans le tableau II.11.

Tableau II.11. Composition moyenne de la Gazoline

Composants	Composition molaire %
C10+	0.359
C6	20.497
C7	10.726
C8	2.859
C9	0.680
iC4	0.019
iC5	29.820
nC4	2.890
nC5	32.150

La composition moyenne du gaz de flash du GNL de l'usine hélios elle, quant à elle, donnée dans le tableau II.12.

Tableau II.12. Composition moyenne du gaz de flash du GNL de l'usine hélios

Composant du gaz de flash	Composition molaire%
He	8.96
N ₂	43.21
CH ₄	47.80
C ₂ H ₆	0.03

La composition des différents gaz analysés est variable au court du temps : les teneurs en hélium, en méthane, et en azote présentent, durant toute la période de l'analyse, d'importantes fluctuations. A l'inverse, la teneur en éthane est relativement constante. On remarque que le méthane et l'azote sont les constituants majoritaires avec des proportions très voisines. Celle de l'hélium est plus modeste alors que l'éthane est présent avec une concentration très faible.

Il s'avère, après l'étude de la situation journalière du complexe de GL2Z, que le fonctionnement de ce dernier, présente deux modes majeurs. Dans le premier, les six trains du complexe fonctionnent normalement. Lors du second mode, seul un train est en déclenchement. Les spectres obtenus par CPG sont illustrés sur les figures II.7 et II.8 pour les torches froide et chaude respectivement.

Les résultats obtenus par CPG des gaz torchés dans les deux cas de fonctionnement sont reportés dans les tableaux II.13 et II.14.

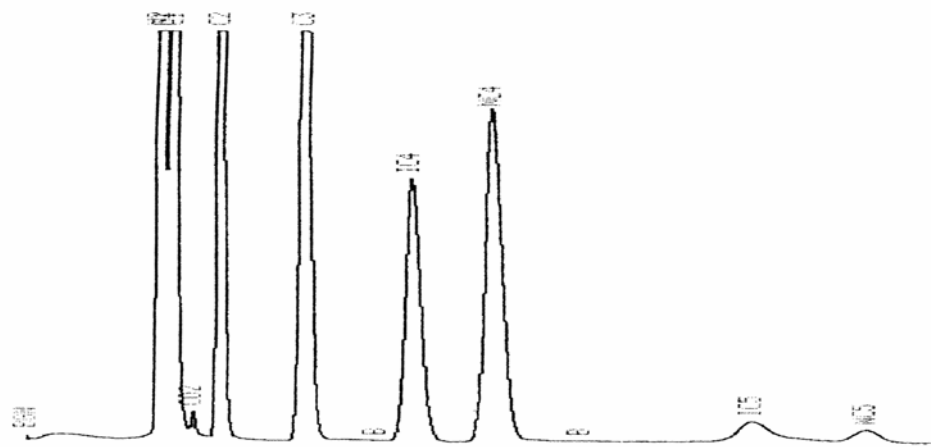


Figure II.7. Chromatogramme du gaz de la torche froide

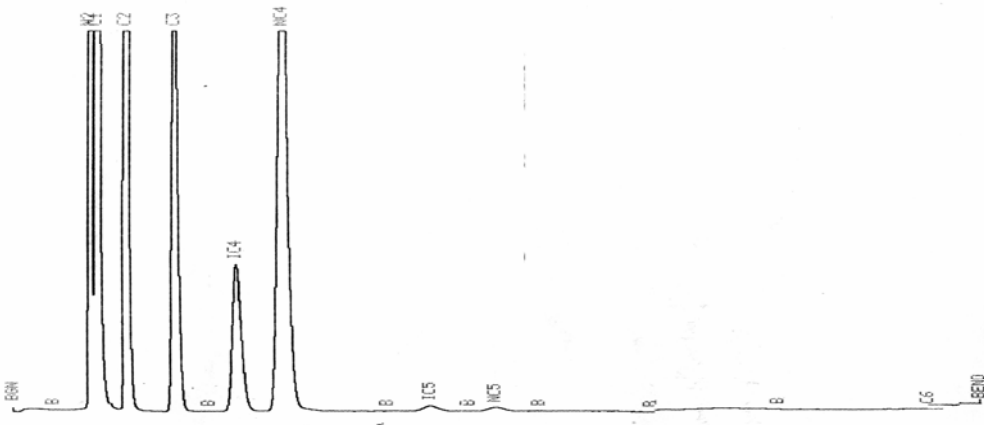


Figure II.8. Chromatogramme du gaz de la torche chaude

Tableau II.13. Résultats obtenus par CPG du gaz torché dans le premier cas

Composants	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂
T C % mole	12,2079	77,2574	5,8379	3,4547	0,3357	0,8305	0,0564	0,0195
T F % mole	40,358	29,8824	17,1397	7,8092	1,1057	1,6301	0,3295	0,2554

TC : torche chaude et TF : torche froide

Tableau II.14. Résultats obtenus par CPG du gaz torché dans le deuxième cas

Composants	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	nC ₆ H ₁₄
T C % mole	35,5404	50,7836	8,0617	4,3259	0,3809	0,6587	0,160	0,072	0,0168
T F % mole	11,0641	75,0573	7,7022	2,0902	0,8365	2,9781	0,0476	0,0325	0,0111

Les valeurs des débits, des températures et des pressions ont été prises au niveau du D.C.S (digital control system). A partir des résultats obtenus, on peut conclure que :

La composition des gaz torchés varie d'un jour à un autre. Pour cette raison, on a considéré deux modes de fonctionnement de l'unité. On remarque, l'absence de l'hélium dans les deux types de torches et dans les deux modes. Dans la torche froide, l'azote est présent avec un pourcentage supérieur à 40% dans le premier mode. Sa teneur tombe à 30% dans le deuxième mode. Dans la torche chaude, le pourcentage est inférieur à 13% dans le premier mode et de 11% dans le deuxième mode.

Le méthane est un constituant majoritaire dans les différents échantillons. Son pourcentage est toujours supérieur à 50% hormis dans la torche froide quand un des trains est déclenché.

Les autres constituants comme l'éthane, le propane, le butane, pentane et les isomères (IC₄, IC₅) sont présents dans toute la série d'échantillons en quantités différentes. L'hexane est aussi présent en très petite quantité (environ 0,09%) lors de toutes les analyses.

CHAPITRE III

PROPOSITION D'UNE UNITE DE RECUPERATION

III. PROPOSITION D'UNE UNITE DE RECUPERATION

Le complexe GL2Z fonctionne selon deux modes majeurs. Dans le premier mode, les six trains fonctionnent normalement alors que dans le second, seul train est en déclenchement. Après avoir déterminé la composition des gaz torchés et étudié la situation journalière, une étude, devant aboutir à la proposition d'une unité de récupération des gaz torchés, a été menée. Les deux modes de fonctionnement y sont envisagés. Les conditions de fonctionnement des deux torches dans les deux modes sont :

1^{er} mode. Les conditions de fonctionnement des deux torches lors de la marche normale des trains :

- 1 Le débit du gaz de la torche chaude est égal à 15954,15 kg/h.
- 2 Le débit du gaz de la torche froide est égal à 23798,4 kg/h.
- 3 La température du gaz chaud est égale à 25°C.
- 4 La température du gaz froid est égale à -70°C.
- 5 La pression du gaz chaud et froid est égale à 2,02 bars.

2^{ème} mode. Les conditions de fonctionnement des deux torches lors du déclenchement d'un train :

- 1 Le débit du gaz de la torche chaude est égal à 134711,83 kg/h.
- 2 Le débit du gaz de la torche froide est égal à 167832 kg/h.
- 3 La température du gaz chaud est égale à 25°C.
- 4 La température du gaz froid est égale à -70°C.
- 5 La pression du gaz froid et chaud est égale à 2,03 bars.

Vu que la composition des gaz torchés n'est pas constante et dépend des conditions de fonctionnement des trains de liquéfaction, les calculs de dimensionnement sont basés sur la composition moyenne de ces gaz qui est rappelée dans les tableaux III.1 et III.2.

Tableau III.1. Composition moyenne des gaz torchés dans le premier mode.

Composants	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	nC ₆ H ₁₄
TC % mole	12,34	74,27	7,23	3,36	0,66	1,99	0,069	0,061	0,012
TF % mole	44,74	30,86	16,7	5,33	0,79	1,14	0,196	0,137	0,081

Tableau III.2. Composition moyenne des gaz torchés dans le deuxième mode.

Composants	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	nC ₆ H ₁₄
TC % mole	10,08	74,624	7,624	2,805	1,120	3,723	0,05	0,042	0,0434
TF % mole	33,1	51,50	8,50	4,348	0,872	1,237	0,174	0,184	0,09

Lorsque le complexe fonctionne avec un débit maximal (mode 1), la proportion en azote est importante entraînant ainsi une diminution du pouvoir calorifique. Dans le deuxième mode, la composition du gaz torché est faible en azote. On peut alors récupérer totalement le gaz torché pour une utilisation domestique.

Le choix des différents appareillages, nécessaires pour la conception de l'unité, est basé sur les résultats d'analyse des gaz torchés, l'estimation des quantités torchées et les conditions de fonctionnement des deux torches au complexe GL2Z.

La composition de l'unité de récupération dépend du fonctionnement des deux torches. L'unité est composée d'un échangeur de chaleur, d'un compresseur, d'un refroidisseur à eau de mer, d'un échangeur avec le propane liquide, de deux vannes de Joule Thompson, des ballons d'aspiration et d'un ballon de séparation.

III.1. Principaux équipements de l'unité de récupération

L'unité de récupération est constituée principalement des équipements suivants:

i) Echangeurs de chaleurs à tubes et calandre

Cet appareil est constitué d'un faisceau de tubes montés sur deux plaques tubulaires et portant un certain nombre de chicane. A chaque extrémité, des boîtes de distribution sont installées afin d'assurer la circulation du fluide à l'intérieur du faisceau en plusieurs passes [26-27]. Le faisceau est logé dans une calandre munie d'une tubulaire d'entrée et de sortie pour le fluide circulant à l'extérieur des tubes suivre un chemin imposé par les chicanes (Fig.III.1).

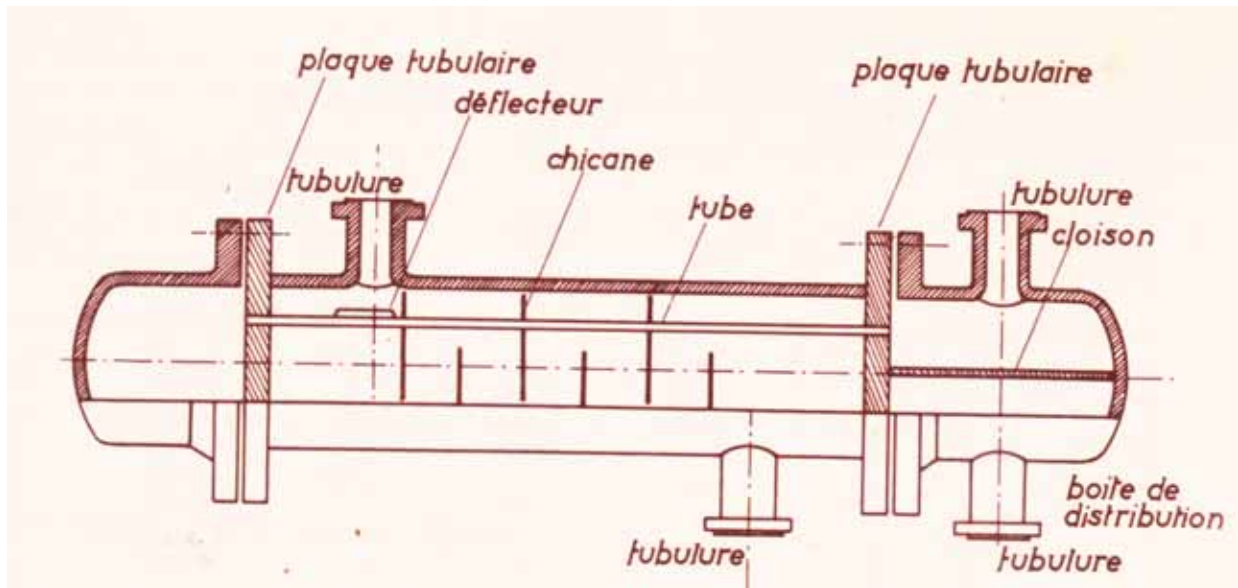


Figure III.1. Echangeur à tubes et calandre [19]

Les matériaux utilisés dépendent des fluides choisis. Les plus courants sont les aciers ordinaires, les aciers inoxydables, le cuivre, le laiton, les cupronickels, le graphite, le verre ou les matières plastiques.

Deux dispositions de tubes sont possibles : le pas triangulaire et le pas carré; la disposition triangulaire est plus compacte, donc plus économique.

Le choix d'un échangeur pour une application donnée dépend de plusieurs paramètres: domaine de température et de pression des fluides, propriétés physiques et agressivité de ces fluides, maintenances et encombrements [25].

Notre choix est porté sur l'échangeur du type tube calandre (Fig.III.1). Les avantages qu'il présente font que cet échangeur est, actuellement, le plus répandu.

- 1 L'aire des surfaces d'échange peut atteindre plusieurs milliers de mètres carrés.
- 2 Large éventail de diamètres de tubes et calandre
- 3 Robustes, ils peuvent supporter les chocs dus au transport et lors du fonctionnement,
- 4 Nettoyage facile
- 5 Il peut fonctionner dans des conditions très sévères: milieux corrosifs, hautes températures et pressions.
- 6 Disponibilité du choix surface /volume.

ii) Compresseurs centrifuges :

Le compresseur centrifuge est considéré parmi les premières machines industrielles qui avaient fonctionné au début du siècle dernier. Ces compresseurs sont très utilisés en raffinage et dans l'industrie thermique et pétrochimique.

Manque ici la suite de ce paragraphe ç-à-d « En général, la sélection..... ; »

III.2. Fonctionnement de l'unité de récupération

L'objectif essentiel de cette partie est l'étude des possibilités de récupération des gaz torchés au niveau du complexe GL2Z. Il s'agit de faire le meilleur usage de l'énergie dont dispose le complexe, ce qui revient à en minimiser le coût.

En consultant la situation journalière de ce complexe, on a constaté que le GL2Z fonctionne le plus souvent suivant deux modes. Le premier correspond à la marche normale de tous les trains et le second est relatif à un déclenchement d'un des six trains. Pour cela on a conçu une unité de récupération qui intègre ces deux modes.

L'installation des différents équipements de l'unité de récupération a été proposée à partir du calcul des quantités torchées et de la détermination des différents débits, températures et pressions pour chaque cas de fonctionnement. La composition des gaz dans les deux torches (froide et chaude) a été aussi prise en considération.

III.2.1. Fonctionnement de l'unité de récupération des gaz torchés selon le mode1

On présente, dans ce qui suit, la liste des équipements devant composer l'unité de récupération lors du fonctionnement en mode1 :

- 1 Un ballon d'aspiration (**F**) ;
- 2 Un échangeur de chaleur du type tube -calandre (**A**) ;
- 3 Un compresseur centrifuge à cinq (05) étages (**G**) ;
- 4 Un premier refroidisseur à eau de mer (**I**) ;
- 5 Un deuxième refroidisseur à propane (**K**) ;
- 6 Un échangeur à plusieurs réfrigérants « **117C** » ;
- 7 Deux (02) vannes de Joule Thompson (**JT₁**) et (**JT₂**) ;

8 Un ballon de séparation **(L)** ;

Cette installation sera munie des accessoires tels que des transmetteurs de température, de niveau et de pression ainsi que plusieurs vannes de réglage.

Le schéma de l'unité de récupération proposée, relative au fonctionnement en mode 1, est donné sur la figure III.2. Dans ce qui suit, on précise dans le détail, le mode de fonctionnement de chaque équipement proposé.

Echangeur (A)

Le gaz provenant de la torche froide à $T=-70^{\circ}\text{C}$ et $P=2.03$ bars circule dans les tubes. Le gaz se trouvant dans la calandre est issu de la torche chaude à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $P=2.03$ bars. A la sortie de l'échangeur, nous obtenons un mélange de gaz de température -24°C , de pression 2,02 bars et de nouvelle composition.

Ballon d'aspiration (F)

Avant sa compression, le gaz sortant de l'échangeur **(A)** est acheminé vers le ballon d'aspiration **(F)** afin de séparer le gaz du liquide. Ainsi, le fluide arrivant au compresseur **(G)** se présente sous la forme exclusivement gazeuse.

Compresseur (G)

Le gaz sortant en haut du ballon **(F)** entre dans un compresseur centrifuge à cinq étages **(G)** où il est comprimé de 2 bars à 70 bars. La température du gaz à cette pression est de $31,4^{\circ}\text{C}$

Refroidisseur (I)

Le rôle de ce refroidisseur à eau de mer, est de diminuer la température du gaz jusqu'à 25°C .

Vanne de Joule Thompson (JT₁)

Le gaz refroidi sortant du refroidisseur **(I)** entre dans la 1^{ère} vanne de Joule Thompson où la détente amène sa pression à 50 bars.

Refroidisseur (K)

Le rôle de ce refroidisseur est de diminuer la température du gaz jusqu'à -35°C .

Echangeur à plusieurs passes

Dans ce dernier le gaz sera refroidi à -63°C .

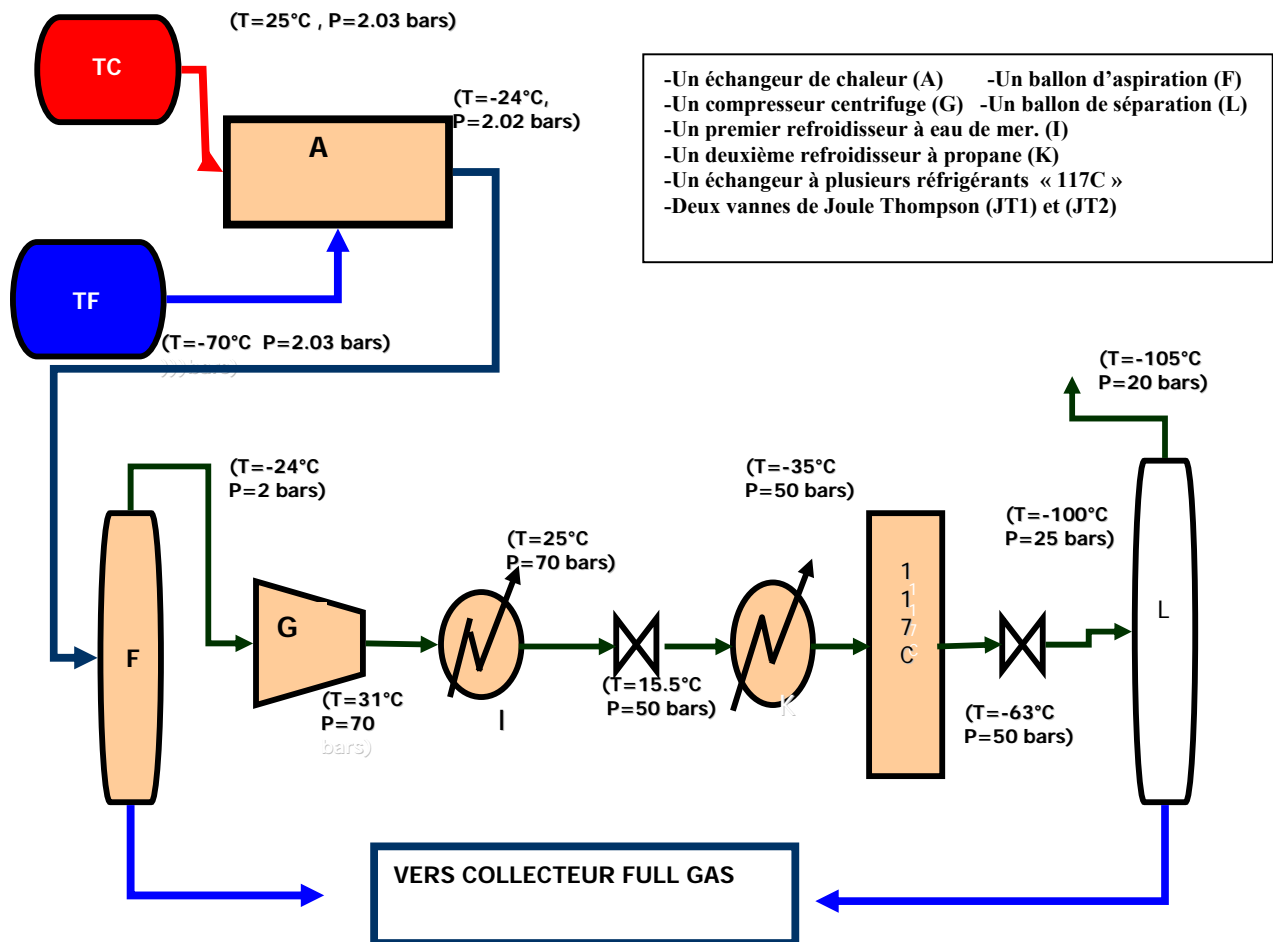


Figure III.2. Schéma de l'unité de récupération des gaz torches (mode 1)

Vanne de Joule Thompson (JT₂)

Le gaz subit une seconde détente où la pression et la température chutent respectivement à 25 bars et à (-100°C).

Ballon de séparation (L) :

Une séparation à flash s'effectue dans les conditions de service ($T=-105^{\circ}\text{C}$ et $P=20$ bars) de manière à ce que l'azote sorte en haut du ballon sous forme gazeuse. Le reste des composants du mélange (C_1, C_2, \dots), sous forme liquide, s'accumule au fond.

Il convient de noter que bien que l'échangeur à plusieurs passes (117C) existe dans chaque train de liquéfaction, il n'est cependant pas utilisé par l'unité (hors circuit). Il contient les passes suivantes: le fuel gaz, le GNL, l'éthane, le propane et le butane. On s'en est servi pour traiter le gaz provenant de l'échangeur à propane pour le refroidir jusqu'à une température de (-63°C).

Cette conception nous permet de séparer l'azote du reste du mélange. Sa présence en grande quantité réduit son pouvoir calorifique et rend le gaz moins combustible. L'azote est acheminé par les azoducs vers le complexe où il est utilisé lors de l'inertage ou vers l'ENGI qui le transforme en azote liquide. Le reste du mélange (C_1, C_2, \dots) est un gaz combustible pouvant directement servir à plusieurs usages tels que: personnel (au niveau du complexe), industriel (pour d'autres complexes tels que GPL), comme fuel gaz pour les chaudières et l'usage domestique. La SONEGAS pourrait le distribuer comme gaz de ville et approvisionner des régions proches (Ain el biaEtc.). Il peut encore être traité pour sa séparation en chacun de ses constituants.

III.2.2. Fonctionnement de l'unité de récupération des gaz torchés selon le mode2

Dans la même façon, une unité de récupération correspondant au second mode de fonctionnement a été également proposée. Elle est constituée des équipements suivants:

- Un échangeur de chaleur du type tube - calandre (A)
- Un ballon d'aspiration (B)
- Un compresseur centrifuge à quatre (04) étages (C)

Cette unité sera équipée d'accessoires tels que : des transmetteurs de températures de pression et de niveau.

Le schéma de l'unité de récupération proposée, relative au fonctionnement en mode 2, est donné sur la figure III.3. Dans ce qui suit, on donne de façon détaillée, le mode de fonctionnement de chaque équipement proposé

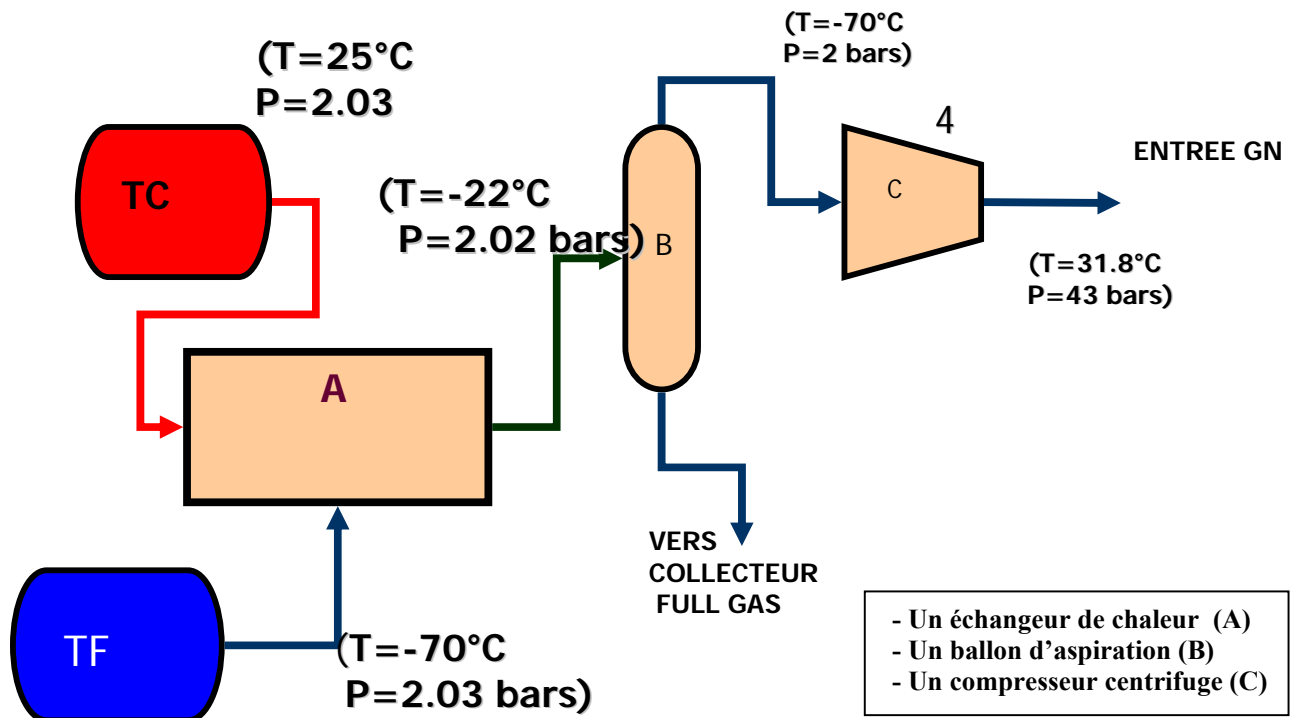


Figure III.3. Schéma de l'unité de récupération des gaz torches (mode 2)

Echangeur de chaleur (A)

Il permet d'avoir un échange thermique entre le gaz de la torche chaude à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et le gaz de la torche froide à $T = -70^{\circ}\text{C}$.

Ballon d'aspiration (B)

Ce dernier débarrasse le gaz du liquide qu'il contient à sa sortie en haut du ballon. Le gaz atteint une température de -22°C et une pression de 2 bars.

Compresseur (C)

C'est un compresseur centrifuge à quatre étages qui comprime le gaz de 2 bars à 43 bars avec une température en sortie de $31,8^{\circ}\text{C}$.

Le but principal de cette unité est de comprimer le gaz jusqu'à 43 bars et de l'injecter dans le circuit d'alimentation en gaz naturel du complexe GL2Z. Il faut toutefois vérifier que cette opération maintient la composition du GN dans la fourchette admissible par le design du complexe (voir annexe II).

Dans les deux cas de fonctionnement, l'unité globale (Fig.III.4) qu'on propose doit disposer des accessoires suivants:

Clapets : Leurs rôles est d'empêcher le retour de gaz et de l'air dans les tuyaux et éviter ainsi tout problème ou risque d'explosion.

Vannes automatiques JT3 et JT4 : Elles servent à optimiser les conditions de pression et de température d'entrée d'HELIOS et du collecteur fuel gaz,

Vannes de réglage: pour la fermeture et l'ouverture,

Analyseurs en ligne : Ils permettent de contrôler, à chaque instant, la composition, la température et la pression du gaz.

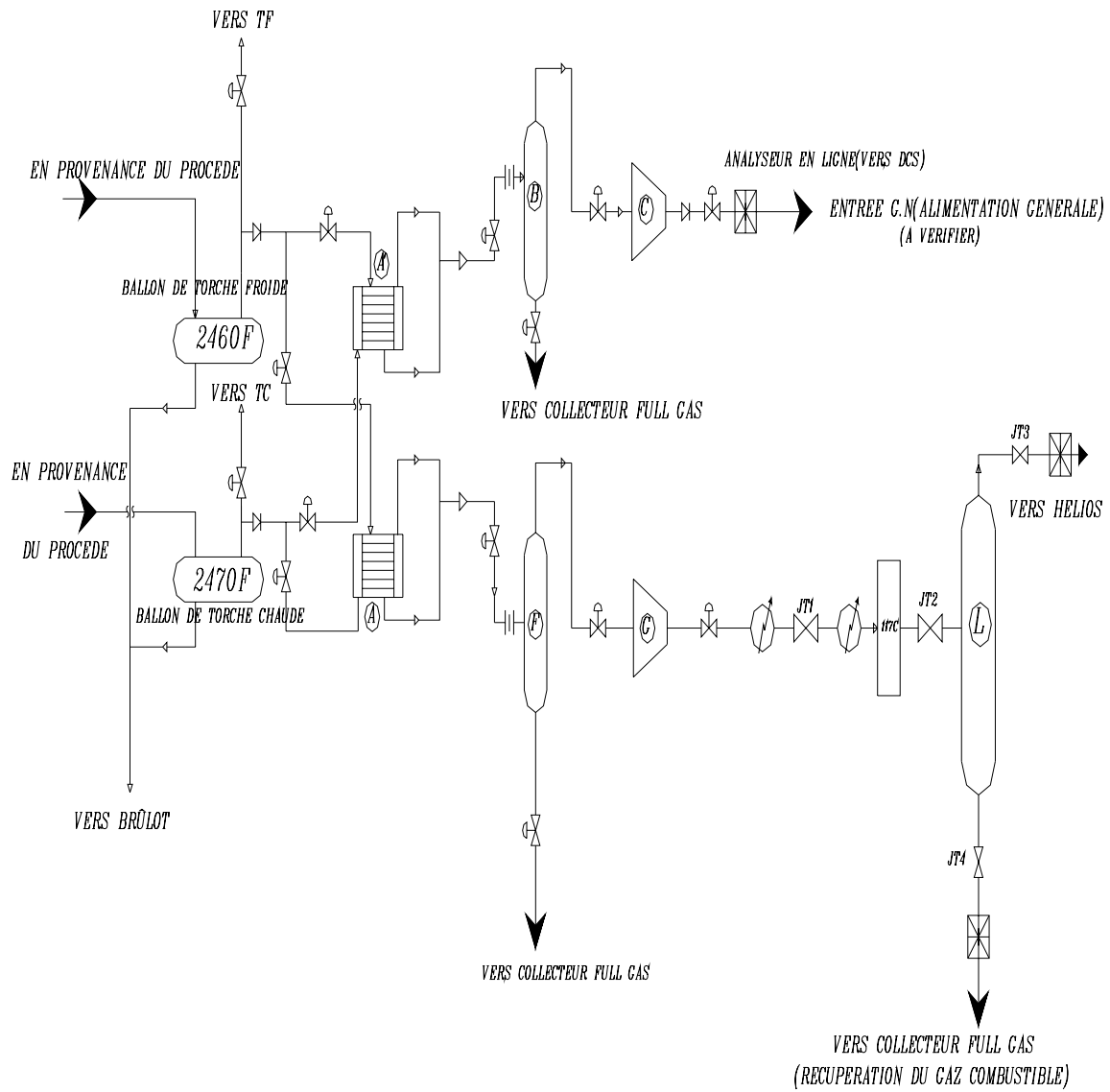


Figure III.4. Schéma global de l'unité de récupération des gaz torches

III.3. Dimensionnement des équipements principaux de l'unité

Pour chacun des deux modes de fonctionnement, le dimensionnement des équipements de l'unité de récupération a été réalisé selon deux méthodes. Il s'agit de la méthode classique et d'une autre numérique utilisant les logiciels de type KEMCHER et HYSYSTEM.

III.3.1. Calcul des données de base de dimensionnement

L'estimation des propriétés physiques du gaz a été réalisée en tenant compte de la chaleur spécifique, la viscosité et la conductivité thermique du mélange gazeux [30-31].

La chaleur spécifique d'un gaz réel peut être calculée en se référant à la chaleur spécifique du gaz parfait

$$C_p = C_{p^{\circ}} + \Delta C_p \quad \text{en (kJ / kg. K)} \quad (\text{III.1})$$

Le terme $C_{p^{\circ}}$ représente la chaleur spécifique du gaz parfait et ne dépend que de la température et ΔC_p est un terme correctif.

La résolution graphique de cette équation fournit les valeurs de ΔC_p en fonction de la pression réduite P_r et de la température réduite T_r . La chaleur spécifique du mélange gazeux est calculée à l'aide de la relation:

$$C_{p_m} = \frac{\sum C_{p_i} \cdot Y_i}{\sum} \quad \text{en (kJ/kg.K)} \quad (\text{III.2})$$

Où C_{p_i} est la chaleur spécifique du composant i dans le mélange et y_i sa fraction molaire.

La viscosité du mélange gazeux est exprimée par la méthode de Dean et Stiel comme suit:

$$\mu_m \cdot \xi = 3,40 \cdot (T_r)^{8/9} \quad \text{si } T_r \leq 1,5 \quad (\text{III.3})$$

$$\mu_m \cdot \xi = (16,68) \cdot (0,1338 \cdot T_r - 0,0932)^{5/9} \quad \text{si } T_r > 1,5 \quad (\text{III.4})$$

où μ_m est la viscosité du mélange,

$$\xi = \frac{T_c m^{1/6}}{P_c m^{2/3} (\sum y_i M_i)^{1/2}} \quad (\text{III.5})$$

et

$$P_{c_m} = \frac{Z_{c_m} \cdot R \cdot T_{c_m}}{V_{c_m}} \quad \text{en (atm)} \quad (\text{III.6})$$

$$V_{c_m} = \sum (y_i \cdot V_{c_i}) \quad \text{en (cm}^3/\text{g.mol)} \quad (\text{III.7})$$

$$Z_{c_m} = \sum (y_i \cdot Z_{c_i}) \quad (\text{III.8})$$

$$T_{c_m} = \sum (y_i \cdot T_{c_i}) \quad \text{en (K)} \quad (\text{III.9})$$

T_{c_i} , P_{c_i} , V_{c_i} , Z_{c_i} sont les valeurs critiques des gaz (Annexe III)

La conductivité thermique du mélange gazeux est estimée à l'aide de l'équation de Wassiljewa:

$$\lambda_m = \frac{\sum \lambda_i \cdot y_i}{\sum A_{ij} \cdot y_j} \quad (\text{III.10})$$

où

λ_i est la conductivité thermique du composant i (W / m.K)

λ_m est la conductivité thermique du mélange (W/m.K)

y_i , y_j sont les fractions molaires des composants i et j

Quant au terme A_{ij} , il est évalué à l'aide de l'équation III.11.

$$A_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i / \mu_j)^{1/2} \cdot (M_j / M_i)^{1/4}]^2}{8 \cdot (1 + M_i / M_j)^{1/2}} \quad (\text{III.11})$$

où

μ_i , μ_j sont les viscosités des composants i et j en (cp)

M_i , M_j sont les poids molaires des composants i et j en (g /mol)

Pour accéder à la valeur de la conductivité thermique du mélange, on doit d'abord calculer les valeurs des viscosités et celles des conductivités thermiques de chaque composant. Elles s'obtiennent à partir des diagrammes Viscosité - Température et Conductivité - Température (Annexe III).

Avant de procéder au dimensionnement de l'échangeur, on détermine, pour chacun des 2 modes de fonctionnement, les températures de sortie des deux fluides (figure III.5).

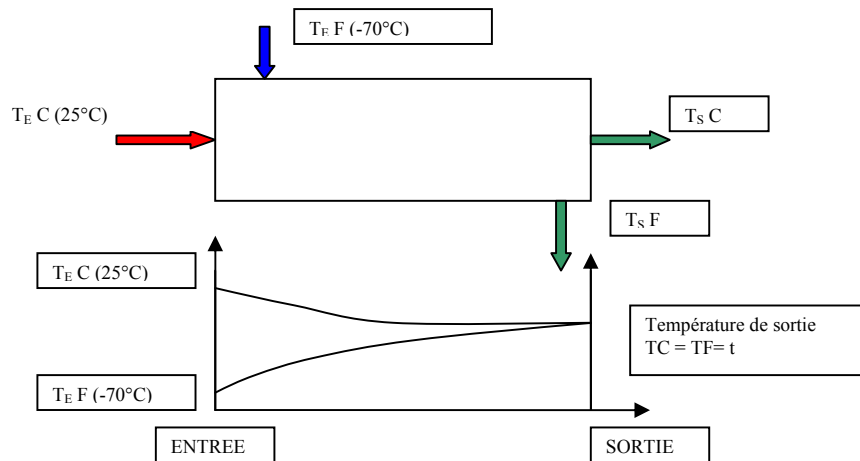


Figure III.5. Différentes températures des deux fluides aux extrémités de l'échangeur

La conservation du flux thermique, utilisée pour le calcul de la température de sortie après échange thermique entre les deux gaz, s'écrit comme suit :

$$\phi = M'.Cp_f.\Delta T_f = M.Cp_c.\Delta T_c \quad (III.12)$$

Cp_f est la chaleur spécifique moyenne du fluide froid ;

Cp_c est la chaleur spécifique moyenne du fluide chaud.

ϕ est la puissance thermique de l'appareil (kCal/h)

M est le débit massique horaire circulant à l'extérieur des tubes (kg/h)

M' est le débit massique horaire du fluide froid (kg/h)

En supposant égales les températures de sorties des deux fluides et on négligeant les pertes thermiques, cette température de sortie est donnée par:

$$t = \frac{M.Cp_c.T_i + M'.Cp_f.t_1}{M.Cp_c + M'.Cp_f} \quad (III.13)$$

Les chaleurs spécifiques moyennes sont prises entre la température moyenne des deux fluides et la température du fluide considéré.

La température moyenne des deux fluides = $[T_1 + t_1]/2 = [-70 + 25]/2 = -22.5 \text{ °C}$

La chaleur spécifique moyenne du fluide froid C_{p_f} est égale à $1,35 \text{ kJ / kg .K}$

La chaleur spécifique moyenne du fluide chaud C_{p_c} est égale $1,85 \text{ kJ / kg.K}$

Le calcul de la température de sortie, pour le deux modes, donne les résultats suivants:

Mode 1:

- Débit du fluide froid : $M' = 23798,4 \text{ kg/h}$;
- Débit du fluide chaud : $M = 15954,15 \text{ kg/h}$
- Température de sortie : $t = -24 \text{ °C}$

Mode 2:

- Débit du fluide froid $M' = 167832 \text{ kg/h}$
- Débit du fluide chaud $M = 134711,83 \text{ kg/h}$
- Température de sortie $t = -22 \text{ °C}$

Avant d'évaluer la chaleur spécifique du mélange à l'aide de l'équation III.2, il faut d'abord calculer la chaleur spécifique de chaque composant. De la même façon, la viscosité et la conductivité thermique du mélange ont été déterminées par les équations III.4 et III.10 respectivement (Annexe III).

Finalement, les valeurs des propriétés physiques du mélange sont donnés comme suit:

Côté tube :

$\mu_m = 0,03559 \text{ kg /m.h}$
 $\lambda_m = 0,06966 \text{ kJ / h.m.K}$
 $C_{pm} = 1,372 \text{ kJ / kg.K}$

Côté calandre :

$\mu_m' = 0,03791 \text{ kg /m.h}$
 $\lambda_m' = 0,094574 \text{ kJ /h.m.K}$
 $C_{pm}' = 1,828 \text{ kJ / kg.K}$

III.3.2. Dimensionnement de l'échangeur selon la méthode de KERN

Dans un échangeur de chaleur, les températures des deux fluides ne sont, en général pas constantes [19]. Cependant nous avons un échangeur de type calandre et faisceau où le fluide froid circule à l'intérieur des tubes tandis que le fluide chaud circule à l'extérieur des tubes.

L'estimation de la différence de températures logarithmique moyenne se fait à l'aide de l'expression suivante:

$$\Delta T_{LM} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad \text{(III.14)}$$

Où $\Delta T_1, \Delta T_2$ sont les différences de températures des deux fluides à chaque extrémité.

$\Delta T_1 = T_1 - t_2$ à l'extrémité chaude.

$\Delta T_2 = T_2 - t_1$ à l'extrémité froide.

T_1 = Température d'entrée du fluide chaud

T_2 = Température de sortie du fluide chaud

t_1 = Température d'entrée du fluide froid

t_2 = Température de sortie du fluide froid

Le choix de nombre de passe (côté calandre et côté tube) se fait arbitrairement. Pour cela nous avons choisi :

-Nombre de passe coté calandre 1

-Nombre de passe coté tube 2

Après avoir fixé le nombre de passes et calculer les valeurs des paramètres R et E, le facteur de correction F_c est déterminé en utilisant l'abaque (Annexe III).

$$R = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1} \quad \text{et} \quad E = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1} \quad (\text{III.15})$$

i) Choix de l'appareil

Estimation du coefficient sale U_s

Nous avons déterminé le coefficient sale U_s à partir des tables de l'annexe III. L'estimation de la surface d'échange s'effectue à partir de l'équation :

$$A' = \frac{\Phi}{U_s \cdot F \cdot \Delta T_{LM}} \quad 12 \quad (\text{III.16})$$

Le nombre de tube par calandre est:

$$N_t = A' / a n_c \quad (\text{III.17})$$

Où $a = \pi \cdot d_0 \cdot L$ est la surface d'échange d'un tube

n_c est le nombre de passe coté calandre

d_0 est le diamètre extérieur des tubes

L est la longueur des tubes

ii) Température calorique

Le calcul du transfert thermique nécessite souvent la connaissance des valeurs moyennes de certaines grandeurs physiques caractéristiques du fluide (viscosité, chaleur spécifique, conductivité,..). La température et les propriétés physiques des deux fluides évoluant tout le long

de leur parcours dans l'échangeur, on définit alors des températures moyennes T_c et t_c appelées températures caloriques. On assimile les valeurs moyennes recherchées aux valeurs de ces grandeurs évaluées à cette température moyenne.

$$T_c = T_2 + F_c (T_1 - T_2) \quad (\text{III.18})$$

$$t_c = t_1 + F_c (t_2 - t_1) \quad (\text{III.19})$$

$$\text{où } F_c = \frac{\Delta T_{LM} - \Delta t_f}{\Delta t_c - \Delta t_f} \quad ; \quad \Delta t_f = t_1 - t_2 \quad \text{et} \quad \Delta t_c = T_2 - T_1 \quad (\text{III.20})$$

iii)-Calcul du coefficient du film interne h_i (coté tube)

Le facteur h_i , appelé coefficient du film interne, représente la conductance thermique par unité de surface de la paroi interne du tube. Il s'écrit :

$$h_i = \frac{j_h \cdot \lambda_m}{d_i} \left(\frac{C_p \mu_m}{\lambda_m} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.21})$$

Le nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel. Dans un fluide en écoulement, il représente la valeur du rapport des forces d'inertie aux forces de viscosité. Celui qui caractérise le gaz circulant dans les tubes est défini par :

$$Re_t = \frac{G_t \cdot d_i}{\mu_m} \quad (\text{III.22})$$

où G_t est la vitesse massique à l'intérieur des tubes ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$)

μ_m est la viscosité dynamique moyenne du fluide utilisé ($\text{kg/m} \cdot \text{h}$)

d_i est le diamètre intérieur du tube

Le calcul de section de passage (coté tube) est réalisé à partir de l'équation:

$$a_t = \frac{N_t \pi d_i^2}{n_t \cdot 4} \quad (\text{III.23})$$

où a_t est la section de passage côté tube (m^2), d_i est le diamètre intérieur des tubes (m),

N_t est le nombre total des tubes et n_t est le nombre de passes côté tube.

Le calcul de la vitesse massique est exprimé par:

$$G_t = \frac{M'}{a_t} \quad (\text{III.24})$$

où M' est le débit massique horaire du fluide froid (kg/h).

Le calcul du facteur de transfert thermique se fait à l'aide de:

- L'équation III.25, si le régime est laminaire

$$j_h = 1.86 \left(\frac{Re_t \cdot d_i}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{avec } Re_t < 2000 \quad (III.25)$$

• L'équation III.26 lorsque le régime est turbulent

$$j_h = 0.027 (Re_t)^{0.8} \quad \text{quand } Re_t > 10000 \quad (III.26)$$

Les valeurs du coefficient du film interne doivent être corrigées en tenant compte du rapport des diamètres (diamètre intérieur des tubes sur diamètre extérieur des tubes).

$$h_{i0} = h_i \frac{d_i}{d_0} \quad (III.27)$$

iv) Calcul du coefficient du film externe h_0

L'équation III.28 a servi au calcul du coefficient du film externe :

$$h_0 = \frac{j'_h \cdot \lambda'_m}{De} \left(\frac{Cp'_m \cdot \mu'_m}{\lambda'_m} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (III.28)$$

La section de passage par calandre est donnée par la relation:

$$a_{ct} = \frac{D \cdot B}{P} (P - d_0) \quad (III.29)$$

où $B = \frac{L}{N_c}$, L = longueur des tubes et N_c = nombre des chicanes.

La vitesse massique, le diamètre équivalent ainsi que le nombre de Reynolds sont évalués respectivement par :

$$\bullet \quad G_{ct} = \frac{M}{a_{ct}} \quad (III.30)$$

$$\bullet \quad De = \left(3,464 \cdot \frac{P^2}{\pi \cdot d_0} \right) - d_0 \quad (III.31)$$

$$\bullet \quad Re_c = De \cdot \frac{G_{ct}}{\mu'_m} \quad (III.32)$$

Le calcul de la valeur du nombre de Reynolds sert à déterminer la nature du régime et à estimer le facteur de transfert thermique à l'aide de la relation:

$$j_h' = 0,36 \cdot Re_c^{0,55} \quad (\text{régime turbulent}) \quad (III.33)$$

La température des tubes est donnée par:

$$t_t = T_c - \left(\frac{h_{i0}}{h_0 \cdot h_{i0}} \right) \cdot (T_c - t_c) \quad (III.34)$$

Le coefficient de transfert propre se déduit des deux coefficients du film interne et externe par :

$$U_p = \frac{h_o \cdot h_{i0}}{h_i} + h_{i0} \quad (\text{III.35})$$

v) Résistance à l'encrassement

Cette résistance a été calculée en utilisant l'équation (III.36).

$$R_s = \frac{U_p - U_s}{U_p \cdot U_s} \quad (\text{III.36})$$

L'étude fondamentale de l'écoulement des fluides a permis d'établir la formule connue sous le nom d'équation de Fanning, valable en régime isotherme pour une longueur droite de tuyauterie de diamètre uniforme.

$$\Delta P = \frac{f_t \cdot G_t^2 \cdot L}{d_i \cdot \rho} \quad (\text{III.37})$$

Les variations du coefficient de friction f_t en fonction du nombre de Reynolds sont données par les expressions suivantes

$$\text{En régime laminaire : } f_t = \frac{32}{Re_t} \quad (\text{III.38})$$

$$\text{En régime turbulent : } f_t = 0,0028 + 0,25 Re_t^{-0,32} \quad (\text{III.39})$$

Dans le cas d'échangeur à faisceau tubulaire, Kern [19] propose de compter quatre termes par passe. La perte de charge totale du fluide circulant à l'intérieur des tubes s'écrit donc :

$$\Delta P_t = \frac{n_t \cdot G_t^2}{\rho} \left(\frac{f_t \cdot L}{d_i} \right) \text{ en (pascal)} \quad (\text{III.40})$$

La perte de charge peut être exprimée en (kg/cm^2) selon l'équation:

$$\Delta P_t = \left(\frac{n_t \cdot G_t^2}{1,271 \cdot d \cdot 10^{15}} \right) \left(\frac{f_t \cdot L}{d_i \cdot \varphi} + 2 \right) \quad (\text{III.41})$$

où d est la densité moyenne du fluide.

La perte de charge côté calandre est exprimée par :

$$\Delta P_c = \frac{n_c \cdot f_{cT} \cdot G_{cT} \cdot (N_c + 1) \cdot D_c}{1,271 \cdot 10^{15} \cdot d' \cdot D_e \cdot \varphi_c} \quad (\text{III.42})$$

$$\text{où } f_{cT} = 1,5 \left(\frac{d_0}{P - d_0} \cdot Re_{cT} \right)^{0,2} \text{ en régime turbulent} \quad (\text{III.43})$$

$$\text{et } f_{cT} = \frac{30 \cdot d_0}{P \cdot Re_{cT} \cdot d_0} \text{ en régime laminaire} \quad (\text{III.44})$$

III.3.2.1. Dimensionnement de l'échangeur pour un fonctionnement en mode1

L'application de la méthode de calcul de KERN avec les données du tableau III.3 permet le dimensionnement de l'échangeur.

Tableau III .3. Données de base de dimensionnement (cas 1)

Côté tubes	Côté calandre
-Débit du fluide froid $M' = 23798,4$ kg/h	-Débit du fluide chaud $M = 15954,15$ kg/h
-Température d'entrée $T_1 = -70^\circ\text{C}$	-Température d'entrée $T_1 = 25^\circ\text{C}$
-Chaleur spécifique $C_p(-70^\circ\text{C}) = 1,335$ kJ/kg.K	-Chaleur spécifique $C_p(25^\circ\text{C}) = 1,876$ kJ/kg.K
-Chaleur spécifique moyenne $C_{p_m} = 1,372$ kJ/kg.K	-Chaleur spécifique moyenne $C_{p_m} = 1,828$ kJ/kg.K
-Conductivité moyenne $\lambda_m = 0,0655$ kJ/h.m.K	-Conductivité moyenne $\lambda_m = 0,0835$ kJ/h.m.K
-Viscosité moyenne $\mu_m = 0,03898$ kg/h.m	-Viscosité moyenne $\mu_m = 0,0414$ kg/h.m
-Diamètre interne $d_i = 1,483$ cm	-Diamètre interne $D_i = 43,9$ cm
-Diamètre externe $d_0 = 1,905$ mm	-Distance entre chicanes $B = 40,66$ cm
-Longueur $L = 2,44$ m	-Nombre de chicane = 6
-Section $S_0 = 0,0598$ m ² /m	-Pas entre les tubes $P = 2,38$ cm
- $Us' = 320$ kcal/m ² .C.	

Les résultats du calcul de dimensionnement de l'échangeur obtenus dans ce cas sont donnés dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Résultats de calcul de dimensionnement de l'échangeur (mode1)

Paramètres	Résultats	Unités	Paramètres	Résultats	Unités
Φ	12516,371	kJ/h	h_i	3830,43	kJ/m ² hk
ΔT_{LM}	47,48	°C	h_{i0}	2981,43	kJ/m ² hk
A'	29,56	m ²	a_{ct}	0,0356	m ²
Nt'	202,6	Tubes	G_{ct}	448150,28	kg/hm ²
Nt	224	Tubes	De	0,01373	mm
B	40,66	Cm	Re_c	148625,68	
Fc	0,49		j_h'	370,71	
Tc	0,01	°C	h_0	2181,79	kJ/m ² hK
tc	-47,46	°C	t_t	-27,4	°C
Us	289,42	kCal/hm ² C	Up	301,41	kJ/m ² hK
a_t	0,01934	m ²	Rs	0,00013	m ² hK/kJ
Gt	1230148,53	kg/hm ²	ft	0,0083	
Re_t	467915,83		ΔP_t	0,01	bars
j_h	927,89		fc_t	0,182	
			ΔPc	0,01	bars

III.3.2.2. Dimensionnement de l'échangeur pour un fonctionnement en mode2

Une étude de dimensionnement, semblable à la précédente, est entreprise lorsqu'un des six trains est en déclenchement. Elle est basée sur les données du tableau III.5.

Tableau III.5. Données de base de dimensionnement (mode2)

Côté tubes	Côté calandre
-Débit fluide froid $M' = 167832$ kg/h	-Débit du fluide chaud $M = 134711,83$ kg/h
-Température d'entrée $t_1 = -70^\circ\text{C}$	-Température d'entrée $T_1 = 25^\circ\text{C}$
-Chaleur spécifique $C_p(-70^\circ\text{C}) = 1,49$ kJ/kg.K	-Chaleur spécifique $C_p(25^\circ\text{C}) = 1,904$ kJ/kg.K
-Chaleur spécifique moyenne $C_{p_m} = 1,52$ kJ/kg.K	-Chaleur spécifique moyenne $C_{p_m} = 1,595$ kJ/kg.K
-Conductivité moyenne $\lambda_m = 0,07146$ kJ/hmk	-Conductivité moyenne $\lambda_m = 0,0891$ kJ/hmk
-Viscosité moyenne $\mu_m = 0,041$ kg/hm	-Viscosité moyenne $\mu_m = 0,0375$ kg/hm
-Diamètre interne $d_i = 21,18$ mm	-Diamètre interne $D_i = 94$ cm
-Diamètre externe $d_o = 25,4$ mm	-Distance entre chicanes $B = 45$ cm
-Longueur $L = 4,5$ m	-Nombre de chicanes = 10
-Section $S_o = 0,0798$ m ² /m	-Pas entre les tubes $P = 3,175$ cm
- $U_s' = 320$ kcal/m ² Ch	

Les résultats de calcul de dimensionnement de l'échangeur dans le cas de déclenchement d'un train sont résumés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Résultats de calcul de dimensionnement de l'échangeur (mode 2)

Paramètres	Résultats	Unités	Paramètres	Résultats	Unités
Φ	26452001,52	kJ/h	h_i	4320,69	kJ/m ² hk
ΔT_{LM}	47,49	°C	Hi_0	3602,84	kJ/m ² hk
A'	237,98	M ²	a_{ct}	0,0846	m ²
Nt'	662,71	Tubes	G_{ct}	1592338,416	kg/hm ²
Nt	664	Tubes	De	18,36	Mm
B	45	Cm	Re_c	779608,88	
F_c	0,51		j_h'	626,37	
T_c	1,97	°C	H_0	2661,58	kJ/m ² hK
T_c	-45,52	°C	t_t	-25,34	°C
U_s	319,38	kcal/hm ² C	U_p	1530,74	kJ/m ² hK
a_t	0,117	m ²	R_s	3,6 10 ⁻⁴	m ² hK/kJ
G_t	1434461,538	kg/hm ²	F_t	0,0061	
Re_t	7410221,83		ΔP_t	0,01	bars
j_h	1340,38		f_{c_t}	0,131	
			ΔP_c	0,01	bars

III.3.3. Dimensionnement des compresseurs centrifuge multi étage

Les compresseurs centrifuges sont très utilisés dans les usines de traitement des gaz et de GNL. Ceux à multi étages conviennent particulièrement lorsqu'il est nécessaire de développer des pressions élevées [28-29]. Le rapport de pression pour plusieurs étages (r_s) est évalué à l'aide de la formule (III.45) :

$$r_s = \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{\frac{1}{S}} \quad (\text{III.45})$$

où P_f est la pression de refoulement (final), P_i est la pression d'aspiration (initial) et S est le nombre d'étages.

III.3.3.1. Compression poly tropique

Dans la plupart des compresseurs le trajet du fluide n'est ni isotherme ($\Delta h=0$ pour les gaz parfaits) ni adiabatique ($Q=0$). Pour obtenir le travail théorique de compression, On peut considérer que le procédé s'effectue sans frottements (réversible). Le travail théorique est celui nécessaire pour effectuer la compression le long d'un trajet poly tropique réversible. Le coefficient de pression - volume satisfait l'équation suivante :

$$P_1 V_1^n = P_2 V_2^n \quad (\text{III.46})$$

Dans le cas réversible, $Q>0$. Toutefois, le cas réel est irréversible et normalement adiabatique ($Q=0$). La valeur du coefficient n est déterminée expérimentalement pour un type de machine donné. Elle peut être différente de celle du coefficient adiabatique k .

Pour un gaz parfait, le coefficient volumétrique poly tropique n peut être calculé à partir du coefficient adiabatique ($k = \frac{C_p}{C_v}$) et du rendement (η_p) qui est une donnée connue et fournie par le constructeur du compresseur.

$$\frac{n-1}{n} = \frac{k_a-1}{k_a \cdot \eta_p} \quad (\text{III.47})$$

Les expressions du travail poly tropique lors d'une compression sans frottements sont respectivement:

$$W_p = P_1 V_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \cdot \frac{n}{n-1} \quad (\text{III.48})$$

et

$$W_p = Z_a R T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \frac{n}{M_{\text{mol}}(n-1)} \quad (\text{III.49})$$

La température de refoulement d'un gaz parfait peut être obtenue à partir de l'équation suivante :

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (\text{III.50})$$

La température réelle de refoulement est peut être estimée par:

$$T_2 = T_1 + \frac{T_1}{\eta_p} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (\text{III.51})$$

La puissance de compression poly tropique peut être aussi calculée sous la forme :

$$P_{\text{ind}} = [m \text{ (kg/s)} \times W_p \text{ (J/kg)}] / (1000 \eta_p) \quad (\text{III.52})$$

Puisque la puissance de compression doit être la même, quelque soit la méthode de calcul, les hauteurs de charges poly tropiques et isentropiques sont liées par les relations suivantes :

$$\frac{H_p}{\eta_p} = \frac{H_{\text{ad}}}{\eta_{\text{ad}}} \quad (\text{III.53})$$

Dans le cas de la compression iso thermique, la puissance est toujours inférieure aux puissances isentropiques et poly tropiques, d'où la relation :

$$\frac{H_{\text{iso}}}{\eta_{\text{iso}}} < \frac{H_p}{\eta_p} = \frac{H_{\text{ad}}}{\eta_{\text{ad}}} \quad (\text{III.54})$$

III.3.3.2. Dimensionnement d'un compresseur centrifuge multi étage

1^{er} mode : Marche normale des trains

Le dimensionnement du compresseur centrifuge multi étage a été réalisée sur la base des données suivantes:

- Débit massique : 39752,55 kg/h = 11,042 kg/s
- Pression d'aspiration : $P_1 = 2 \text{ bars} = 202,6 \text{ kPa}$
- Température d'aspiration : $T_1 = -24 \text{ °C} = 249 \text{ K}$
- Pression de refoulement : $P_2 = 70 \text{ bars} = 7091 \text{ kPa}$
- Propriétés du gaz à traiter (annexe III)

Les calculs donnent un nombre minimal d'étages égal à 3,126 étages ce qui correspond à 4 étages. Il s'avère donc que le choix de 5 étages était judicieux.

2^{ème} mode : Déclenchement d'un train.

Donnée de calcul

- Débit massique : 302543,83 kg/h = 84,04 kg/s
- Pression d'aspiration : $P_1 = 2 \text{ bars} = 202,6 \text{ kPa}$
- Température d'aspiration : $T_1 = -22 \text{ °C} = 251 \text{ K}$
- Pression de refoulement : $P_2 = 43 \text{ bars} = 4355,9 \text{ kPa}$
- Propriétés du gaz à traiter (Annexe III).

Le résultat des différents calculs montre que le nombre minimal d'étages doit être égal à 3,684. Le compresseur présente quatre étages.

III.4. Dimensionnement de l'unité utilisant les logiciels KEMCHER et HYSYSTEME

Le dimensionnement des équipements de l'unité a été fait, dans les deux cas, à l'aide des logiciels "KEMCHER" au niveau de l'engineering ENG et « HYSYSTEME » au niveau de la société BROWN&ROOT –CONDOR (voir annexe III).

Avant l'introduction des données d'entrée, on a réalisé le schéma de l'unité à dimensionner et on a attribué un numéro à tous les points où les conditions diffèrent d'un mode à l'autre (Fig. III.6 et III.7).

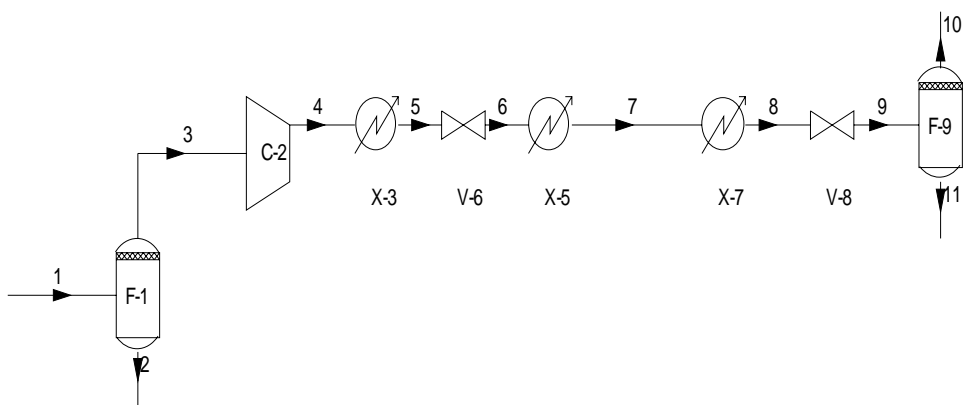


Figure III.6. Schéma de l'unité pour dimensionnement (mode 1)

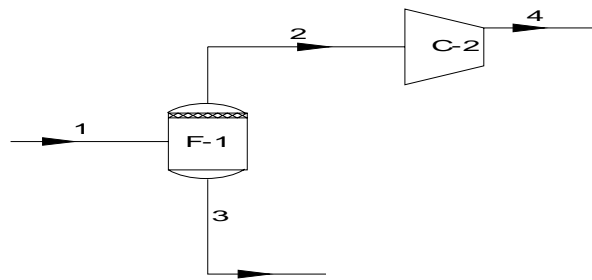


Figure III.7. Schéma de l'unité pour dimensionnement (cas 2)

III.4.1. Résultats de dimensionnement de l'unité. Cas de marche normale des six trains (mode 1)

- **Point 1:** Entrée du gaz dans le ballon d'aspiration.

Les conditions d'entrée pour le logiciel sont précisées dans par le tableau III.7.

Tableau III.7. Composition du gaz à traiter.

	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	nC ₆ H ₁₄
Composant						0			
s									
% molaire	31,74	48,25	12,88	4,587	0,7295	1,4991	0,1399	0,1199	0,0499
	1	1	2	2	6		2	3	7

Débit massique (kg/h): 39752,55 ; Pression (bars): 2,02 ; Température (°C): - 24

- **Point 2:** Sortie du gaz en bas du ballon d'aspiration.

Le gaz se trouve dans le ballon à une température de (-24°C) et à une pression de 2 bars, il est toujours à l'état gazeux, il n'y a pas de produit liquide.

- **Point 3:** le gaz sort en haut du ballon d'aspiration à une pression de 2 bars et une température de -24°C

-

- **Point 4:** C'est la sortie du gaz après son passage dans le compresseur à 5 étages.

Pour avoir les résultats en ce point, il faut introduire la pression de sortie désirée (70 bars) ainsi que le nombre d'étage. Le gaz à la sortie a une température de 30 °C.

- **Point 5:** C'est la sortie du gaz après refroidissement dans l'échangeur à eau de mer.

La méthode de calcul nécessite l'introduction de la température de sortie et la spécification du type de réfrigérant. Le gaz sort avec une pression de 70 bars et une température de 25°C.

- **Point 6:** Le gaz obtenu après détente dans la 1^{ère} vanne de Joule – Thompson sort à une pression de 50 bars et une température de 0°C

- **Point 7:** après refroidissement dans l'échangeur à propane, le gaz sort à une pression de 50 bars et une température - 35°C.

- **Point 8:** Sortie du gaz après refroidissement dans un échangeur à plusieurs réfrigérants. Là encore, la méthode de calcul demande l'introduction de la température de sortie et la spécification du type de réfrigérant. Le gaz sort à une pression de 50 bars et une température de - 63°C.

- **Point 9:** le gaz obtenu après détente dans la 2^{ème} vanne de Joule – Thompson sort à une pression de 25 bars et une température de- 100°C.

A la sortie des différents points (1 jusqu'à 9) cités précédemment, le gaz présente la même composition d'entrée dans le ballon d'aspiration regroupée par le tableau III.7.

- **Point 10:** A sa sortie en haut du ballon de séparation, le gaz présente la composition rapportée dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Composition du gaz à la sortie du gaz en haut du ballon de séparation

	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	nC ₆ H ₁₄
Composants									
% molaire	98,620407	0,700000	0,240380	0,413000	0,007893	0,010127	0,000168	0,000114	0,000018
Débit massique (kg/h): 28048,1 ; Pression (bars): 20 ; Température (°C): - 105									

- **Point 11:** C'est la sortie du gaz en bas du ballon de séparation.

La composition du gaz, à cet endroit, est donnée dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Composition du gaz à la sortie du gaz en bas du ballon de séparation

Composants	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	nC ₆ H ₁₄
% molaire	0,50	76,20	12,00	7,30	1,17	2,39	0,22	0,19	0,03
Débit massique (kg/h): 24857027 ; Pression (bars): 20 ; Température (°C): - 105									

III.4.2. Résultats de dimensionnement de l'unité. Cas de déclenchement d'un train (mode 2)

- **Point 1:** Entrée du gaz dans le ballon d'aspiration.

Les données des conditions d'entrée pour le logiciel sont illustrées par le tableau III.10.

Tableau III.10. Composition du gaz à traiter.

Composants	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₅ H ₁₂	nC ₅ H ₁₂	nC ₆ H ₁₄
% molaire	22,192	62,518	8,062	3,602	0,983	2,401	0,111	0,115	0,016
Débit massique (kg/h): 302544 ; Pression (bars): 2,02 ; Température (°C): - 22									

- **Point 2 et Point 3:** Sortie du gaz en bas et en haut du ballon d'aspiration

Les conditions de sortie du gaz du ballon sont: T = - 22°C et P = 2 bars. Le gaz se trouve toujours à l'état gazeux (une seule phase).

- **Point 4:** C'est la sortie du gaz après son passage dans le compresseur à 4 étages.

La méthode de calcul nécessite d'introduire les conditions de sortie désirées (une pression de 43 bars et une température de 32 °C). A la sortie, le gaz a la même composition que celui du point 1.

III. 5- Etude économique

Ce travail serait incomplet si l'on n'effectuait pas une étude technico-économique. Celle-ci doit intégrer les deux modes de fonctionnement de l'installation. Le premier correspond à la marche normale des six trains. L'installation comporte alors un échangeur de chaleur, un ballon d'aspiration, un compresseur à cinq étages, un refroidisseur à eau de mer et un refroidisseur à propane, deux vannes de Joule Thompson, un échangeur à plusieurs passes et en dernier un ballon de séparation.

Le second mode correspond au déclenchement d'un des six trains. Cette unité comporte un échangeur de chaleur, un ballon d'aspiration et un compresseur à quatre étages.

Pour l'estimation économique de l'unité de récupération des gaz torchés dans les deux modes, on a pris en compte les différents accessoires tels que : la tuyauterie, les débitmètres, les transmetteurs de niveau, de températures, et de pression.

Nous avons calculé aussi le temps de remboursement de l'investissement pour les deux modes. Les résultats relatifs aux coûts des différents équipements sont donnés, pour les deux modes, dans les tableaux III.11 et III.12.

-1^{er} mode : Marche normale des trains

Le coût total de notre installation est de **1452105 \$**. C'est l'équivalent de **98743140 DA**

Le temps de remboursement de l'investissement est le rapport entre le coût global de l'investissement et le gain annuel. Ce dernier nous donne le nombre d'années pour amortir l'investissement.

$$t = \frac{\text{coût de l'investissement}}{\text{gain annuel}} = \frac{98743140}{849901761,3} \cdot 365 = 43 \text{ jours} \quad (\text{III.55})$$

Donc l'investissement sera amorti en **43 jours** et permet d'avoir un gain d'une moyenne de **849901761,3 DA/an** après son amortissement. On conclue que l'installation est réalisable avec un coût minimal et un temps d'amortissement raisonnable.

Tableau III.11. Prix des équipements (année 2000)

Désignation	Nombre	Spécification	Coût unitaire \$	Coût total \$
Compresseur	01	Puissance=4879kW P _{asp} = 2bars P _{ref} = 70 bars	1322000	1322000
Echangeur à eau de mer	01	Area= 9,29 m² Duty=114660kcal/h	6400	6400
Echangeur à propane	01	Area= 9,29 m² Duty=1425300kcal/h	7360	7360
Echangeur (A)	01	Area=29,5 m²	8340	8340
Ballon d'aspiration	01	V= 30 m³ P= 2 bars T= -24°C	33800	33800
Ballon flash	01	V= 30m³ P= 20 bars T= -105°C	63800	63800
Débitmètre Tuyauteries	01	P= 2,02 bars L= 60m – D= 42" L= 25m – D= 48" L= 25m – D= 52" L= 05m – D= 38" L= 20m – D= 20" L= 20m – D= 06"	400	400 1539 1348 2218 100 300 150
Vannes automatiques	02	D= 6"	1025	2050
Transmetteur de niveau	02		500	1000
Transmetteur de température	02		350	700
Transmetteur de pression	03		200	600

2^{ème} mode : Déclenchement d'un train

Les prix des équipements relatifs à ce mode sont donnés par le tableau **III.12.**

- Le coût de l'installation est de **1219105 \$** c'est-à-dire **82899140 DA.**
- Le temps de remboursement de l'investissement (t) :

$$t = \frac{82899140}{849901761,3} \cdot 365 = 36 \text{ jours}$$

Tableau III.12. Prix des équipements (année 2000)

Désignation	Nombre	Spécification	Coût unitaire \$	Coût total \$
Compresseur	01	Puissance=35557k W	1170700	1170700
Ballon d'aspiration	01	$P_{asp} = 2$ bars $P_{ref} = 43$ bars $V = 30$ m ³ $P = 2$ bars $T = -22^{\circ}C$	33800	33800
Echangeur (A)	01	Area=237,98m ²	9500	9500
Tuyauterie		L= 60m –D= 42"		1539
		L= 25m –D= 48"		1348
		L= 25m –D= 52"		2218

L'investissement serait amorti en **36 jours** et engendrerait, après amortissement, un gain moyen annuel de **849901761,3 DA**. On peut considérer que l'installation proposée est réalisable avec un coût minimal avec un temps de remboursement assez court.

Nous pouvons aussi installer notre unité qui correspond aux deux modes au même temps avec un temps de remboursement égal à **80 jours** et un coût de **181075160 DA**.

L'estimation économique a été réalisée grâce à un logiciel approprié, mis à notre disposition par l'E.N.G et utilisé pour la valorisation des différents équipements et appareils.

CHAPITRE IV
VALORISATION DES GAZ TORCHES ET
GAZ NATUREL PAR ADSORPTION SUR
TAMIS MOLECULAIRES

IV. VALORISATION DES GAZ TORCHES ET GAZ NATUREL PAR ADSORPTION SUR TAMIS MOLECULAIRES

IV.1. Principales opérations de séparation

Les opérations de fractionnement et de purification font appel à divers procédés de séparation telles que l'absorption par solvant, l'adsorption, le fractionnement par réfrigération et la perméation gazeuse [1].

Les opérations de séparation basées sur une sélectivité d'équilibre peuvent être classées selon l'agent de séparation utilisé (matière ou énergie) ainsi que la nature des phases en présence [32]. Les principales opérations de séparation utilisées sont résumées sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Principales opérations de séparation

	Agent de séparation	Nature des phases	Opération	
Sélectivité d'équilibre	Energie	L/V	Distillation	
		L/S	Cristallisation	
		G/L	Absorption	
	Solvant	L/L	Extraction Liquide-liquide	
		Eluant	L/V ou L/G	Stripping
		Energie+solvant	L/V	Distillation extractive
Sélectivité cinétique	Adsorbant	L/S ou G/S	Adsorption	
		G/G	Perméation gazeuse	
	Membrane	L/L	Ultrafiltration/ Osmose	
		L/V	inverse pervaporation	

L : Liquide. V : Vapeur. G : Gaz. S : Solide.

Les procédés de séparation par adsorption sont généralement employés lorsqu'une pureté élevée est recherchée. Les besoins industriels actuels nécessitent des matériaux adsorbants telles les zéolithes possédant une texture microporeuse, une surface spécifique et des stabilité chimique et thermique bien définies [33-35]. Différents solides microporeux, présentant une grande surface spécifique et, de ce fait, une capacité d'adsorption importante, permettent de mettre à profit cette sélectivité très spécifique de l'adsorption pour fractionner des mélanges. Un grand nombre de zéolithes existent à l'état naturel et plusieurs centaines ont été synthétisées [36-38].

IV.1.1. L'adsorption

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide, sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force extérieur attractif.

Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz (ou de liquide) situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface; ce phénomène est appelé adsorption [39].

Généralement, l'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre le gaz (ou le liquide) appelé adsorbat, et le solide appelé adsorbant. Souvent le processus est très rapide, ne durant parfois que quelques secondes [40].

V.1.2. Caractérisation des deux types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption, et l'adsorption chimique ou chimisorption.

a- Adsorption physique

Dans le cas de la physisorption, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique.

L'adsorption physique est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en augmentant la température) et se produit sans modification de la structure moléculaire.

b -Adsorption chimique

Dans le cas de la chimisorption, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est toujours irréversible.

L'adsorption est un procédé exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur.

L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures [40-41].

VI.1.3. Classification des isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents composants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances dans la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

À l'équilibre, Les quantités adsorbées pour un système adsorbat- adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée.

Les isothermes d'adsorption sont souvent déterminées expérimentalement en utilisant différentes méthodes. Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures.

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types (Fig.IV.1). Ces derniers sont:

i) Isothermes de type I

Elle représente la formation d'une couche mono moléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou présentant des micropores de diamètre inférieur à 25 Å environ. Les tailles de ces micropores sont du même ordre de grandeur que celles d'une molécule de gaz, les pores se remplissent préférentiellement même aux basses pressions.

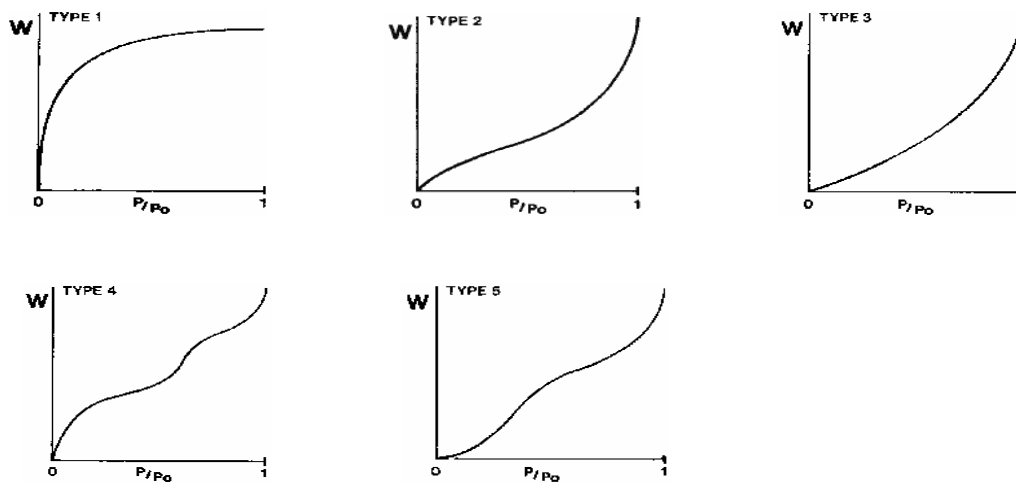


Figure VI.1. Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux [41]

ii) Isothermes de type II et III

Elles sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouches jusqu'à la condensation capillaire.

iii) Isothermes de type IV

Ce type d'isotherme s'observe lorsque le gaz est facile à liquéfier, le diamètre des pores étant compris entre 25 et 200 Å environ.

La pente de ce type d'isothermes croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche commence à se produire lorsque la monocouche est totalement formée.

iv) Isothermes de type V

Elles traduisent l'existence d'un faible potentiel d'interaction entre les molécules d'adsorbat et de solide adsorbant [41].

IV.1.4. Les principaux adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir un intérêt pratique.

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

Les principales propriétés physiques des zéolites sont données dans le tableau IV.2.

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature minérale, soit de nature organique (végétale ou animale). Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Il peut s'agir de charbon actif, de gel de silice, d'alumine activée, des argiles activées (ou terres décolorantes) et des tamis moléculaires [42].

Tableau IV.2. Les principales caractéristiques physiques des adsorbants

Adsorbants	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbons actifs	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymères	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

Dans le cas des tamis moléculaires (zéolithes), le réseau atomique de la phase solide comporte des cavités dans lesquelles peuvent se loger les molécules des constituants à séparer. Ces cavités sont reliées entre elles et forment la structure microporeuse de l'adsorbant.

L'adsorption physique est un phénomène réversible dès lors qu'un gaz adsorbé par un solide peut être désorbé totalement ou partiellement. Cette propriété permet de régénérer l'adsorbant. Les variations, en fonction de la pression, des quantités de gaz adsorbées sont représentées sous formes d'isothermes d'adsorption. Elles peuvent être déterminées par différentes méthodes telles la perméamétrie, la chromatographie [43-45], la gravimétrie, la volumétrie et la spectroscopie infrarouge. La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle.

i) Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de taille moléculaire, formés entre des fenêtres, dans lesquels des molécules étrangères peuvent pénétrer. La structure microporeuse est donc déterminée par les réseaux cristallins si bien qu'elle est complètement uniforme sans distribution de taille, contrairement aux trois autres types d'adsorbants, (charbons actifs, gels de silice et les alumines activées).

De nombreuses structures différentes de zéolithes existent selon la manière dont sont arrangées les unités élémentaires que sont les tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 et selon le rapport (Si/Al). Les zéolithes A et X sont les plus courantes. Il en existe plus d'une cinquantaine de zéolithes naturelles et plusieurs centaines de synthétiques.

IV.1.5. Applications de l'adsorption en lit fixe

Jusqu'à une date récente, l'adsorption en lit fixe était surtout utilisée pour l'élimination de constituants en faible concentration dans un mélange : séchage de gaz, traitement des huiles. Cependant, depuis quelques années se manifeste une tendance à utiliser l'adsorption comme procédé de séparation susceptible de traiter des charges de teneur élevée : traitement des gaz naturels par silica-gel et charbon actif, séparation des paraffines normales par tamis moléculaires (procédé Iso-Siv, par exemple) [19].

Une unité d'adsorption comprend, en général, au moins deux adsorbateurs fonctionnant de manière cyclique, l'un en adsorption, l'autre en désorption dans une première phase, puis échangeant leur rôle dans une seconde phase. Eventuellement, un troisième adsorbateur permet de réactiver l'adsorbant après un certain nombre de cycles tandis que les deux autres continuent de fonctionner en adsorption-désorption.

Un domaine d'application important de l'adsorption en lit fixe est le traitement des gaz naturels.

Le traitement convient particulièrement aux gaz pauvres mais, à la suite d'améliorations techniques, on peut envisager de l'appliquer économiquement à des gaz plus riches afin d'en récupérer l'essence ainsi que le propane et le butane. Un tel procédé utilisera deux adsorbants : le silica-gel pour récupération de l'essence et le séchage et le charbon actif pour le propane et le butane. De cette manière, le charbon actif n'adsorbe pas de constituants lourds dont la désorption, plus difficile, conduirait à une désactivation plus rapide de l'adsorbant.

La régénération s'effectue avec la charge elle même, préchauffée à une température comprise entre 300°C et 350°C. Les produits de condensation sont récupérés par condensation. Les cycles adsorption – désorption assez courts (30 à 45 mn) permettent d'utiliser des adsorbateurs de taille assez réduite et susceptibles d'être chauffés ou refroidis rapidement. Dans le domaine des gaz naturels, la percolation du propane, du butane et du pentane liquides sur tamis moléculaires est aussi utilisée industriellement pour le séchage et l'adoucissement.

Enfin, citons l'un des plus récents procédés industriels utilisant les tamis moléculaires : le procédé Iso-Siv. Ce procédé permet d'extraire les paraffines normales d'une charge contenant jusqu'à 28% (volume liquide) de C4 à C13. Il fonctionne par cycles courts, l'adsorption étant effectuée sous pression et la désorption par diminution de la pression. La figure IV.2 en montre le schéma de principe.

Les adsorbants ne sont pas adaptés à une circulation en continu à cause des problèmes mécaniques qui se posent et aux risques d'attrition (érosion des particules d'adsorbant due aux frottements et aux chocs, en cours de déplacement).

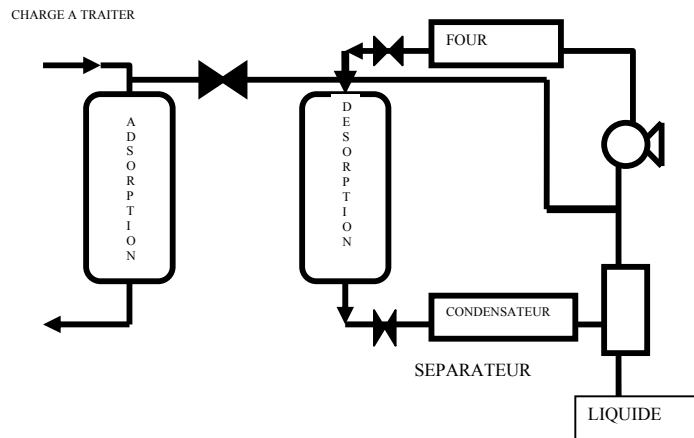


Figure VI.2. Schéma de traitement des gaz naturels [39].

Pour cette raison, on opère généralement en lit fixe selon une séquence périodique. Dans ce sens, et à titre d'exemple, le procédé d'adsorption modulé en pression, montrée par la figure IV.3, est un procédé qui joue sur la différence d'affinité d'un corps avec l'adsorbant en fonction de la pression. En effet, la quantité de matière adsorbée dépend largement de la pression partielle en ce composé. Dans ce cas, il est tout à fait possible de procéder à une séparation de deux ou plusieurs corps en jouant sur cette différence. L'adsorption ayant lieu à haute pression et la désorption à basse pression, la quantité d'adsorbant utilisée est régénérée après un cycle complet. Toute l'énergie nécessaire à la séparation est fournie par le travail de pression.

L'unité d'adsorption, montrée par la figure IV.3, consiste à un bâti de vannes adsorbantes contenant de l'adsorbant à l'intérieure et un ballon tampon. La charge venant des torches est dirigée vers l'unité où les gaz (C1, C2,...) sont adsorbés à haute pression tandis que le gaz hélium pur est récupéré. Les gaz (C1, C2,...) seront désorbés et envoyés vers l'utilisation domestique. Les lits d'adsorption opèrent en parallèle. Quand l'un d'eux est en phase d'adsorption, les autres sont dans des stades de la régénération. Quand on réduit la pression exercée sur les lits, les gaz seront désorbés. Les cuves d'adsorption sont des réservoirs cylindriques verticaux. Le matériau adsorbant occupe la partie centrale de la cuve et soutenu par une grille fixée du ballon.

Les procédés de séparation par adsorption sont généralement employés lorsqu'une pureté élevée est recherchée et lorsque le gaz naturel contient une fraction relativement importante

d'hydrocarbures autres que le méthane (gaz associé). La séparation d'au moins une partie de ces hydrocarbures peut devenir nécessaire. L'élimination de l'azote et l'hélium est essentielle pour le gaz naturel liquéfié.

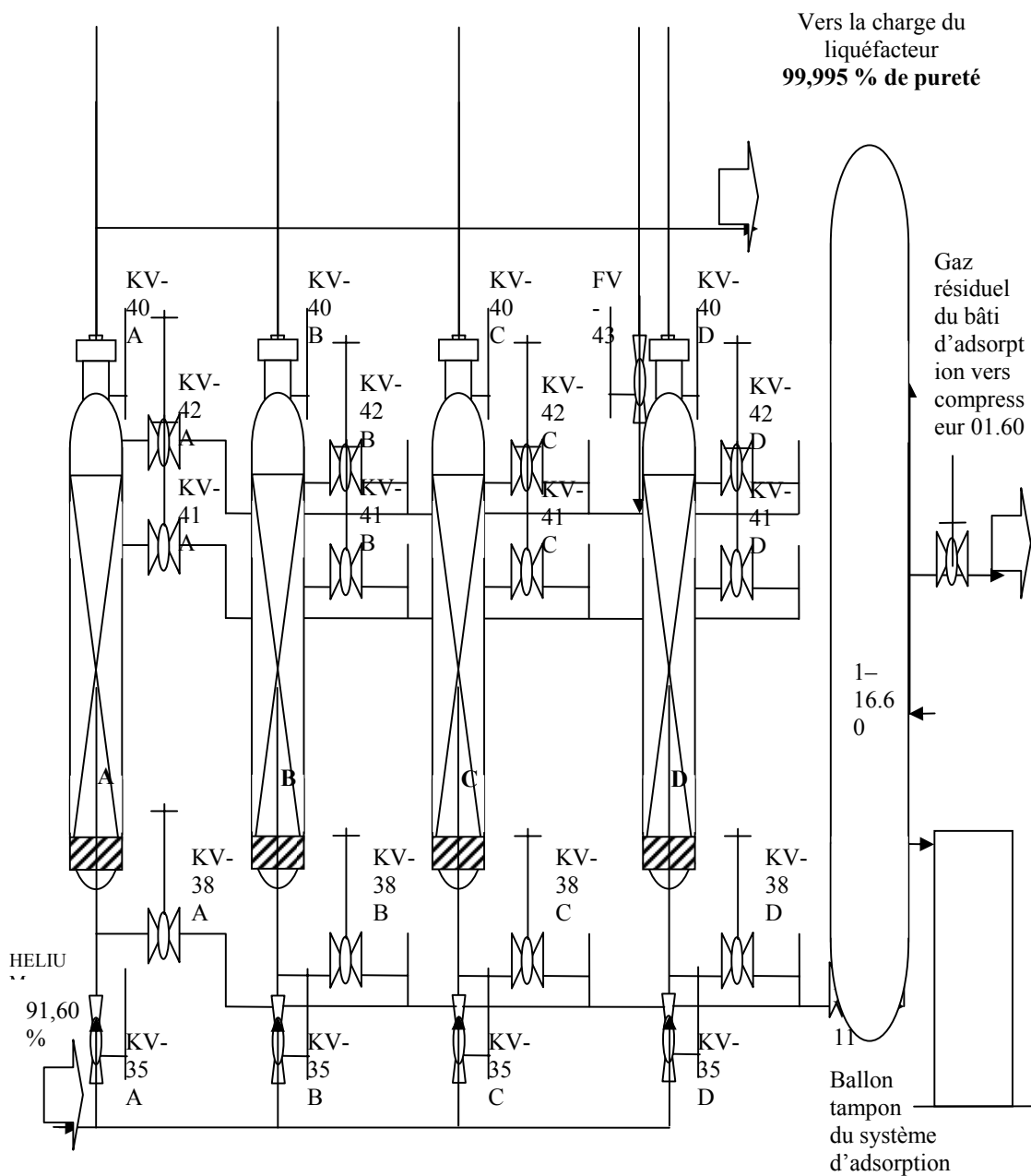


Figure IV.3. Schémas bloc des cuves adsorbante de l'unité PSA (Hélios Arzew)

Actuellement, L'industrie utilise les zéolithes comme matériaux adsorbants du fait qu'elles présentent de meilleures caractéristiques d'adsorption. Leur pouvoir d'adsorber des molécules organiques et inorganiques est très appréciable [47-50].

Les zéolithes sont des adsorbants de capacité et sélectivité élevées pour deux raisons:

- Les ouvertures principales des pores permettent de séparer les molécules en fonction de leurs tailles et de leurs configurations.
- Elles se distinguent des d'autres adsorbants [37] par une exceptionnelle sélectivité leur permettant d'adsorber les molécules présentant un moment dipolaire permanent.
-

IV.1.6. Techniques expérimentales de détermination des isothermes d'adsorption

D'une façon générale, la quantité de gaz adsorbé peut être mesurée par des méthodes permettant d'associer à un signal une quantité adsorbée correspondante ou une quantité disparue par suite de l'adsorption.

Plusieurs méthodes établissant les isothermes d'adsorption, permettent d'atteindre la surface spécifique: il s'agit des méthodes volumétriques, des méthodes gravimétriques, (qui nécessitent au préalable un dégazage réalisé, par l'action de la température et un pompage avec un vide poussé), des méthodes dynamiques (principalement de la chromatographie en phase gazeuse), des méthodes d'adsorption en solution et des méthodes de perméamétrie [51].

i) Les méthodes dynamiques

Les techniques chromatographiques: la chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

ii) Méthode de perméamétrie

Cette méthode permet d'atteindre la surface spécifique d'un adsorbant à partir de la quantité adsorbée. Adaptée aux cas des milieux poreux suffisamment consolidés et des lits de

poudre composée de particules non microporeuses, elle est basée sur la mesure de la résistance opposée au passage d'un gaz.

iii) Méthodes gravimétriques

La fixation d'une certaine quantité de matière par adsorption modifie le poids de l'adsorbant; il est donc possible de suivre cette variation de poids grâce à une balance enfermée dans une enceinte qui permet le contact du solide avec une phase gazeuse bien déterminée. Les balances utilisées sont constituées soit par un peson à ressort, en silice ou en métal, soit par un fléau fixé sur un fil de torsion.

iv) Méthodes volumétriques

Ces techniques restent probablement les plus utilisées. En principe, une quantité connue de gaz q_0 est mise en contact avec l'adsorbant à une température définie dans une enceinte dont on connaît exactement le volume. S'il y a adsorption, une partie des molécules disparaissent de la phase gazeuse. Après avoir laissé l'équilibre d'adsorption s'établir, une mesure de la pression permet de connaître la pression d'équilibre et d'évaluer (loi des gaz parfait) ainsi la quantité q'_0 de molécules qui restent en phase gazeuse. La quantité q_{ads} de molécules adsorbées est déduite du bilan:

$$q_{ads} = q_0 - q'_0 \quad (IV.1)$$

v) Le couplage spectroscopie infrarouge et thermogravimétrie

Une nouvelle technique de mesure permettant simultanément de déterminer la masse de l'échantillon et d'enregistrer le spectre infrarouge en transmission (la réflexion diffuse ne peut être utilisée pour des mesures quantitatives) a été mise au point [52].

Il s'agit d'une adaptation de la balance de Mac Bain sur une cellule classique utilisée pour les études infrarouges in situ d'adsorption sur des catalyseurs (Fig.IV.4).

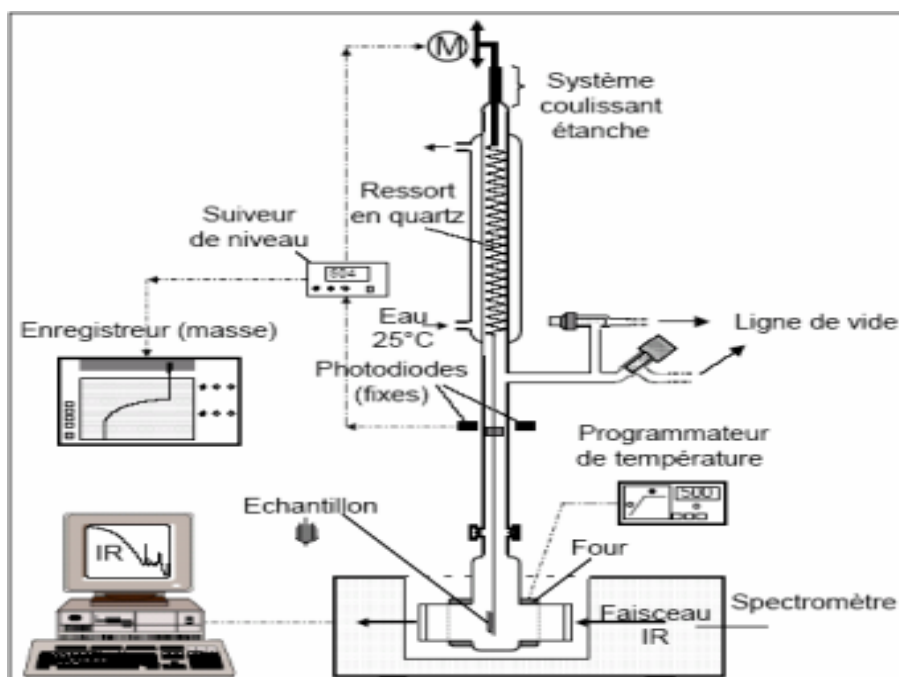


Figure IV.4. Schéma du principe du couplage spectroscopie IR et thermogravimétrie [52]

L'échantillon, sous forme de pastille autosupportée, est suspendu dans la cellule infrarouge à un ressort de quartz qui s'allonge de 400 nm/g. Le maintien de la pastille dans le faisceau infrarouge est contrôlé à l'aide d'un suiveur optique et corrigé grâce à un moteur qui rattrape l'allongement du ressort. Un four permet de chauffer la pastille jusqu'à 600°C et la cellule peut être mise sous vide secondaire.

L'introduction de molécules sonde se fait par détente dans la cellule d'une enceinte contenant, sous une pression connue, un volume déterminé de l'espèce à adsorber. La masse gagnée par l'échantillon est mesurée par l'allongement amplifié et calibré du ressort, et simultanément l'intensité des bandes infrarouges correspondantes est mesurée directement puisque l'échantillon reste à la même position dans le faisceau infrarouge. La pression d'équilibre est donnée par une jauge (10^{-4} Torr).

vi) Spectroscopie infrarouge pour l'étude de l'adsorption

La spectroscopie infrarouge « in situ » permet d'évaluer de façon qualitative et quantitative les propriétés superficielles des catalyseurs (acidité, basicité, rédox, composition,

dispersion des métaux, ...) par adsorption de molécules sondes spécifiques (CO, Pyridine, CH₃OH, CO₂, Propyne, ...) (Fig.IV.5).

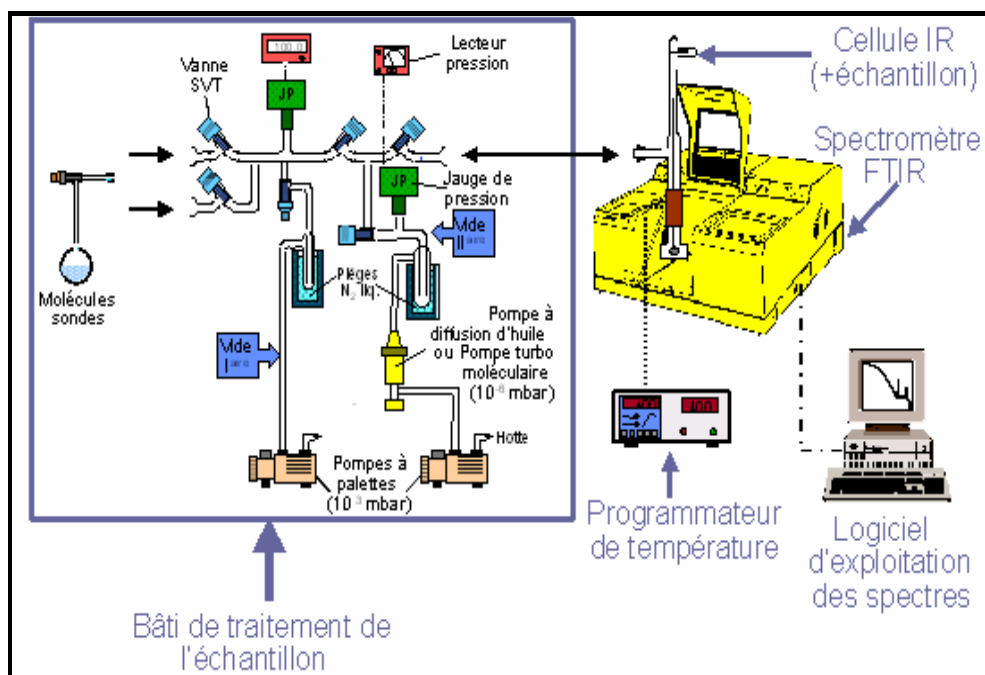


Figure IV.5. Montage expérimental illustrant le dispositif d'analyse IR [52]

vii) Rampe à vide

La rampe à vide est composée d'un axe en verre équipé de différents accès permettant d'y relier une cellule infrarouge, des volumes étalons, une bombonne d'ammoniaque ou d'autres réactifs. On y trouve, à l'entrée de la rampe, un piège pouvant être refroidi à l'azote servant à piéger les vapeurs d'huile qui pourraient s'échapper des pompes (Fig.IV.6).

La rampe est raccordée à un système de pompage composé de deux pompes disposées en parallèle (une pompe primaire et une pompe secondaire). Des jauges de pression sont reliées à la rampe afin de connaître le vide obtenu ou la pression absolue du réactif introduit.

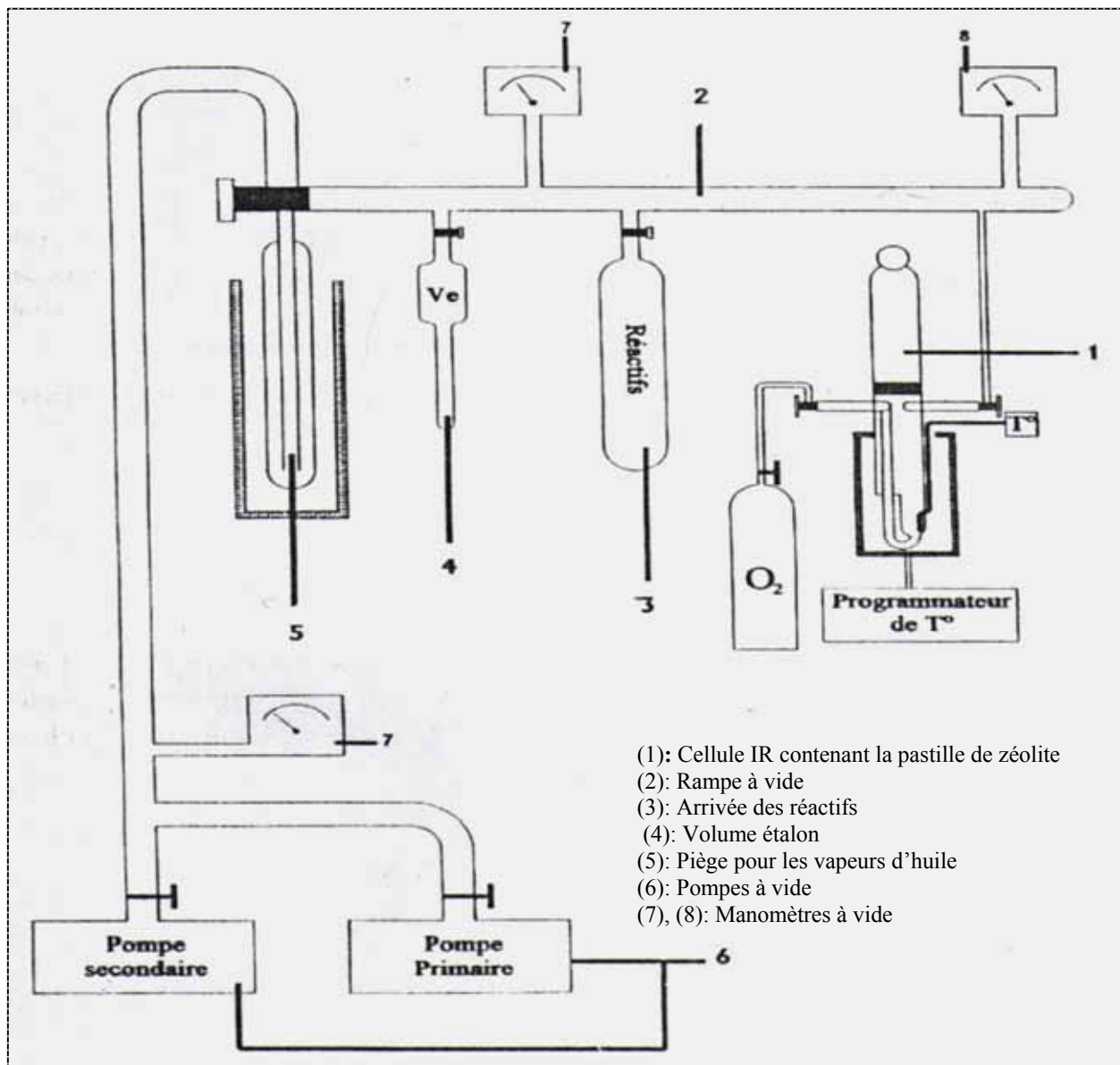


Figure IV.6. Schéma de la rampe à vide [53]

On ne s'intéresse, dans ce travail, qu'aux zéolithes microporeuses utilisées dans le domaine des séparations des mélanges gazeux. Il s'agit des zéolithes de types aluminosilicates telles la sodalite A et les faujasites X et Y.

Dans ce qui suit, on passe en revue, leur mode de synthèse par cristallisation hydrothermale, leur caractérisation par différentes techniques, l'étude de leur stabilité structurale

dans la fixation d'éléments tels le fer et en fin leur utilisation dans le domaine d'adsorption de gaz.

IV.2. Mode de synthèse des adsorbants zéolithiques

La valorisation des gaz et la réalisation des objectifs visés dans ce travail exigent une étude de sélectivité des adsorbants. Dans ce sens, différents adsorbants microporeux ont été synthétisés telles que les faujasites X et Y, la sodalite A, la zéolithe Bêta et la pentasil NaZSM-5. Ces adsorbants ont été obtenus par voie de cristallisation hydrothermale [54-57].

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés ayant une structure formée par des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 mettant en commun leurs atomes d'oxygène pour former ainsi un réseau tridimensionnel (Fig.IV.7).

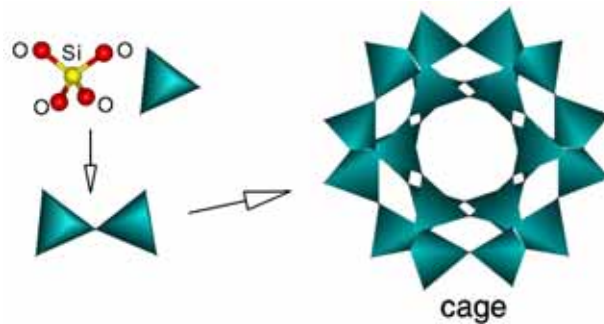


Figure IV.7. Mécanisme de formation de réseau tridimensionnel à base de SiO_2

La formule structurale générale des zéolithes est du type $\text{Me}_{x/n} (\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y \cdot w \text{H}_2\text{O}$ où Me est le cation échangeable (qui compense la charge négative excédentaire) de valence n, w est le nombre de molécules d'eau et (x+y) est le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire. Chaque tétraèdre AlO_4 porte une charge négative excédentaire compensée, généralement, par un cation alcalin ou alcalinoterreux. Les cations compensateurs se situent dans les canaux et les grandes cavités dites "sodalitiques"[58-59] comme le montre la figure IV.8. En substituant ces cations par des protons ou par des cations polyvalents, on obtient des catalyseurs acides de surface interne considérable et présentant ainsi, un effet de tamis à caractères catalytiques appréciables [60].

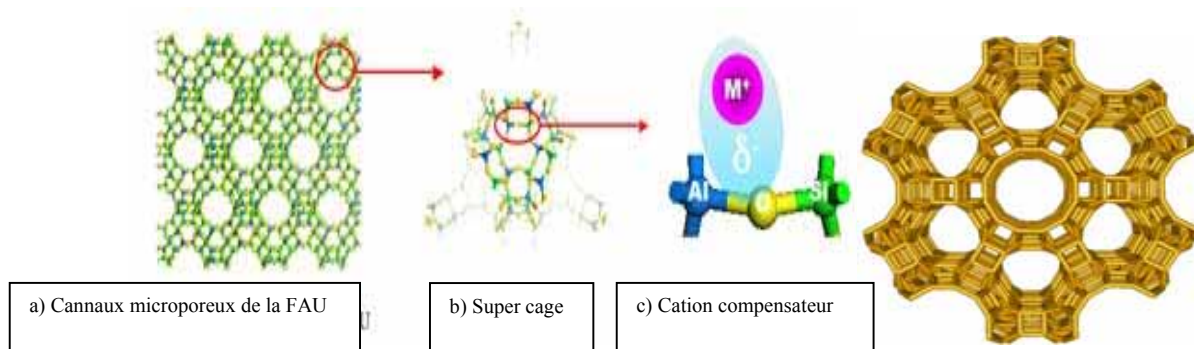


Figure IV.8. Structure de la zéolithe microporeuse de type faujasite X et Y

Parmi les aluminosilicates hydratés, on trouve les zéolithes de types pentasil (ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-23), sodalites (A), faujasites (X, Y, EMT) et autres. Toutes ces structures sont obtenues en faisant varier les paramètres de synthèse telles le structurant organique, la composition du gel, le pH, l'agitation, la température de cristallisation et le temps de chauffage [55]. Cependant, la zéolithe ZSM-5, de part sa faible teneur en aluminium, présente de bonnes stabilités chimique et thermique ainsi qu'une acidité de surface digne d'intérêt [38]. Elle est constituée par une maille élémentaire orthorhombique ayant un système d'anneaux circulaires entrecroisés entre eux selon un ordre bien défini. Son squelette de base consiste en un ensemble de canaux intersectés sinusoïdalement avec un autre ensemble de canaux droits. Il faudrait ajouter à cela que les faibles dimensions des pores lui confèrent une grande sélectivité de forme, plus spécialement dans la synthèse d'isomères para des hydrocarbures aromatiques [61-63].

La formation des zéolithes a lieu généralement dans un milieu contenant au départ un mélange binaire composé d'au moins de deux phases : une phase solide et une autre liquide. Différents mécanismes de formation de zéolithes ont été proposés par plusieurs auteurs [36-37, 64-66]. Certains ont admis que la cristallisation est due à une réorganisation de la phase solide sans que la solution n'intervienne dans le processus. D'autres tels que Barrer [36] supposent que la formation des cristaux des zéolithes a lieu en solution. Elle est due à une réaction de condensation entre les espèces présentes dans la solution (Fig.IV.9).

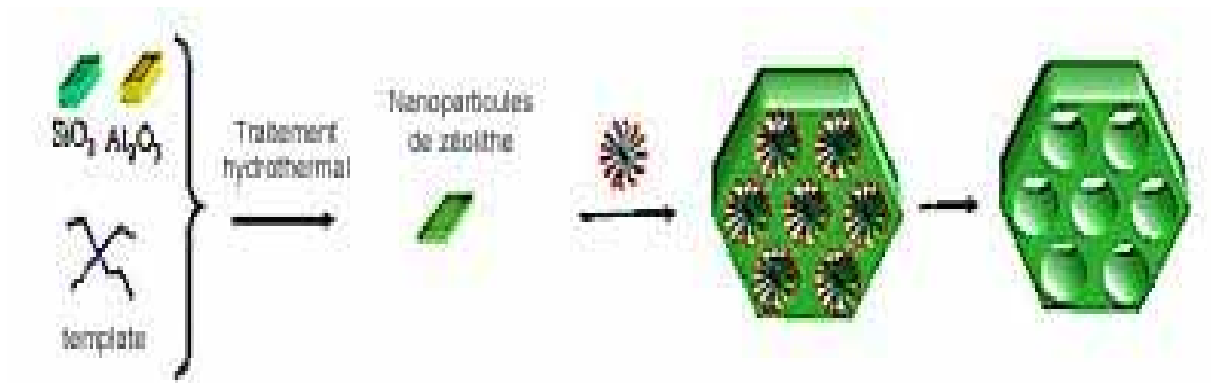
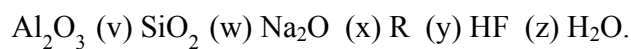


Figure IV.9. Mécanisme de formation des zéolites microporeuses

Les échantillons de zéolithes ont été préparés par cristallisation hydrothermale (tableau IV.3) à différentes températures, pH et temps de chauffage. La chambre de chauffage est un autoclave en acier chemisé en téflon. Les gels de départ peuvent avoir différentes compositions molaires :



Comme exemple d'élaboration, l'échantillon E₁₂ a été réalisé selon la procédure suivante: dans une chemise en téflon, on fait dissoudre 1,6 g de NaOH (Merck) dans 36g d'eau distillée., On ajoute ensuite 7,989g de bromure de tétrapropylammonium (98%, Merck) comme structurant organique (R). Lorsque ce dernier est dissous, on ajoute 0.801g de chlorure d'aluminium hydraté ($\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Merck). A la solution homogénéisée obtenue, on ajoute graduellement et en agitant fortement, 12g d'aérosil 200 (SiO_2) (Degussa) et 1,8g d'acide fluorhydrique (40%, Prolabo). Le gel obtenu est chauffé à 170°C pendant 24 h sous pression autogène. Le produit solide de la réaction est filtré puis lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre et séché à 80°C pendant 12h [67].

Ces adsorbants solides ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques analytiques (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, analyses thermique différentielle et chimique...). Le diffractomètre utilisé est de type Philips PW 1800 utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre. Les différentes morphologies des solides synthétisés ont été obtenues par microscopie électronique à balayage de type Philips XL 30. Les analyses thermiques (ATD, TG)

ont été réalisées à l'aide d'un microanalyseur thermique différentiel Sétaram M2 et d'un thermo analyseur Mettler 1 sous atmosphère d'argon ou d'air.

Tableau IV.3. Conditions d'obtention des structures des adsorbants X, Y, A, ZSM-5 et Bêta.

Adsorbants	Composition molaire du gel de départ des différents matériaux						pH	t (h)	T (°C)
	Al ₂ O ₃	v SiO ₂	w Na ₂ O	x R	y HF	z H ₂ O			
Faujasite Y E ₁	1	10	0,82	-	-	84	9	48	100
Faujasite Y E ₂	1	8	0,82	-	-	84	9	48	100
Faujasite Y E ₃	1	6	0,82	-	-	84	9	48	100
Faujasite Y E ₈	1	5	0,82	-	-	84	9	48	100
Faujasite X E ₄	1	3,60	4,80	-	-	224	9	72	90
Faujasite X E ₉	1	3,80	4,80	-	-	224	9	72	90
Sodalite A E ₅	1	2,10	1,10	-	-	92	8,5	24	100
Sodalite A E ₁₀	1	2,26	1,10	-	-	92	8,5	24	100
ZSM-5 E ₆	1	60	20	1,5	-	1523	7,5	48	170
ZSM-5 E ₁₁	1	100	20	1,5	-	1000	8	64	170
ZSM-5 E ₁₂	1	100	20	4,5	19	416	7,5	24	170
Bêta E ₇	1	30	1,4	5,4	-	491	8,5	24	155

Le tableau IV.3 montre les conditions utilisées pour l'obtention des adsorbants microporeux à savoir la faujasite Y, la faujasite X, la sodalite A, la ZSM-5 et la zéolithe Bêta avec la variation de v de 2,10 à 100; de w de 0,82 à 20; de x de 1,5 à 5,4 et de z de 84 à 1523. Dans toutes ces conditions, le temps de chauffage et la température de cristallisation ont aussi varié de 24 à 72 h et de 90 à 170°C respectivement.

Les spectres de diffraction des rayons X des adsorbants faujasites Y (E₁), X (E₄), ZSM-5 (E₁₂) et Sodalite A (E₁₀) sont illustrés par les figures IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13. Ils sont en bon accord avec ceux rapportés par Barrer [36] et ceux publiés dans la collection des spectres de diffraction des rayons X simulés des zéolithes par Treacy et Higgins [68].

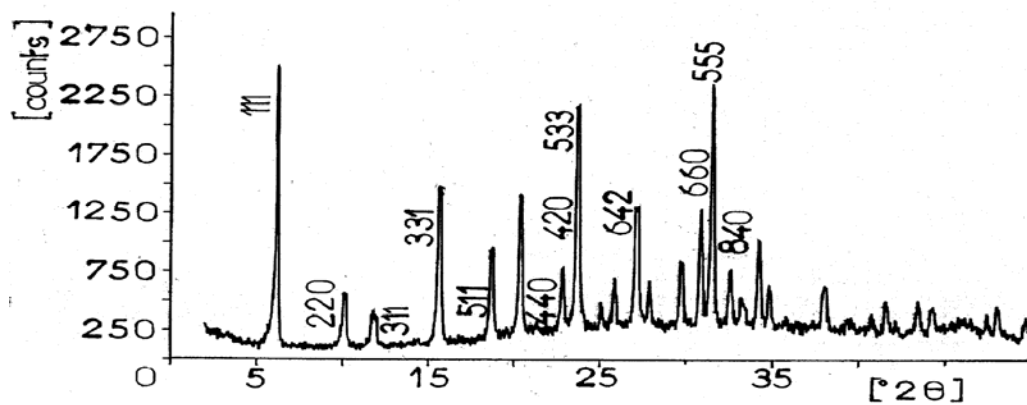


Figure IV.10. Spectre de diffraction des rayons X de l'adsorbant faujasite Y (E₁)

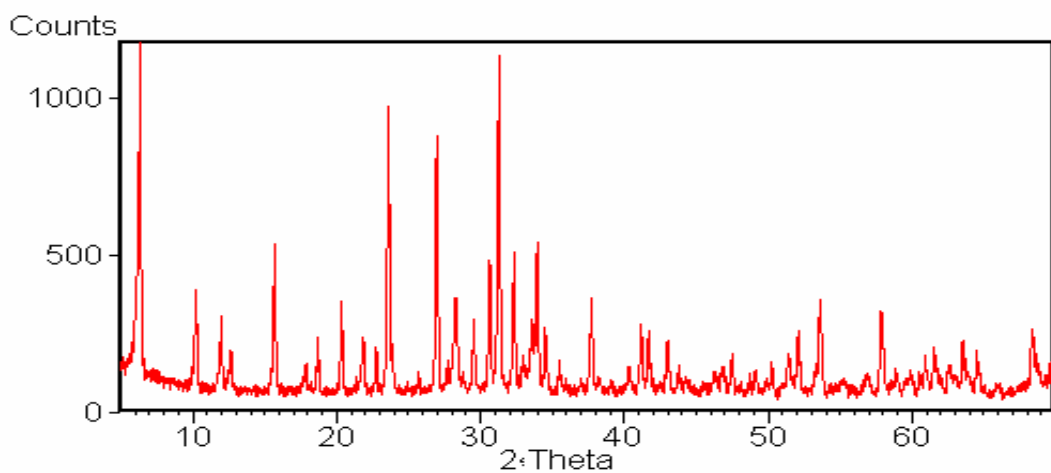


Figure IV.11. Spectre de diffraction des rayons X des adsorbants faujasites X (E₄)

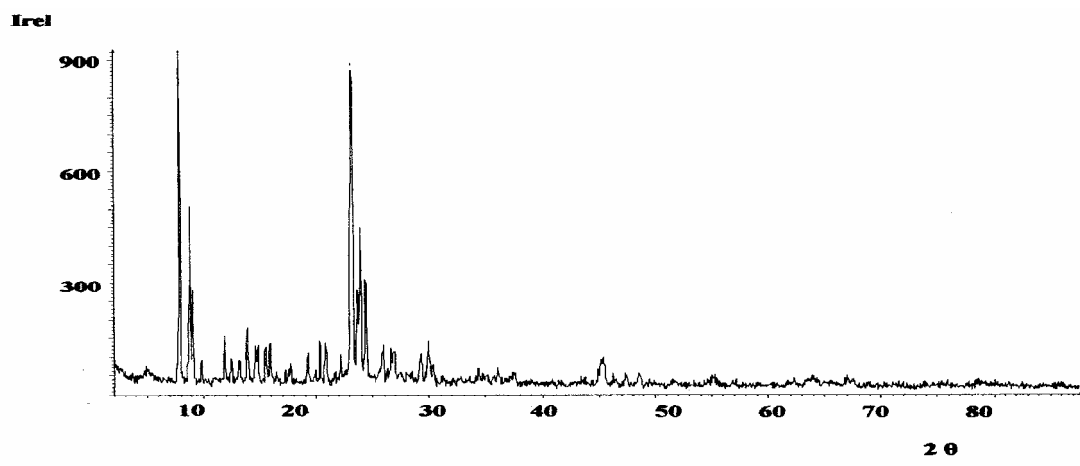


Figure IV.12. Spectre de diffraction des rayons X de l'adsorbant ZSM-5 (E₁₂)

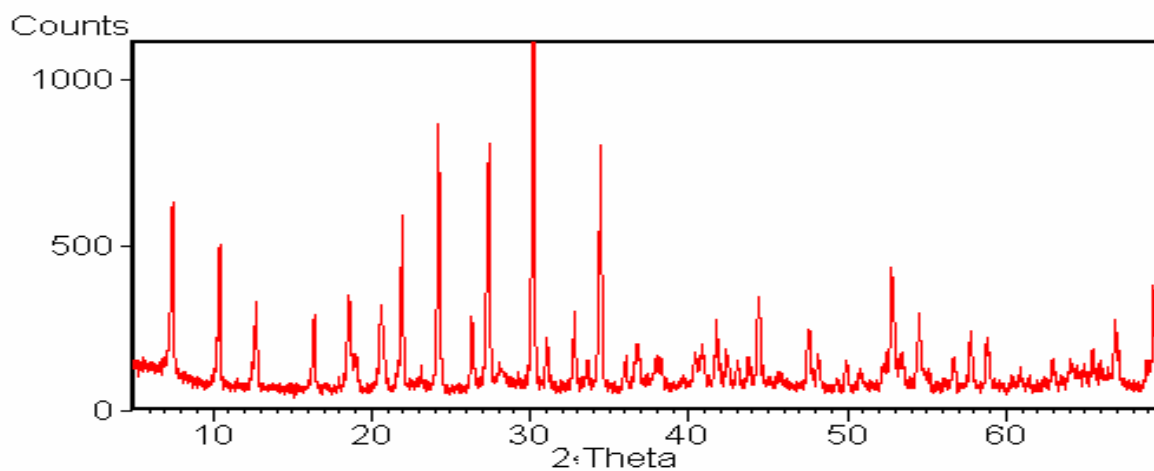
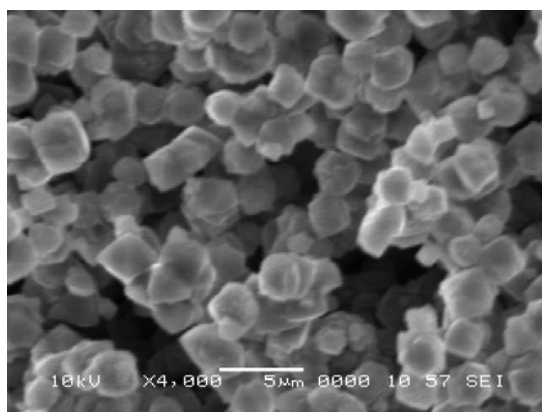
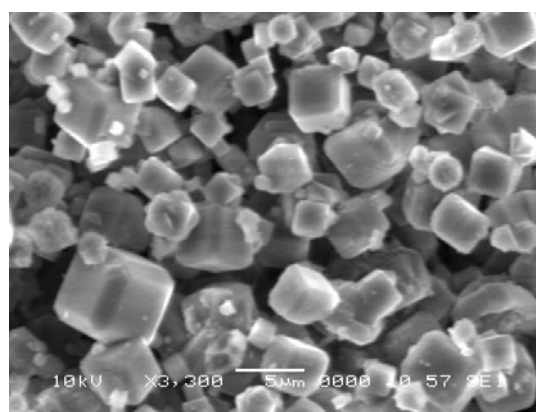


Figure IV.13. Spectre de diffraction des rayons X de l'adsorbant A (E₁₀)

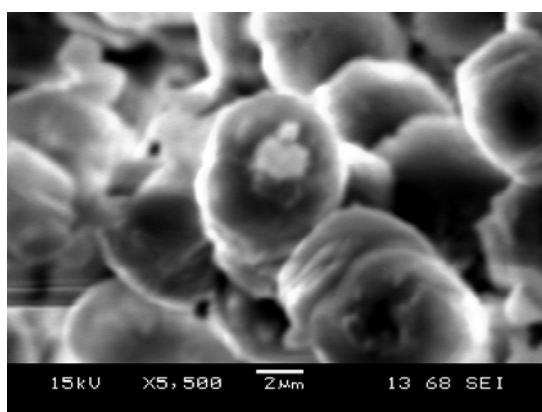
Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des adsorbants X, A et ZSM-5 sont illustrés par la figure IV.14.



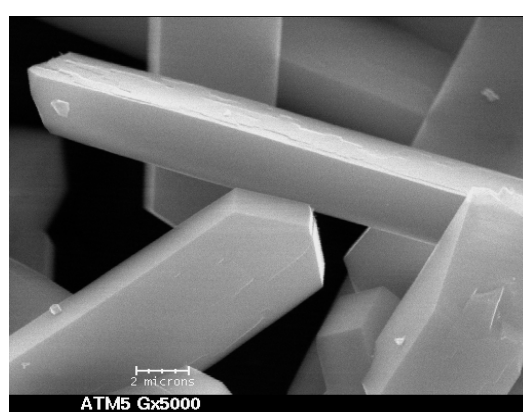
(1) Adsorbant faujasite X



(2) Adsorbant sodalite A



(3) Adsorbant ZSM-5



(4) Adsorbant ZSM-5 obtenue avec HF

Figure IV.14. Micrographies des adsorbants synthésés obtenus par microscopie électronique à balayage.

On observe différentes morphologies de cristaux. Les adsorbants faujasite X et sodalite A ont des morphologies de cristaux cubiques (fig. 14(1), (2)) de dimensions comprises entre 2 à 5 μm et 5 à 8 μm respectivement. En milieu alcalin, les cristaux de l'adsorbant ZSM-5 sont obtenus sous forme d'agglomérats sphériques de 5 à 10 μm de diamètre (Fig.IV.14 (3)). En milieu fluoré (Hf) les cristaux se présentent sous forme de prismes hexagonaux allongés de longueur comprise entre 25 et 35 μm (Fig.IV.14 (4)). Il apparaît ainsi que la présence de l'acide fluorhydrique a un effet réel sur la dimension et la morphologie du cristal.

Lors de l'étape de germination, le gel amorphe est dissout partiellement par des agents mobilisateurs qui sont, en général, les ions hydroxyles OH^- . Guth et al. [69] ont mis en évidence la potentialité des ions fluorures (F^-) qui jouent le même rôle et dont l'intervention en milieu réactionnel permet la formation de grands cristaux tels que ceux de la ZSM-5.

Les bandes d'absorption infrarouge des adsorbants zéolithiques synthétisés sont toutes identiques et apparaissent dans la région ($4000 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$) Celui de l'échantillon E_{12} est montré dans la figure IV.15. Ces bandes caractéristiques des zéolithes sont en concordance avec celles trouvées par Breck [37]. La présence de bandes d'absorption à 1447 , 2850 et 2994 cm^{-1} est due à l'agent structurant (R) utilisé pendant le processus d'élaboration.

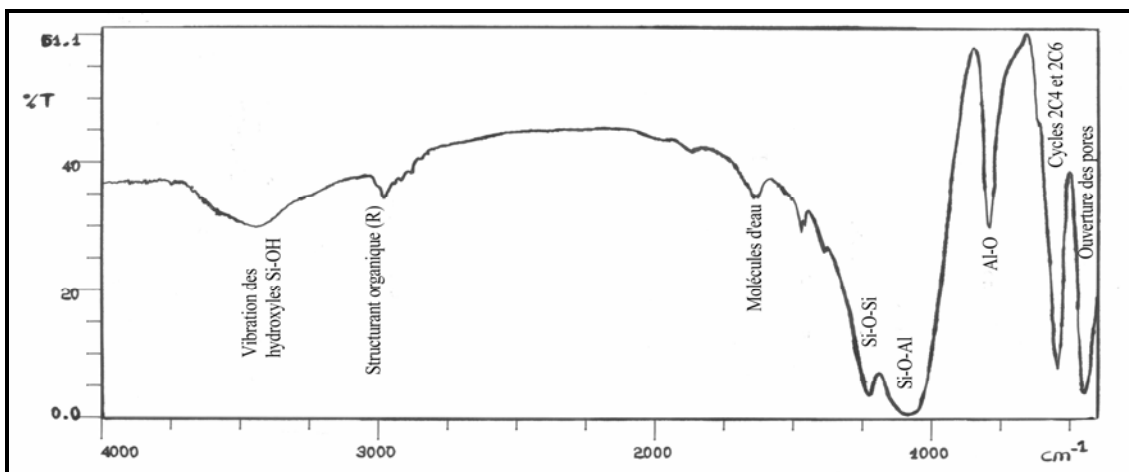


Figure IV.15. Spectre infrarouge de l'adsorbant ZSM-5 (E_{12})

Les différentes bandes de vibration du réseau de l'adsorbant zéolithique apparaissent entre 1300 et 400 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées à la vibration de différentes liaisons du réseau à savoir, Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Al-O et $2\text{C}_4(2\text{SiO}_4)$.

D'ailleurs, l'analyse thermique différentielle de l'échantillon E₁₂ (fig.16) a permis de mettre en évidence le structurant organique occlus dans sa charpente de base. La succession d'effets endothermiques s'étend dans le domaine de température allant de 100 à 1200°C.

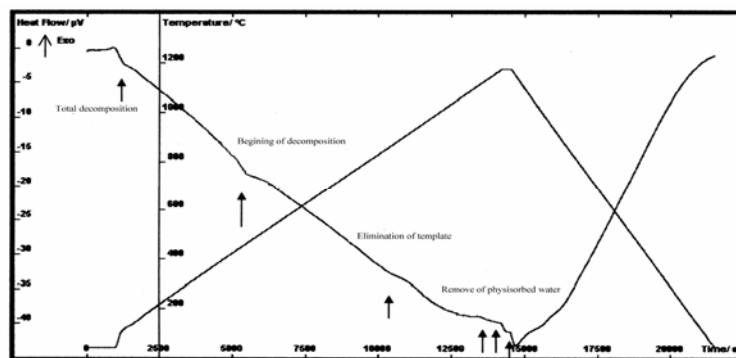


Figure IV.16. Diagramme thermique différentiel de l'échantillon E₁₂ obtenu sous argon

Le départ de l'eau physisorbée s'effectue à partir de 100°C. A 150°C, la déshydratation est alors totale. Les pics endothermiques à 350°C traduisent l'élimination, par décomposition thermique, du structurant organique associé aux ions OH^- . Les pics à 750 et 1200°C traduisent le début de la décomposition du réseau de la zéolithe puis celle de sa décomposition totale.

Le tableau IV.4 montre les compositions chimiques et les caractéristiques des adsorbants zéolithiques synthétisés. Il donne aussi les valeurs de rapport Si/Al et le type de structure des différents adsorbants synthétisés.

Les charges du réseau cristallin de ces échantillons sont toutes négatives. La génération de la charge négative par tétraèdre TO_2 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) a été rapportée par Flanigen et al. [70]. Cela montre que la substitution de l'atome de l'aluminium Al a lieu selon le mécanisme: $\text{Al}^{3+} + \text{R}^+ = \text{Si}^{4+}$. Après calcination du matériau pour extraire la matière organique, la charge compensatrice du cation R^+ donne un proton attaché au squelette sous forme de liaisons des groupements OH. Ceci est valable uniquement pour les adsorbants ZSM-5 et Bêta qui contiennent tous les deux de la matière organique ou structurant (R). Par contre, le mécanisme de formation des adsorbants

sans structurant (R) consiste en un équilibre entre les atomes de silicium Si et d'aluminium Al:
 $Al^{3+} + Na^{+} = Si^{4+}$.

Tableau IV.4. Composition chimique des adsorbants synthétisés

Adsorbant	Composition chimique anhydre (TO ₂)			Si/Al	Type de structure
	Na	Si	Al		
FaujasiteY (E ₁)	0,009	0,793	0,198	4,00	FAU
FaujasiteY (E ₂)	0,162	0,594	0,243	2,44	FAU
FaujasiteY (E ₃)	0,166	0,576	0,256	2,25	FAU
FaujasiteY (E ₈)	0,008	0,795	0,197	4,03	FAU
FaujasiteX (E ₄)	0,225	0,450	0,324	1,39	FAU
FaujasiteX (E ₉)	0,223	0,450	0,324	1,38	FAU
Sodalite A (E ₅)	0,208	0,402	0,389	1,03	SOD
Sodalite A (E ₁₀)	0,210	0,400	0,380	1,05	SOD
ZSM-5 (E ₆)	0,013	0,953	0,034	28,40	MFI
ZSM-5 (E ₁₁)	0,032	0,945	0,023	41,08	MFI
ZSM-5 (E ₁₂)	0,035	0,947	0,018	52,61	MFI
Bêta (E ₂₇)	0,020	0,900	0,079	11,39	Bêta

TO₂ : Tétraèdre (T: Na, Si or Al)

IV.3. Etude de la stabilité des adsorbants zéolithiques dans la fixation de l'élément fer

Cette étude a été réalisée sur l'adsorbant faujasite Y (E₁) en fixant un élément à base de fer sous sa forme ionique (Fe³⁺). Des solutions synthétiques contenant des ions de Fe³⁺ à différentes concentrations ont été préparées à partir du chlorure de fer hydraté (FeCl₃ 6H₂O) [54].

L'échange ionique a été effectué à la température ambiante pendant 12 heures dans des flacons hermétiquement fermés.

Le tableau IV.5 montre le taux d'échange de l'élément fer de l'adsorbant faujasite Y (E₁). D'après ces résultats, il semble que l'adsorbant Y (E₁) a bien fixé l'élément fer. Le taux d'échange croît avec l'augmentation de la concentration de fer. Mais après caractérisation de la structure de l'adsorbant par diffraction des rayons X, il a été trouvé que certains plans de cristallisation des échantillons FeE₁₄ et FeE₁₅ ont subi d'importantes modifications. En plus, les plans (111), (220), (311) et (400) ont complètement disparus. Par contre pour des concentrations

inférieures à 20 %, les échantillons FeE₁₁, FeE₁₂ et FeE₁₃ n'ont pas subi de détérioration de la structure.

Tableau IV.5. Taux d'échange de l'élément fer de l'adsorbant faujasite Y (E₁).

Echantillon	[Fe ³⁺] mass. %	Composition chimique			Fe	Taux d'échange %	Si/Al
		Na	Si	Al			
E ₁	-	0.009	0,793	0,198	-	-	4,00
FeE ₁₁	1	-	0,787	0,190	0,013	1,92	4,14
FeE ₁₂	5	-	0,789	0,130	0,077	9,58	6,07
FeE ₁₃	10	-	0,789	0,091	0,015	19,66	8,67
FeE ₁₄	20	-	0,760	0,086	0,200	38,00	21,11
FeE ₁₅	50	-	0,710	0,020	0,269	95,83	35,50

Le tableau IV.6 donne les résultats obtenus relatifs à la fixation de l'élément fer sur les différents adsorbants.

Tableau IV.6. Taux de fixation de l'élément fer des adsorbants X et A

Echantillon	Composition chimique (TO ₂)			Taux de fixation (%)	(Si/Al) _{init.}	(Si/Al) _{fin.}
	Fe*	Si	Al			
E ₂	0.351	0.589	0.055	70.20	2.44	10.68
E ₃	0.450	0.506	0.018	90.00	2.25	28.11
E ₄	0.419	0.423	0.061	83.80	1.39	6.93
E ₅	0.462	0.354	0.185	92.40	1.03	1.92

* ([Fe³⁺]=10 mass. %)

Il a été constaté que la structure des adsorbants (E₂) et (E₃) a subi des transformations lors de la fixation de l'élément fer. L'augmentation du rapport Si/Al final des ces échantillons met en évidence une désalumination très accentuée de la structure. Le départ, en grande quantité de l'aluminium extra réseau, provoque la destruction de la structure [54]. Par contre les adsorbants (E₄) et (E₅), n'ont pas subi une détérioration lors de la fixation de l'élément fer. La légère augmentation du rapport Si/Al s'explique par un taux de fixation de fer élevé accompagné d'une faible désalumination.

IV.4. Etude de l'adsorption des gaz sur les adsorbants synthétisés

Dans le but d'évaluer les grandeurs caractéristiques d'un solide adsorbant microporeux, une étude préliminaire de valorisation des gaz par la technique d'adsorption en utilisant les zéolithes de type sodalite A et faujasite X et Y. L'adsorption physique de l'azote sur ces dernières

a été étudiée sur deux appareillages spécifiques différents. Il s'agit d'un appareil d'adsorption par la méthode volumétrique et d'un deuxième de chromatographie en phase gazeuse.

La mesure des surfaces spécifiques et du volume des pores est conçu pour permettre les meilleures applications des matériaux solides microporeux. De nombreuses techniques ont été proposées parmi les quelles l'adsorption physique qui a fait l'objet de beaucoup d'études théoriques.

Dans notre travail, nous avons utilisé un appareil de type MICROMETRICS 2100E, qui est basé sur la théorie de la BET.

a)- Principe de la BET

Les molécules à la surface d'un adsorbant ne sont liées que d'un côté aux molécules internes. Dans le but de satisfaire l'équilibre des forces atomiques et moléculaires, ces molécules de surface sont susceptibles d'attirer des molécules gazeuses. L'adsorption physique est utilisée pour la détermination de la surface spécifique vraie et le volume des pores d'un solide [40-41].

b)-Description de l'appareil

L'appareil comprend :

- Un système de manifold à onze valves qui interconnecte quatre supports d'échantillons
- Deux valves de contrôle de l'adsorbât et une valve de contrôle d'hélium
- Un système de mesure de pression
- Le système d'évacuation qui consiste en une trappe froide d'azote liquide
- Une pompe mécanique et une pompe à diffusion d'huile.

Le système est capable d'évacuer un échantillon bien au dessous de 0.001mmHg (Figure IV.16).

Le système de mesure de pression possède deux échelles:

- De 0 à 10 mmHg avec une précision de 0.3%.
- De 0 à 1000 mmHg avec une précision de 0.1%.

Des connections, placées à l'extérieur de l'appareil, permettent l'introduction de deux gaz adsorbés et de l'hélium. Les valves du panneau frontal servent à la sélection et au contrôle des

deux adsorbats ou de l'hélium. Ces fonctions offrent à l'opérateur plusieurs avantages tels que la souplesse dans la sélection de l'adsorbât et le gain de temps lors de l'analyse d'échantillons.

Des manchons chauffants, pouvant être portés à des températures élevées, sont branchés pour dégazer les échantillons. Des thermocouples incorporés dans ces manchons indiquent la température des échantillons. Un contacteur permet de sélectionner la lecture de la température de l'un des quatre échantillons. Le maximum de température de dégazage est de 400°C.

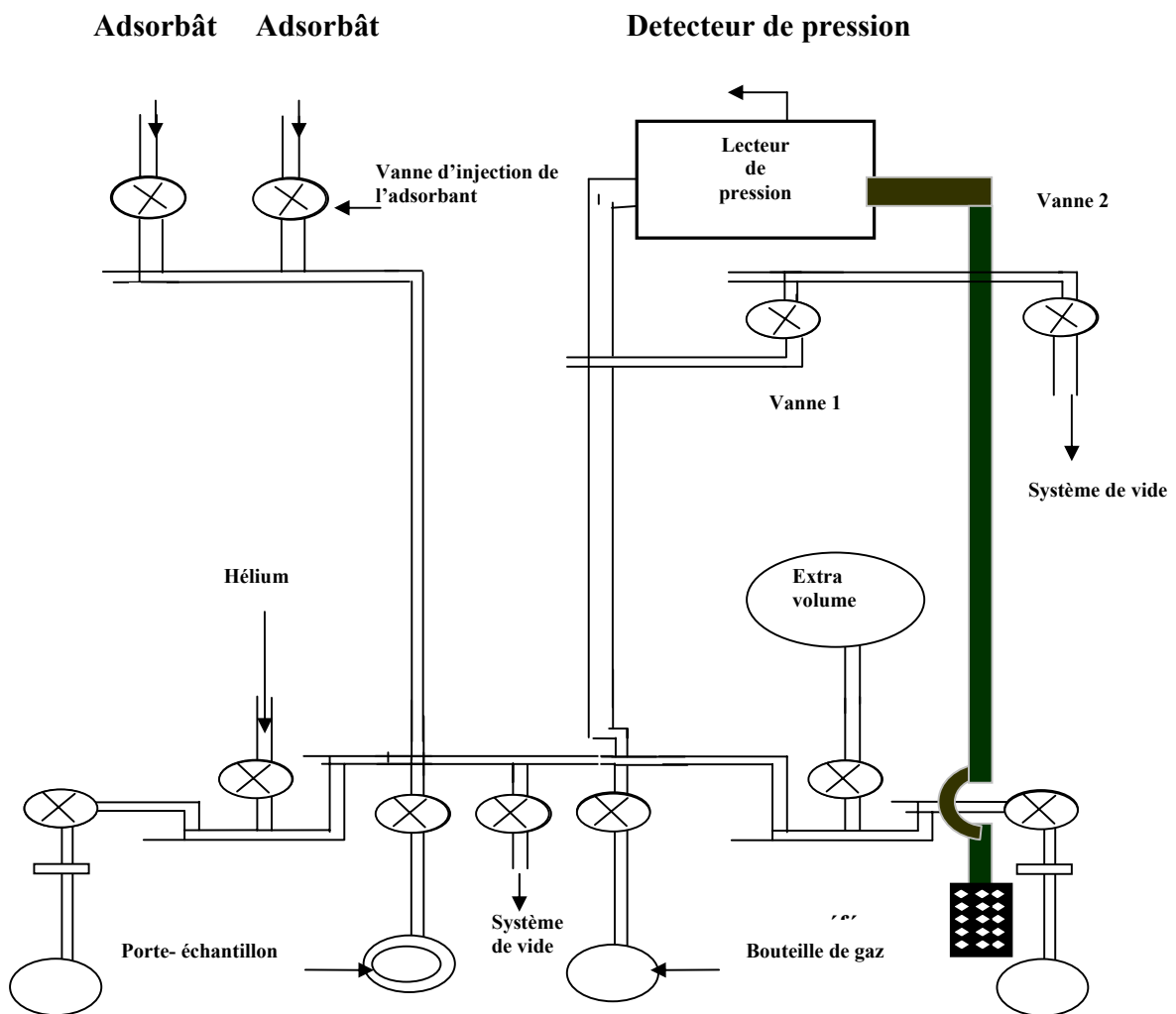


Figure IV.17. Appareil de BET

L'incorporation d'un thermomètre à thermistance permet la mesure de la température de l'azote liquide servant au refroidissement de l'échantillon à analyser. La figure IV.17 représente l'appareil de la BET

c)-Caractéristique de l'appareil

- Il utilise le procédé classique de l'adsorption des gaz à basse température suivant le principe BET.
- La gamme des surfaces spécifiques mesurables commence à partir de $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ et on ne lui connaît pas de limite supérieure.
- L'équipement est composé d'un bloc unique. Toutes les opérations sont contrôlées et programmées depuis un panneau situé sur la face avant.
- D'une précision remarquable, il donne une lecture directe de la pression.
- Système éprouvé, résistant et entièrement métallique.

d)-Description de mode opératoire

La préparation de l'échantillon est une étape importante et décisive quant à la réussite d'une analyse. Il est souvent commode de dégazer les échantillons toute la nuit.

L'ordre chronologique des opérations à effectuer est le suivant:

- Mettre l'appareil en marche pendant 30 minutes.
- Allumer la jauge de pression ($P < 800 \text{ mmHg}$).
- Mettre la pompe en marche.
- Placer les portes échantillons sur l'appareil.
- Placer les manchons chauffants sur les portes échantillons puis sélectionner la température de dégazage.
- Ouvrir la vanne d'évacuation et la jauge 2 pour dégazer l'échantillon.

Après une nuit de dégazage:

- Ouvrir la vanne d'adsorbat jusqu'à la valeur $P_1=150 \text{ mmHg}$ qui représente la pression d'injection.
- Ouvrir la vanne d'injection.
- Après la stabilisation de la pression, noter la pression P_2 qui représente la pression après l'adsorption.
- Varier la pression d'injection de l'azote gazeux plusieurs fois.

Le temps que requiert une analyse dépend essentiellement de la nature des matériaux utilisés, de la surface spécifique et du nombre de points désirés. Chaque distribution de pores nécessite plusieurs heures.

IV.5. Etude par chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie est un procédé de séparation des constituants d'un mélange, au même titre que la distillation, la cristallisation ou l'extraction fractionnée. Elle est devenue une méthode analytique de tout premier plan pour identifier et quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène. Le principe de base repose sur les équilibres de concentration des composés présents, entre deux phases non miscibles dont l'une, dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première. L'entraînement à des vitesses différentes des composés présents par la phase mobile conduit à leur séparation. De toutes les méthodes analytiques instrumentales, la chromatographie est celle qui a le plus grand domaine d'applicabilité et par là elle occupe une position dominante. [71].

a)-Principe et appareillage

Au moyen d'une vanne à gaz, l'échantillon est injecté dans une petite chambre située en amont de la colonne sur le circuit de gaz. Les constituants des mélanges injectés sont entraînés par le gaz vecteur (phase mobile) vers la colonne où a lieu la séparation. Selon leur affinité avec la phase stationnaire (l'adsorbant), les constituants sont plus ou moins retardés dans leur migration. Les solutés, n'ayant aucune affinité, sortent les premiers.

A la sortie de la colonne, les solutés passent dans un détecteur relié à un système d'enregistrement à déroulement de papier où l'échantillon sera détecté par un signal électrique. L'enregistreur fournit un tracé qui constitue le chromatogramme.

- Un appareil de chromatographie en phase gazeuse se compose d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur (figure IV.18) à travers lesquelles un gaz vecteur entraîne des substances sous forme de mélange à séparer. Le gaz vecteur est généralement de l'hélium très pur. L'hydrogène,

l'azote ainsi que l'argon peuvent être également utilisés. Le débit du gaz vecteur est ajusté par un régulateur.

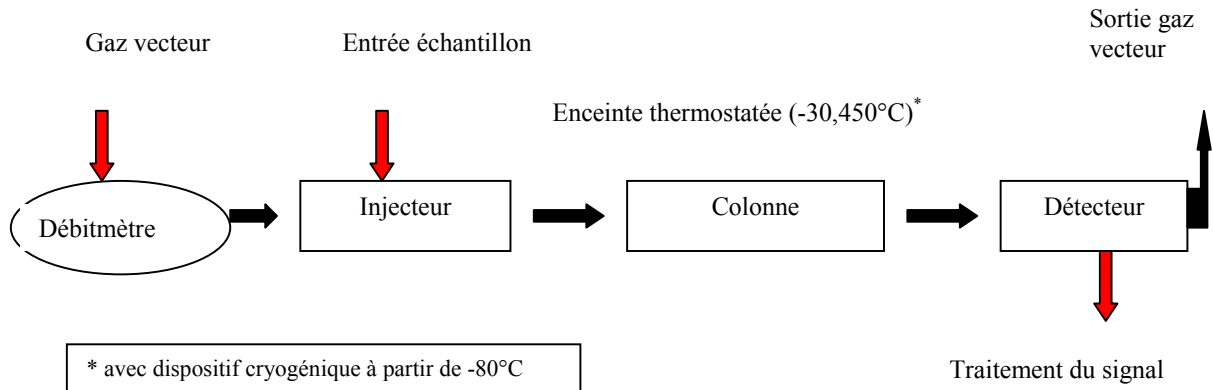


Figure IV.18. Schéma représentant l'appareil chromatographique

b)-Préparation de la colonne remplie

Il existe deux types de colonnes remplies et capillaires. Lors des analyses, on a utilisé des colonnes remplies en acier inoxydable, assez inerte et bonne conductrice de chaleur. La figure IV.19 indique la répartition des molécules d'adsorbants à l'intérieur de la colonne.

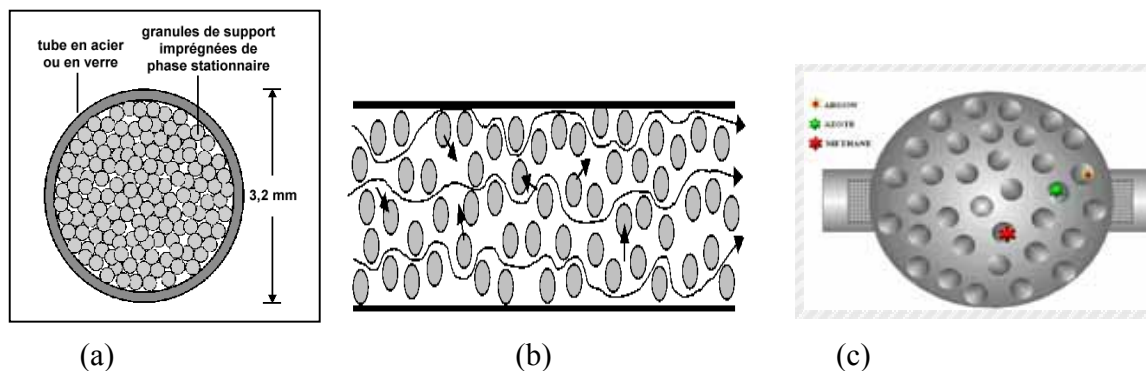


Figure IV.19 : (a) section d'une colonne remplie, (b) écoulement d'un gaz à travers d'une colonne remplie et (c) rétention des composants de l'échantillon

- Le rinçage et Séchage d'une colonne:

Le rinçage consiste à faire passer une solution de méthanol à l'intérieur de la colonne, la solution introduite à pour but d'éliminer toutes les impuretés présentes dans les parois internes (eau, poussières). Cette opération est relativement rapide lorsqu'elle n'est pas ralentie par la présence

d'impuretés solides. Le séchage est une opération de déshydratation. Il est effectué, sous vide, dans une étuve à une température comprise entre 150 à 200°C.

- Le remplissage

La colonne est fixée à l'aide d'un support comme il est décrit dans la figure IV.20. Au moyen de petits tubes en caoutchouc, son extrémité supérieure est raccordée à une petite pré colonne. On fait vibrer la colonne à l'aide d'un vibreur électrique ou tout simplement en la frappant avec un objet dur. Le vibreur est fixé au médium de la colonne. L'autre extrémité de la colonne est raccordée à une pompe à vide pour aspirer l'air et déplacer le solide à l'intérieur.

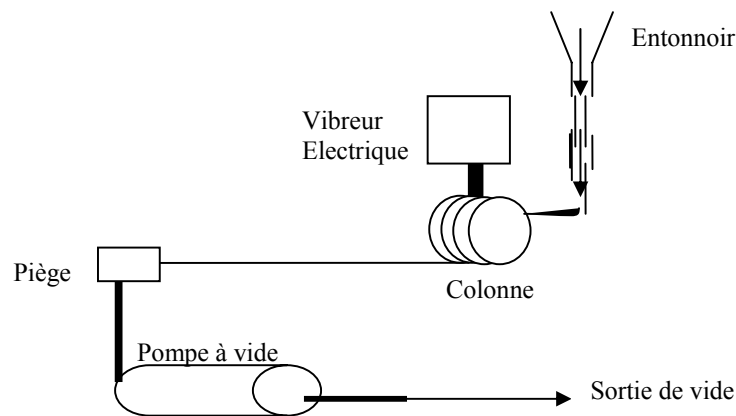


Figure IV.20. Montage de remplissage d'une colonne remplie.

c)-But et matériels utilisés

L'étude des phénomènes d'adsorption est basée sur l'emploi de la chromatographie en phase gazeuse dans. Elle permet de déterminer les propriétés des adsorbants microporeux, en particulier, celles des zéolithes (X et Y). On a étudié, par cette méthode, l'adsorption par les zéolithes d'une série de gaz inorganiques et d'hydrocarbures.

Comme il a été précédemment indiqué, on a utilisé en général les zéolithes en chromatographie en phase gazeuse pour séparer et analyser les gaz à faible point d'ébullition. On a préparé des colonnes remplies d'adsorbants zéolithiques de différentes dimensions. On a ensuite étudié le comportement de chacune d'elles par cette technique d'analyse. Les différentes colonnes utilisées sont représentées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7. Dimensions et phase stationnaire des différentes colonnes.

	Longueur (m)	Diamètre (mm)	Type d'adsorbant
Colonne 1	1,50	1,5	(E ₉)
Colonne 2	4,00	1,5	(E ₄)
Colonne 3	1,50	1,5	(E ₄)
Colonne 4	1,35	1,5	(E ₁)

d)-Description de mode opératoire

Après la mise en marche de l'appareil, on ouvre la vanne du gaz vecteur et on règle le débit avec la référence. Un délai d'attente de 20 minutes est nécessaire pour que le signal des deux températures (température de détection et celle de l'injection) apparaisse. Cependant, on a mis en marche le chauffage de la colonne et attendu au moins deux heures pour atteindre la stabilité thermique.

Avant l'injection de gaz, on procède à la mesure du débit à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon. L'injection se fait au moyen d'une micro vanne. Pour chaque injection, on appuie sur la touche "début" de l'enregistreur pour commencer l'intégration. Après 15 à 20 minutes, on arrête l'intégrateur par la touche "fin" et on refait l'injection.

Pour s'assurer de la qualité de l'analyse, il est recommandé de manipuler avec plusieurs injections.

Au cours de cette étude, on a injecté les mélanges gazeux qui figurent dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8: Représente l'injection des gaz pour chaque colonne.

Type de gaz injecté	Colonne 1	Colonne2	Colonne3	Colonne 4
Air	X	--	-	X
Mélange de (Air + propane)	-	-	-	X
Gaz naturel très léger	X	-	-	-
Mélange de (Ar,He;CH ₄ ,CO ₂)	-	X	-	--
Mélange de (Ar, CH ₄ , CO ₂)	-	X	-	-
C ₂ H ₆	-	-	X	-
Mélange de (C ₂ H ₆ +He)	-	-	X	-

X: injection; --: pas d'injection

Les analyses ont été effectuées à l'aide de deux types d'appareils chromatographiques :

- Le chromatographe de type PERKIN-ELMERS 33960-B à détecteur catharomètre (TCD) relié à un intégrateur de type ICR-IB est utilisé pour les deux colonnes qui contiennent les échantillons (E_9) et (E_4) de longueur respective 1,5 m et 4 m.
- le chromatographe de type HEWLETT PACKARD 5730-A à détecteur catharomètre (TCD) relié à un intégrateur de type ENICA21 est utilisé pour les deux colonnes qui contiennent les échantillons (E_4) et (E_1) de longueur respective 1,35m et 1.5 m

Les conditions d'analyses sont :

- Température de la colonne 100C°.
- Température de l'injection 150C°.
- Température de détecteur 150C°.
- Gaz vecteur (H_2) avec un débit de 20ml/min.
- Pression en tête de la colonne ne dépassant pas 7 bars.

IV.6. Etude de l'adsorption par la technique de BET

L'adsorption physique de l'azote a été effectuée sur un appareil de type MICROMETRICS 2100 E.

La surface spécifique et le volume des micropores constituent les paramètres de la présente étude. Les mesures successives des quantités adsorbées et des pressions d'équilibres permettent d'établir les isothermes d'adsorption ainsi que les équations de BET correspondantes pour toutes les zéolithes synthétisées.

Dans le but d'évaluer les grandeurs caractéristiques d'un solide adsorbant et microporeux, on a procédé à l'étude de deux types différents de zéolithes, à savoir (E_4) et (E_1). Cette façon de procéder aide à la compréhension du phénomène d'adsorption et facilite l'interprétation des résultats obtenus.

Les paramètres étudiés sont :

- La surface spécifique.
- Le volume des micropores.
- L'isotherme d'adsorption.

IV.6.1. Mesure de la surface spécifique

Avant la mesure de la surface spécifique, les échantillons subissent, pendant une durée de 4 heures, un dégazage à une température de 350 °C.

Le volume V_a adsorbé par gramme d'adsorbant à la pression relative est exprimé par l'équation suivante :

$$V_a = A(P_1 - P_2) - B(P_2 - P_e) - C(P_2^2 - P_e^2) \quad (\text{IV.2})$$

Où A, B et C sont respectivement donnés par:

$$A = \frac{0,001169(V_d + X)}{m_s} \quad (\text{IV.3})$$

où X désigne l'extra volume ($X=0$).

$$B = \frac{0,3593 \cdot V_s}{T_s m_s} + \frac{1,311}{T_i m_s} \quad (\text{IV.4})$$

$$C = \frac{0,3593 V_s \cdot \alpha}{m_s \cdot T_s} \quad (\text{IV.5})$$

Le volume de l'espace libre autour de l'échantillon est donné par l'équation IV.2.

$$V_s = \frac{T_s}{P_1} \left[\left(\frac{V_d(P_1 - P_2)}{307,2} - \frac{3,65P_2}{T_i} \right) \right] \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{avec } T_i = \frac{307,2 + 77,5}{2} = 192,35 \text{ K} \quad (\text{IV.7})$$

et dans laquelle :

P'_1 : est la pression d'injection d'hélium.

P'_2 : pression après l'injection d'hélium avec l'ouverture de la vanne d'échantillon.

$V_d = 49.35$ ml est le volume de la tuyauterie.

$P_s = 774.27$ mmHg est la pression de saturation de l'azote à la température de liquéfaction.

$a = 6.6 \cdot 10^{-5}$ mm Hg: C'est un facteur de correction.

$T_s = 77.5$ K : représente la température de liquéfaction de l'azote.

M_s désigne la masse de l'échantillon.

Le tableau IV.9 donne les différents paramètres de calcul nécessaires à la détermination de V_a .

Tableau IV.9. Valeurs des paramètres de calculs.

	Masse de l'échantillon (g)	P ₁ (mmHg)	P ₂ (mmHg)	V _s (ml)	A	B	C
E ₁	0,2450	510	145	29,76	0,2355	0,59	3,71.10 ⁻⁵
E ₄	0,2204	500	143	29,50	0,2812	0,65	4,09.10 ⁻⁵
E ₁₀	0,1478	260	243	2,19	0,2461	0,11	4,54.10 ⁻⁶

Les résultats obtenus pour l'adsorption de l'azote sur la faujasite X (E₄) et la faujasite Y (E₁) sont donnés dans les tableaux 10 et 11 de l'annexe IV.

La détermination de la surface spécifique se déduit immédiatement de l'équation BET. La représentation graphique de la transformée de B.E.T en portant $\frac{P_2}{V_a(P_s - P_2)}$ en fonction de la pression relative ($\frac{P_2}{P_s}$) donne, pour les trois adsorptions, des droites dans le domaine $0.05 < (\frac{P_2}{P_s}) < 0.35$. Les courbes sont indiquées sur les figures IV.21 et IV.22. Cependant, les mesures effectuées, pour ($\frac{P_2}{P_s}$) inférieure à 0.05, mettent en évidence un écart par rapport à une loi linéaire

Les isothermes d'adsorption présentées ci-dessous correspondent à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 (domaine de validité de l'équation BET mise sous forme linéaire).

Cette gamme est suffisante pour la détermination de la surface spécifique. Toutefois, il est important de noter que le processus d'adsorption peut être prolongé jusqu'à une pression relative voisine de 1.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée d'une monocouche complète et d'en déduire l'aire de cette couche et par la suite celle de la surface spécifique du solide [72].

La représentation graphique de la transformée de B.E.T pour les trois cas d'adsorption (sodalite A (E₁₀), faujasite X (E₄) et Y (E₁)) est montrée par les figures IV.21 et IV.22.

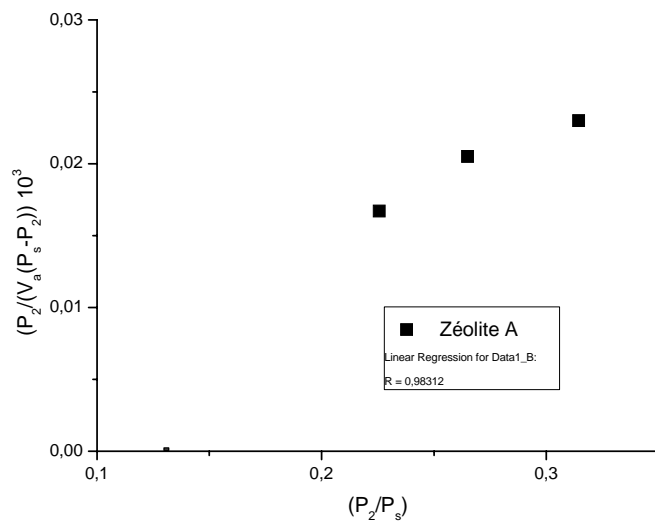


Figure IV.21. Transformée de la BET de l'adsorbant zéolithe A (E₁₀)

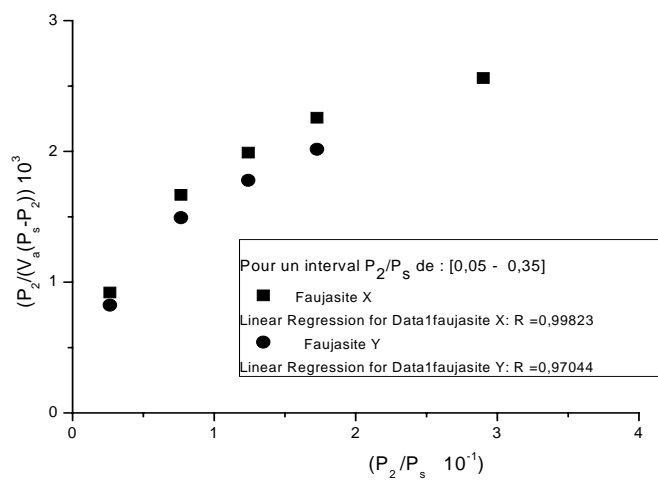


Figure IV. 22 Transformée de la BET des adsorbants faujasites X (E₄) et Y(E₁)

A partir de ces deux tracés, on peut déterminer les surfaces spécifiques des zéolithes Fau X et Fau Y à l'aide de la relation suivante :

$$S_w = \frac{N \cdot V_m}{22400} 10^{-20} \cdot \delta_{N_2} \quad (IV.8)$$

Avec: N: nombre d'Avogadro = $(6.023)10^{23}$

δ_{N_2} : l'air moléculaire de l'azote = 16.2 \AA^2 .

$$V_m: \text{ le volume adsorbé} = \frac{1}{\text{la pente} + \text{l'ordonnée à l'origine}} \quad (\text{IV.9})$$

Par la suite

$$S_w = \frac{0,2687}{(\text{la pente} + \text{l'ordonnée à l'origine})} \cdot \delta_{N_2} \quad (\text{IV.10})$$

Les résultats obtenus pour les deux zéolithes sont regroupés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10. Volume adsorbé et surface spécifique des deux zéolithes Faujasite X (E₄) et Y (E₁)

Adsorbants	(E ₁)	(E ₄)
La pente	8,160. 10 ⁻³	7,94825. 10 ⁻³
L'ordonné à l'origine	8,4662. 10 ⁻⁴	7,31224. 10 ⁻⁴
V _m (cm ³)	111,7	115,2
S _w (m ² /g)	447,06	501,52

On a également calculé les constantes C qui conduisent à la détermination de la chaleur d'adsorption. Cette dernière représente l'énergie nécessaire à la formation d'une monocouche. La chaleur de liquéfaction ΔH_L de l'azote est 5,531 kJ /mole. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11. Valeurs de la chaleur d'adsorption.

Adsorbants	Constante C	Chaleur d'adsorption (kJ /mol)
(E ₁)	13,63	-7,215
(E ₄)	10,64	-7,055

On remarque que les valeurs de la chaleur d'adsorption d'un gaz dépendent de la nature de l'adsorbant et de la quantité adsorbée. La formation d'une monocouche sur la Fau X (E₄) nécessite une énergie plus grande que celle de la FauY (E₁).

IV.6.2. Détermination du volume microporeux

L'adsorption complète permet de connaître une caractéristique supplémentaire qui est le volume total poreux de l'échantillon. L'équation de Dubinin est:(IV.11)

$$\log V_a = \log V_0 - D \left[\log \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]^2 \quad (\text{IV.11})$$

dans laquelle V_0 représente le volume des micropores.

Le volume total poreux des adsorbants a été déterminé à l'aide de l'équation de Dubinin. Le tracé de $\text{Log}(V_a)$ en fonction de $[\text{Log}(P_2/P_s)]^2$ (Fig.IV.23) permet l'obtention de droites. Les ordonnées à l'origine donnent le volume des micropores des différents adsorbants.

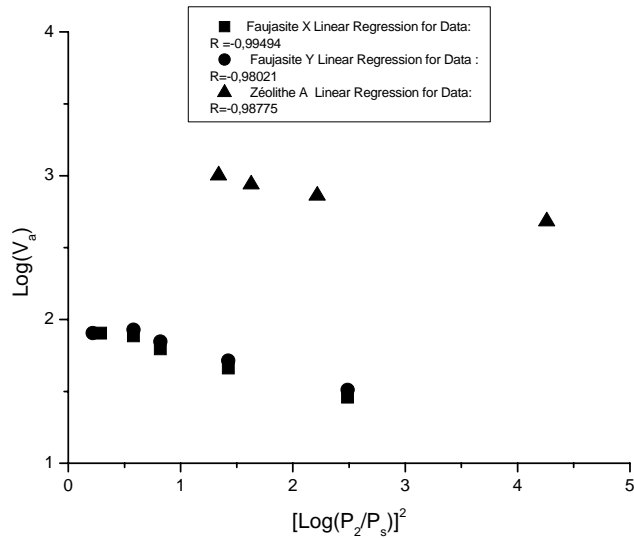


Figure IV.23. $\text{Log}(V_a)$ en fonction de $[\text{Log}(P_2/P_s)]^2$ des adsorbants zéolithe A (E₁₀) et faujasites X (E₄) et Y(E₁)

D'après les résultats obtenus, on remarque que le volume des micropores de la faujasite X (E₄) (0,089 cm³/g) est faible devant celui de la faujasite Y (E₁) (0,126 cm³/g). Par contre, la surface efficace de la faujasite X (E₄) (501 m²/g, surface accessible aux molécules des gaz) et sa capacité d'adsorption (0,115 cm³, exprimée en volume adsorbé sur une monocouche) sont plus grandes que celle de la faujasite Y(E₁) (450 m²/g et 0,111 cm³). Dans le cas la zéolithe A (E₁₀), la surface efficace est de l'ordre de 61.64 m²/g et la capacité d'adsorption est approximativement égale à 0,015 cm³.

Le tableau IV.12 représente le volume des pores déterminé_à partir de l'équation de Dubinin.

Tableau IV.12. Volume des pores des zéolithes synthétisées.

Adsorbants	Volume des pores (cm ³ /g)
(E ₄)	0,09
(E ₁)	0,13
(E ₁₀)	0,03

Les résultats obtenus permettent de conclure que le volume des micropores de la zéolithe A (E₁₀) est faible devant ceux des échantillons (E₄) et (E₁).

Le tableau IV.13 illustre une comparaison entre les résultats des surfaces spécifiques et des volumes des pores mesurés et ceux de référence des ces adsorbants.

Tableau IV.13. Comparaison entre les résultats de mesure et ceux de référence des adsorbants (E₄), (E₁) et (E₁₀)

	Surface spécifique (m ² /g)		Volume des pores (cm ³ /g)	
	Référence [36-37]	Mesurée	Référence [36-37]	Mesurée
(E ₄)	400- 800	501	0,12-0,26	0,09
(E ₁)	400-800	450	0,17-0,35	0,13
(E ₁₀)	100-400	62	0,24	0,03

De cette comparaison, il ressort que les différentes mesures effectuées sur les adsorbants (E₄) et (E₁) pour la détermination des surfaces spécifiques sont en concordance avec la littérature [36-37] par contre les volumes des pores mesurés sont légèrement faibles par rapport aux références. Concernant l'adsorbant (E₁₀), un grand écart est remarqué entre les valeurs mesurées à celles de référence

IV.6.3. Détermination du type de l'isotherme d'adsorption

La représentation graphique, dans le domaine de $0 < (P_2/P_s) < 1$, de l'isotherme d'adsorption d'azote sur les adsorbants utilisés est donnée sur la figure IV.24. Selon la

classification de BET, il ressort que l'isotherme d'adsorption de l'azote sur les faujasites X(E₄) et Y(E₁) est probablement de type I. La dimension des pores est dans une gamme allant de 15 à 1000 Å. Par contre, l'isotherme d'adsorption de l'azote obtenue avec la zéolite A peut être considérée comme de type I ou de type II. A cette fin, une vérification utilisant l'approche de Langmuir doit être effectuée.

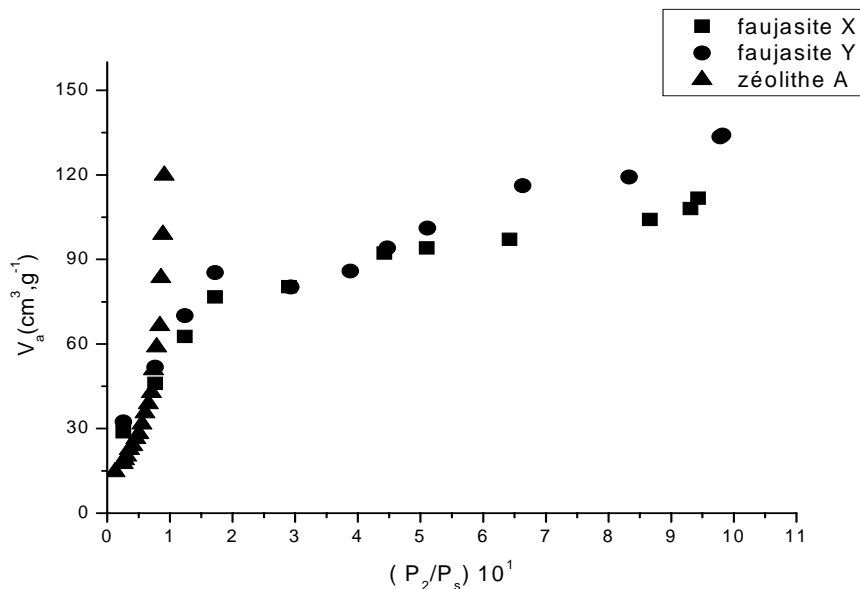


Figure IV.24. Isothermes d'adsorptions de l'azote obtenues sur des adsorbants zéolithe A (E₁₀) et faujasites X (E₄) et Y(E₁)

Une physisorption de type I traduit la présence de micropores et que les surfaces sont essentiellement composées de ces micropores. Lorsque l'isotherme d'adsorption est de type I, la validité de l'équation de Langmuir doit être vérifiée. La représentation graphique de (P/V) en fonction de la pression P est indiquée par la figure IV.25.

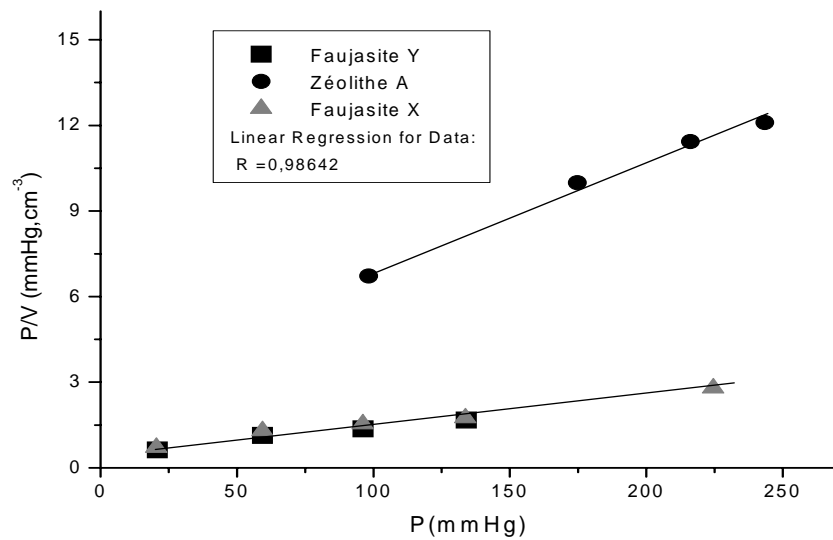


Figure IV.25. Transformée de Langmuir des adsorbants zéolithe A (E₁₀) et faujasites X (E₄) et Y (E₁)

Les tracés obtenus sont des droites et par conséquent la théorie de Langmuir est vérifiée. L'isotherme d'adsorption de l'azote sur les adsorbants zéolithiques utilisés est de type I et les solides sont donc composés de micropores.

IV.7. Résultats de l'étude de l'adsorption par chromatographie en phase gazeuse

Cette étude d'adsorption a été réalisée dans des colonnes en acier inoxydable remplies d'adsorbants zéolithiques. Les colonnes ont subi un séchage à une température de 150 à 200°C et sous pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique.

Les différents gaz utilisés sont l'air, le gaz naturel léger, l'éthane et des mélanges composés de (Ar, He, CH₄ et CO₂), (C₂H₆ et He) et (Air et propane).

i) Adsorption de différents gaz sur la zéolite FauX (E₄)

La figure IV.26 montre les chromatogrammes de la séparation du mélange gazeux (Ar, He, CH₄, CO₂) sur la FauX (E₄).

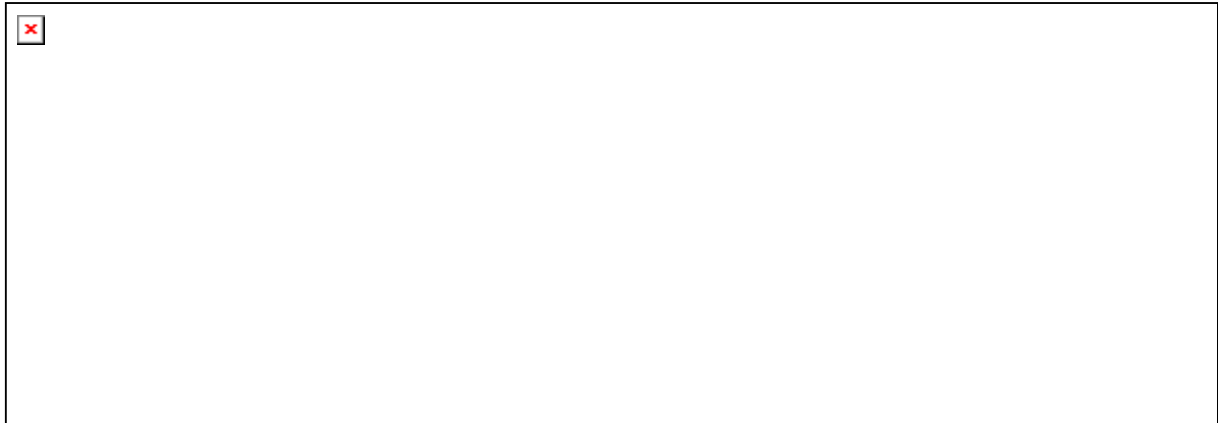


Figure IV.26. Chromatogrammes de séparation du mélange gazeux (Ar, He, CH₄, CO₂) sur la FauX(E₄).

La figure IV. 27 montre le chromatogramme de la séparation du mélange gazeux (He, C₂H₆) sur la FauX (E₄).

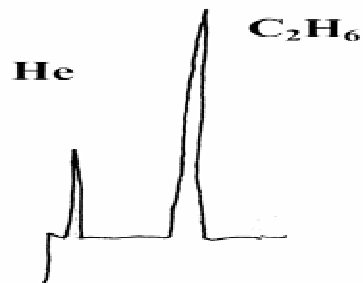
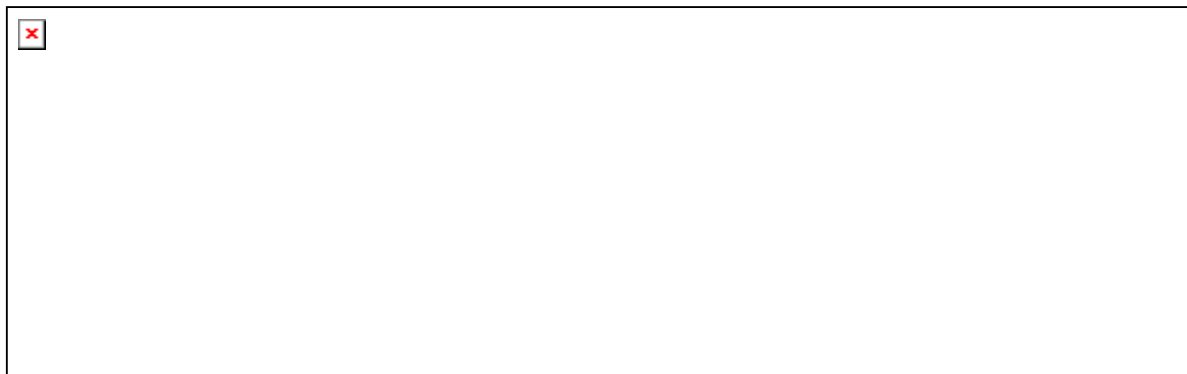


Figure IV.27. Chromatogramme de séparation du mélange gazeux (He, C₂H₆) sur la FauX(E₄).

La figure IV.28 montre les chromatogrammes de la séparation de l'air sur les adsorbants X (E₄) et Y(E₁).



a) - FauX (E₄)

b)- FauY(E₁).

Figure IV.28. Chromatogrammes de séparation de l'air sur les adsorbants FauX(E₄) et FauY(E₁).

La figure IV.29 nous montre le chromatogramme de l'adsorption du gaz naturel sur un adsorbant FauX (E₄).

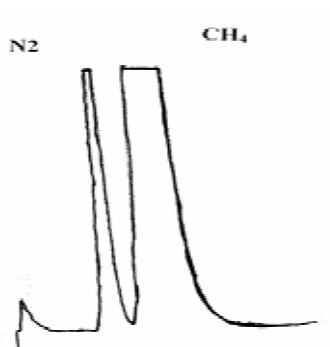


Figure IV.29. Chromatogramme de l'adsorption du gaz naturel sur l'adsorbant X(E₄)

A l'issue de cette étude, on conclut que la séparation d'un mélange gazeux sur un adsorbant zéolithique dépend de deux groupes de paramètres. Ceux du premier groupe caractérisent la nature de la zéolithe (diamètre des micropores, nature des cations de compensation, rapport Si/Al) alors que ceux du second groupe décrivent la nature du mélange gazeux à séparer (diamètre cinétique de l'adsorbât) [73]. En effet, les molécules des gaz sont retardées par leur pénétration dans la colonne. Les grosses molécules exclues de tout ou partie des pores, en raison de leurs dimensions, sont donc élues avant les petites molécules. Par contre, les grosses molécules piégées dans les cavités du solide sont élues après les petites molécules, ce qui revient à une séparation par taille des molécules présentes en mélange ou à une sélectivité de forme.

Le tableau IV.14 représente les colonnes utilisées, la nature de l'adsorbant, le type de gaz injecté, les constituants de chaque gaz et l'état de séparation.

Tableau IV.14. Etat de séparation des différents constituants sur les adsorbants (E₁) et (E₄)

Adsorbants	Faujasite X (E ₄)				Faujasite Y (E ₁)		
Gaz injecté	Air	He, C ₂ H ₆	Gaz naturel	Ar, He, CH ₄ , CO ₂	Air	Air + C ₃ H ₈	
Constituants séparés	O ₂ , N ₂	He, C ₂ H ₆	N ₂ , CH ₄	CH ₄ , CO ₂	Ar, He	Air	Air
Etat de séparation	bonne	bonne	bonne	bonne	mauvaise	nulle	nulle

Les résultats obtenus montrent qu'il est difficile de séparer les constituants de l'air sur l'adsorbant faujasite Y (E₁). Par contre, sur la faujasite X (E₄), l'oxygène et l'azote se séparent facilement dans les mêmes conditions d'analyse. Le mélange (Air + Propane) donne, sur le chromatogramme, un pic unique identifié comme étant celui de l'air. Le diamètre cinétique de la molécule propane (de l'ordre de 4,3 Å), supérieur à celui de l'air, explique la rétention du propane par l'adsorbant faujasite Y..

L'apparition des pics respectifs de l'argon (Ar), de l'hélium (He), du méthane (CH₄) et du gaz carbonique (CO₂) montre que le diamètre cinétique a une influence très importante sur l'adsorption et la quadri polarité du gaz carbonique.

Le chromatogramme obtenu pour le gaz naturel (très léger) sur la colonne contenant l'adsorbant faujasite X montre une bonne séparation de l'azote et du gaz naturel. Aussi, les deux pics de CO₂ et CH₄ sont bien séparés sur le même adsorbant et par conséquent la séparation du CO₂ et du gaz naturel est possible.

La méthode volumétrique (méthode de BET) qui est la base de l'étude d'adsorption d'un gaz à basse température, a permis la mesure de la surface spécifique, du volume des pores et l'étude de l'isotherme d'adsorption de différentes zéolithes. Cette méthode montre que les zéolithes ayant une grande surface spécifique peuvent adsorber une grande quantité d'azote (0.115 cm³ pour

former une monocouche sur la FauX (E₄). La valeur de cette surface spécifique montre que les pores sont très petites (la structure est microporeuse)). Les isothermes d'adsorption de l'azote des échantillons FauX (E₄) et FauY (E₁) sont probablement de type I car l'équation de Langmuir est vérifiée.

La méthode chromatographique est basée sur la séparation par sélectivité (selon la taille des molécules). La préparation des colonnes remplies est une étape importante et décisive pour garantir la réussite d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

La zéolithe de type FauX (E₄) est adaptée à la séparation des constituants de l'air gazeux (O₂, N₂) et de mélange de gaz naturel très léger (N₂, CH₄). Par contre, les constituants de l'air sont, dans les mêmes conditions, mal séparés sur une colonne contenant la FauY (E₁).

La zéolithe FauX (E₄) sépare complètement un mélange gazeux composé de: Ar, He, CO₂ et CH₄. Les pics, sortant respectivement comme suit: Ar, He, CH₄ et le CO₂, traduisent un effet probablement lié au diamètre cinétique des molécules. La liaison Π et la quadrupolarité du gaz carbonique lui confère une forte interaction qui pourrait expliquer le fait que le CO₂ sort toujours en dernier.

La rétention du propane sur l'adsorbant FauY (E₁) est due probablement à l'effet stérique de cette molécule. Par contre le méthane et l'éthane ne sont pas retenus sur la FauX (E₄).

CHAPITRE V

CONCEPTION ET REALISATION D'UNE INSTALLATION D'ADSORPTION

V. CONCEPTION ET REALISATION D'UNE INSTALLATION D'ADSORPTION

Le travail présent a pour la but la valorisation des gaz (gaz naturel et gaz torchés). On a été amené à concevoir et à réaliser une installation d'adsorption (une rampe à vide équipée d'une cellule) sur des matériaux solides microporeux naturels ou synthétiques (zéolithes).

On a eu recours à la méthode spectrométrie FTIR pour analyser, in situ, différents gaz adsorbés lors de leur traversée de tamis moléculaires (zéolithes). Les résultats des analyses conduisent à la détermination de la porosité de ces matériaux.

On a étudié le comportement des molécules adsorbées afin de déterminer le rôle joué par chacune d'elles et d'en préciser les conditions optimales d'adsorption [74-76]. A cette fin, on a entrepris une recherche bibliographique portant sur l'adsorption et en particulier celle des gaz analysés par la technique de spectroscopie FTIR [77-80].

La réalisation de la rampe à vide a été inspirée des travaux de recherche du professeur B.L.Su [74-80].

V.1. Analyse par spectroscopie infra rouge

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. Leur longueur d'onde est comprise entre 700 nm et 1 mm. Les infrarouges sont souvent subdivisés en IR proches (0,7-5 μm), IR moyens (5-30 μm) et IR lointains (30-1 000 μm) (FigV.1).

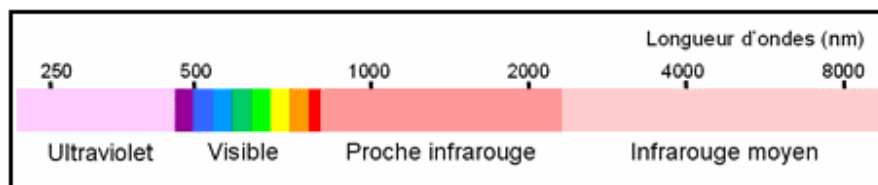


Figure V.1. Les différentes zones du spectre lumineux

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption d'un rayonnement IR par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

La plupart des méthodes physiques d'analyse des structures des molécules organiques résultent d'une interaction de la matière avec les radiations électromagnétiques de différentes énergies. Selon le niveau de cette énergie, l'effet sur les molécules est différent. Ainsi, la réponse à une excitation du type IR, a lieu sous forme exclusivement sous forme de vibrations moléculaires.

Certaines fréquences du spectre IR excitent des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques des liaisons chimiques. La comparaison entre le rayonnement incident et le rayonnement transmis à travers l'échantillon suffit à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Les techniques les plus répandues d'étude des poudres sont : la suspension en nujol et le pastillage dans du bromure de potassium.

Pastillage dans du bromure de potassium

Ce procédé est basé sur la plasticité du bromure de potassium à des pressions modérées et sur le fait que cette substance n'absorbe pas entre 400 et 5000 cm^{-1} . La technique de l'incorporation de l'échantillon dans une pastille de bromure de potassium est la suivante :

La substance à analyser, finement broyée est mise dans la cellule d'un vibreur avec du bromure de potassium (la proportion est de 1 mg de substance pour 300 à 500 mg de KBr) pulvérisé et séché au préalable ; Après avoir mélangé le tout, la poudre est introduite dans une matrice d'acier inoxydable et soumise à une pression de 10 à 12 t/cm^2 pendant quelques minutes. L'évacuation de l'air présent initialement dans la matrice doit être effectué avant et pendant l'application de la pression. On évite, de cette manière, l'apparition ultérieure de fissures dues aux « explosions » de l'air comprimé dans la pastille. La pastille obtenue doit être transparente ou un peu translucide. L'échantillon est déposé sur un support spécial.

V.2. Cellules infra rouge

Les cellules employées et développées au laboratoire se différencient principalement par la température à laquelle l'échantillon est porté lors de l'acquisition du spectre infrarouge (Fig. V.2). Le choix d'une cellule est conditionné par les forces d'interaction molécule sonde – support, la nature de la molécule sonde et la réactivité de la molécule sonde vis-à-vis du support.

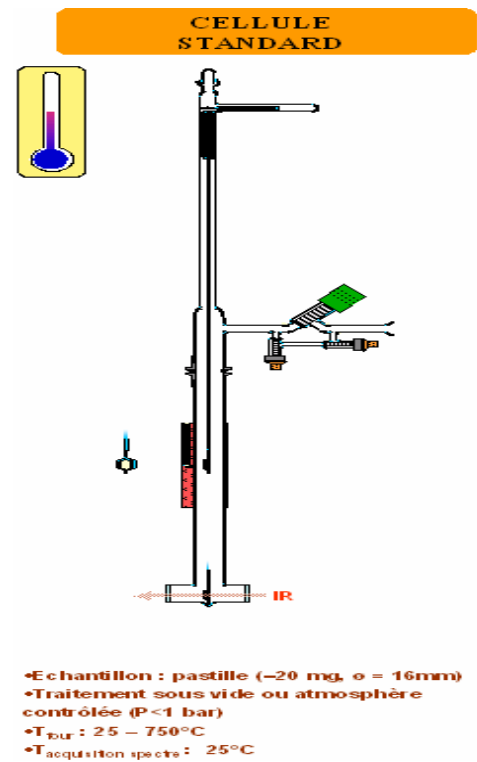
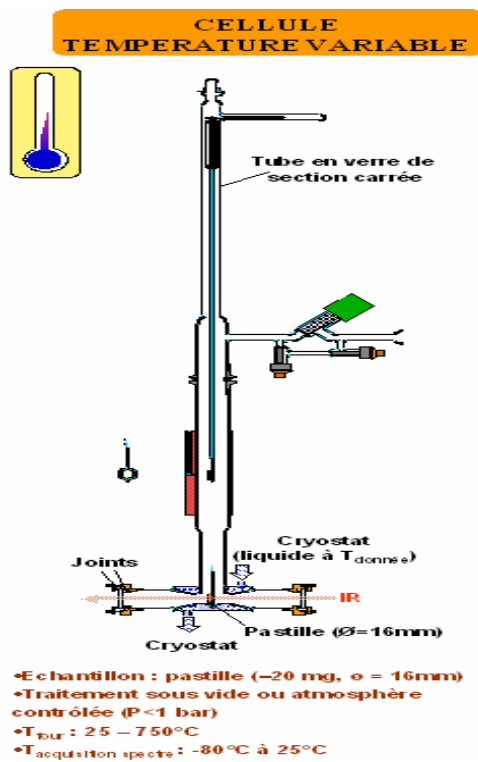
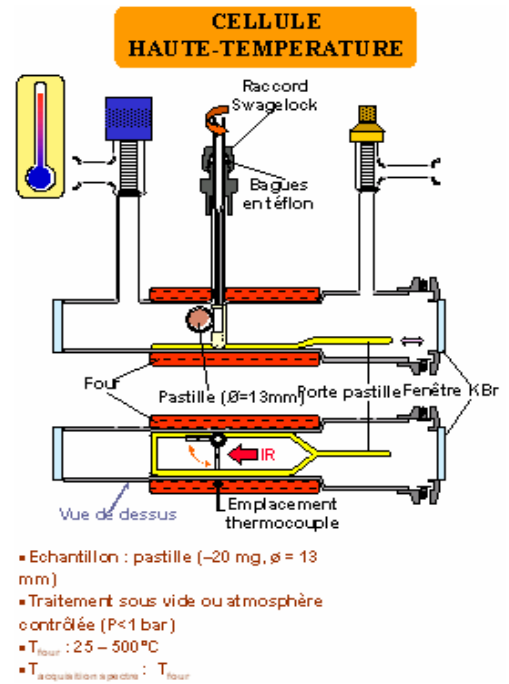
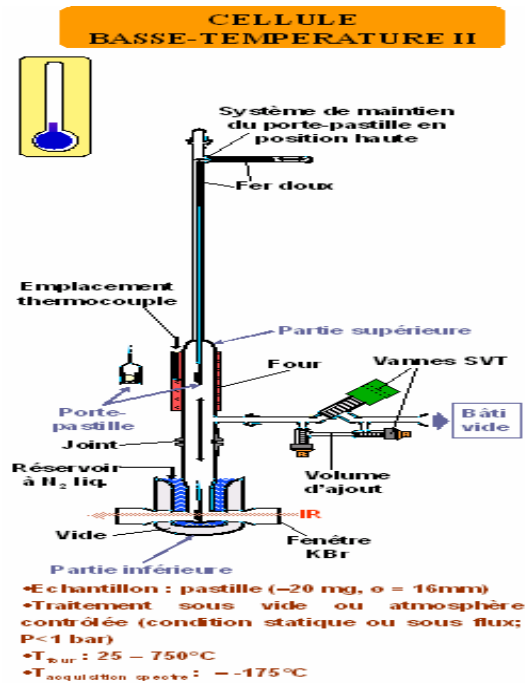


Figure V.2. Différentes cellules infra rouges [81]

V.3. Configuration adoptée et dimensionnement de l'installation d'adsorption

Le matériau sélectionné pour la réalisation de l'installation d'adsorption est l'acier inoxydable. Ce choix est justifié ce qui suit :

i)- Critère de choix des aciers inoxydables

Les caractéristiques mécaniques prises en considération dans le choix d'un matériau sont la résistance à la rupture et la limite d'élasticité en traction [82].

Les aciers inoxydables sont des alliages de fer et de carbone auxquels sont ajoutés du chrome et d'autres éléments, tels que le nickel, le molybdène et le vanadium.

Suivant leur teneur en chrome et les traitements métallurgiques qu'ils ont subis, ils présentent un large éventail de propriétés.

En plus de leur résistance à la corrosion, les aciers inoxydables possèdent une qualité essentielle qui est la résistance mécanique.

Il existe de nombreuses nuances d'aciers inoxydables et le choix est parfois difficile car elles n'ont pas toutes le même comportement dans un milieu donné.

ii)-Critères techniques

Le choix des aciers inoxydables est basé sur une série de critères dont certains sont en relation directe avec son excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau inoxydable une longue durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité de milieux et autant de domaines d'utilisation. A cette propriété fondamentale, s'ajoutent les caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité...) qui couvrent une très grande gamme de température, allant des températures cryogéniques jusqu'à celles dépassant 1000° C [82].

iii)-Critère d'usinabilité

Grâce à leur grande facilité de mise en œuvre à l'aide des techniques usuelles basées sur la déformation à froid (formage, pliage, emboutissage...) et sur l'assemblage (soudage, brasage, collage ...) les aciers inoxydables permettent un nombre toujours croissant de réalisations dans lesquelles l'aspect du matériau (glacé, recuit brillant, poli, brossé...) joue également un rôle important

iv)-Critères économiques

L'acier inoxydable est recyclable à 100%. Compte-tenu de sa valeur métallurgique et de ses performances, le coût d'achat et de mise en œuvre sont relativement moyens.

L'acier inoxydable (en particulier le plus courant, SS 304, AFNOR Z2 CN 18-10) a une contrainte de rupture de 701000 Psi (ou 50 kg/mm²). Les différents avantages et inconvénients des matériaux utilisés, justifiant ainsi leurs choix pour notre installation, sont regroupés dans le tableau V.1.

Tableau V.1: Avantages et inconvénients des matériaux utilisés [82]

Matériaux	Avantages	Inconvénients
Aciers inoxydables	Bonne résistance à déformation Charge de rupture élevée Possède des propriétés mécaniques les plus favorables à basse et haute température. Faible conductivité thermique. Reste ductile jusqu'à la température de l'hélium liquide. Une bonne résistance à la corrosion Résiste aux chocs thermiques Faible à usiner.	Non compatible avec l'oxygène liquide
Téflon	Isolant thermique Utilisé sous forme de joints	-

La palette des nuances d'acier inoxydable mise sur le marché est très vaste, à la fois du point de vue des propriétés, et des prix. Pour éclairer le choix que l'on doit faire, il faut tenir compte des propriétés suivantes :

1. Résistance à la corrosion.
2. Caractéristiques mécaniques.
3. Aptitude à la déformation élastique, rupture, allongement, striction, résilience ...etc.
4. Aptitude à l'assemblage (soudage).

Les caractéristiques physiques du matériau, acier inoxydable Z2CN18.10 sont :

- 1 Masse volumique est de 7900 kg/m³.
- 2 Module d'élasticité à 20 °C est de 200*10⁻³ N/mm².
- 3 Conductivité thermique à 20 °C est de 17 W/m*°C

- 4 Résistivité électrique est de $72 \mu\Omega\text{cm}$.
- 5 Température de fusion est de $1420 \text{ }^\circ\text{C}$

V.4. Dimensionnement de la cellule

La valeur minimale (44mm) du diamètre des fenêtres optiques est le critère sur lequel est basée le dimensionnement de notre cellule. Dans la mesure du possible, on a fait en sorte que le dispositif présente une symétrie dont l'axe coïncide avec celui du rayon infrarouge.

Dans le sens de la hauteur, la contrainte vient du fait que dans le spectromètre (FTIR) pour lequel a été conçue cette cellule, le faisceau lumineux passe à une hauteur de la base de 90 mm. En conséquence, on a donc ouvert notre cellule à la hauteur adéquate.

Dans le sens de la largeur, la distance autorisée entre les deux fenêtres optiques est de 10 à 60 mm pour les cellules à gaz [41].

Dans le cas du solide et étant donné que la pastille est fixée au centre de la cellule (dans un porte pastille), un diamètre interne de 50 mm est adéquat pour le trajet optique.

Le calcul de l'épaisseur minimale des parois de la cellule, pour une pression de fonctionnement de 1 bar, nécessite plusieurs itérations et conduit à la valeur $e=1/3 \text{ mm}$ (annexe V).

V.4.1. Description de la cellule d'analyse infrarouge

La cellule d'échantillonnage doit permettre d'effectuer des analyses dans un spectromètre FTIR; elle a la forme d'une cuve cylindrique constituée de deux éléments : un bouchon et un cylindre creux.

Le tableau V.2 et la figure (Fig. V.3) regroupent les différentes dimensions de la cellule

Tableau V.2. Dimensions de la cellule.

éléments de la cellule	Le bouchon	Embout de fermeture	cylindre creux	Fenêtres optiques	Embout pour accessoires
Dimensions en mm	Epaisseur 5 Diamètre100	Hauteur 6 DiamètreExt100 Diamètre Int 60 Epaisseur 5	Longueur72 DiamètreInt50 DiamètreExt70	Nombre 2 Diamètre45 Epaisseur3	Diamètre Int12 Diamètre Ext 30 Longueur 20

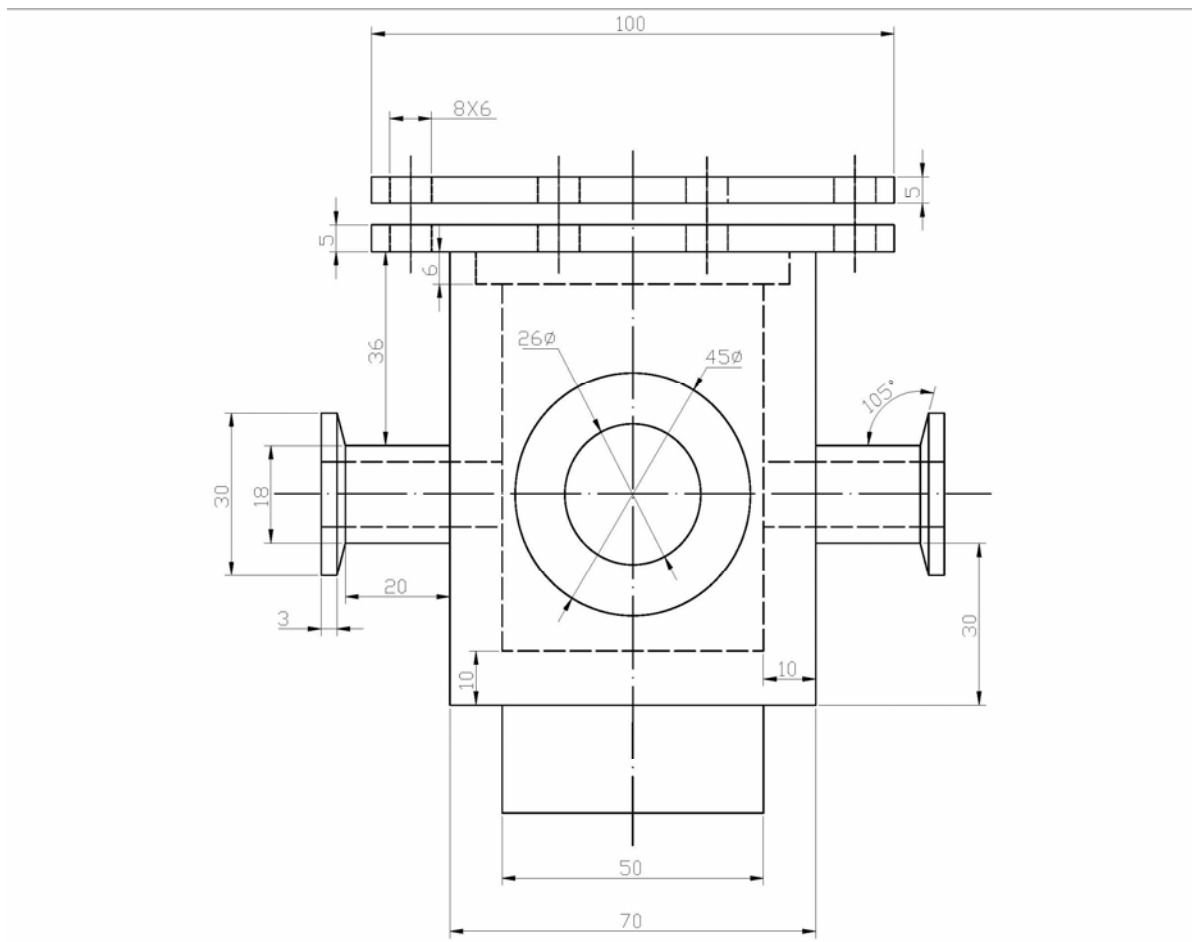


Figure V.3. Schéma de la cellule d'analyse infrarouge

La cellule est également dotée d'accessoires indispensables à son fonctionnement : un porte-pastille et un support. La partie de la cellule laissant passer le rayonnement infrarouge est composée de deux fenêtres optiques en KBr.

1 Le bouchon :

Le bouchon est un disque métallique fixé sur l'embout de la cellule à l'aide de six boulons.

2 Le cylindre creux :

Le cylindre comporte au total cinq embouts: un embout sur le sommet, deux embouts pour l'installation des fenêtres optiques, et les deux derniers peuvent être reliés à divers accessoires (vannes, bouteilles de gaz...).

V.4.2. Réalisation de la cellule

Les étapes qui ont mené à la réalisation de la cellule sont les suivantes :

a-Usinage a:

Ces critères sont nombreux mais pour des raisons pratiques, on en retiendra que trois :

Le fractionnement du copeau ;

La durée de la vie de l'outil ;

L'état de surface obtenu (caractérisé par la rugosité) [83].

b-Technique de fabrication de la cellule :

La conception de la forme a été inspirée à partir de deux facteurs : La nature de l'échantillon et Les dimensions du compartiment échantillon.

c-Mise en forme en position pratique de la pièce :

Réaliser une mise en position précise à l'aide d'un dispositif de fixation ;

Empêcher la pièce de se déplacer; ne pas exercer une action excessive sur la pièce.

d-Perçage :

Le perçage consiste à exécuter des surfaces cylindriques intérieures à l'aide d'outil rotatif appelé le foret. Il est animé d'un mouvement de rotation continu et d'un mouvement de déplacement longitudinal.

e- Alésage :

C'est la régularisation du diamètre intérieur d'un tube ou d'un trou. L'opération d'alésage peut être réalisée au tour à l'aide d'un outil fixe où à l'aide d'un alésoir.

f- Fraisage :

Le fraisage consiste à réaliser des trous de diamètres variables selon le diamètre des fraises. Compte tenu des efforts de coupe généralement élevée, il faut utiliser des machines puissantes.

g-Taraudage :

Le taraudage a pour but de produire à l'intérieur d'un cylindre une saignée de section variable. Cette technique s'effectue avec un outil appelé taraud. Cette opération est délicate surtout lorsqu'il s'agit de trous de petit diamètre.

h-Filetage :

Le filetage est l'action de former à la périphérie un sillon hélicoïdal, à l'aide d'un outil appelé filière.

i-Assemblage et soudure :

L'assemblage des différents éléments métalliques qui constituent la cellule doit être réalisé par soudage. Une soudure idéale est celle qui assure une continuité parfaite au point de vue des propriétés mécaniques, métallurgiques et physique.

Il existe un grand nombre de procédés de soudage pouvant être appliqués aux aciers inoxydables. Parmi eux, on peut citer :

1. Brasage :

Le brasage est une opération qui consiste à assurer l'assemblage de pièces métalliques en utilisant un produit d'apport dont la température de fusion est nettement inférieure à celle des métaux de base. On distingue deux types de brasage :

Le brasage tendre : (Improprement appelé soudage à l'étain) qui est réalisé avec une brasure dont la température de fusion est inférieure à 450°C.

Le brasage fort : Il est réalisé avec une brasure dont la température est supérieure à 450°C. Le métal de base restant à l'état solide et le produit d'apport ou brasure étant porté à l'état liquide, il est absolument nécessaire que la brasure à l'état fondu mouille parfaitement le métal de base [21]. Toutes les soudures réalisées l'ont été selon l'opération de brasage fort.

2. Technique de chauffage :

La technique de chauffage est déterminée en fonction du type d'assemblage à réaliser et par des considérations économiques.

Le chauffage doit être rapide pour obtenir une fusion homogène de la brasure de manière à éviter tout phénomène de « liquation »¹ et également toute modification structurale de matériaux à assembler. Le joint à assembler doit être porté à une température uniforme légèrement supérieure à celle du point de fusion de la brasure utilisée.

3. Collage :

Le collage est une technique d'assemblage, elle s'applique bien aux produits minces en acier inoxydables pour lesquelles l'aspect de surface ne doit pas être altéré.

L'opération de collage n'induit ni modifications structurales de l'alliage, ni modifications géométriques du joint à réaliser. Le choix de la colle se fera en fonction des paramètres suivants : La compatibilité chimique avec les gaz à étancher, la résistance mécanique et les considérations économiques;

j- Étanchéité :

Pour l'obtention d'une bonne qualité d'étanchéité de la cellule il faut respecter les paramètres suivants :

Un choix judicieux des matériaux et de leurs élaborations permet d'éliminer toute perturbation;

Les soudures doivent être réalisées avec le plus grand soin possible ;

Un contrôle rigoureux de chaque soudure ;

Un bon collage des fenêtres optiques ;

L'utilisation des joints en Téflon.

k- Traitements de finition :

La cellule est tout d'abord débarrassée de toutes les bavures d'usinage, des traces de soudures et des différents dépôts qui ont pu se former à la surface.

l- Décapage :

L'emploi d'un gel à base d'acide nitrique permet de limiter le traitement aux seules zones oxydées. Le gel est étendu au pinceau puis on procède à un brassage à l'aide d'une brosse métallique. On termine l'opération par rinçage à l'eau claire.

m- Dégraissage :

Le dégraissage des parois se fait par un lavage à l'éthanol.

La figure V.4 nous montre la photo de la cellule infrarouge réalisée.



Figure V.4. Vue de la cellule infrarouge

Pour ce qui est du porte-pastille, il est fixé à l'intérieur de la cellule pour maintenir la pastille sur la ligne des fenêtres optiques. Ses dimensions sont représentées sur la figure V.5.

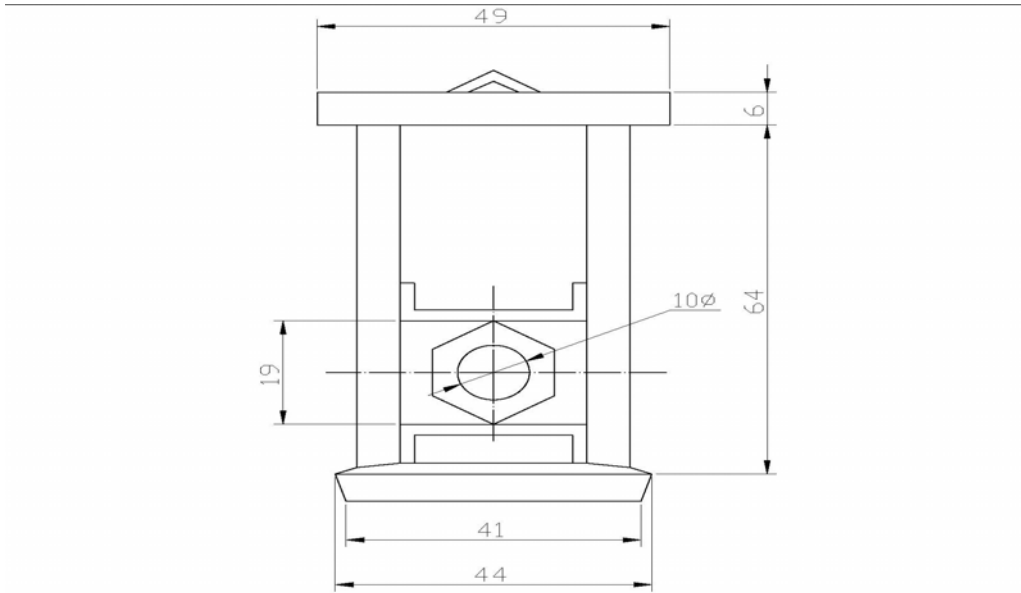


Figure V.5. Vue de face du porte - pastille de la cellule

La figure V.6 nous montre la photo du porte -pastille de la cellule



Figure V.6. Photo du porte- pastille.

Le support de la cellule, de forme triangulaire, est réalisé par soudure de trois baguettes en acier inox. Ces dernières sont arrondies à leurs extrémités pour former les pieds. A la surface et au centre de ce triangle, on a soudé un cylindre afin d'y fixer la cellule de l'infrarouge (Fig.V.7 à V.9). Les dimensions de ce support sont adaptées au compartiment de l'appareil à l'infra rouge de telle sorte que le faisceau lumineux incident tombe aux centres des fenêtres optiques.

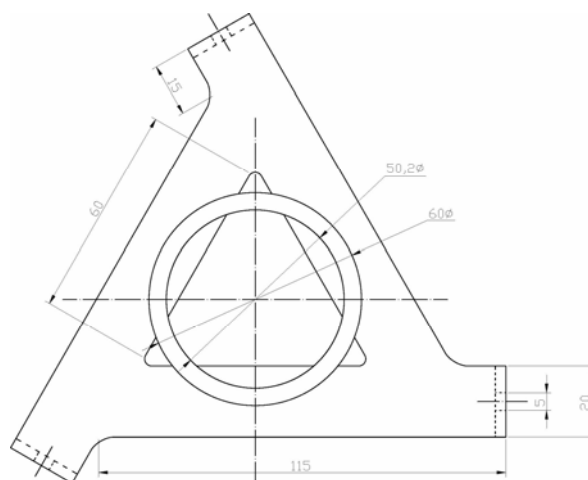


Figure V.7. Dimensions du support



Figure V.8. Vue du support réalisé



Figure V.9. Photo de la cellule d'infrarouge sur le support réalisé.

V.4.3. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier

Le but de cette analyse est de vérifier que la cellule est opérationnelle. Avant d'effectuer l'analyse, nous avons préparé les échantillons selon l'exemple suivant :

Nous avons mélangé 130 mg de KBr et 10^{-3} mg de Faujasite Y (E_1) dans un mortier. Dès que la préparation poudreuse devient homogène, elle est placée dans une presse (pastilleuse à 15 tonnes). Au bout de quelques minutes, on obtient une très fine pastille. Celle-ci est ensuite placée dans le porte échantillon dans le but d'être analysée. Pour effectuer les analyses, on a utilisé un spectromètre à transformée de Fourier de type Thermo Nicolet Avatar 330F.

La figure V.10 représente les spectres d'absorption de la pastille seule (spectrogramme (1)) et celle utilisée avec la cellule (spectrogramme (2)).

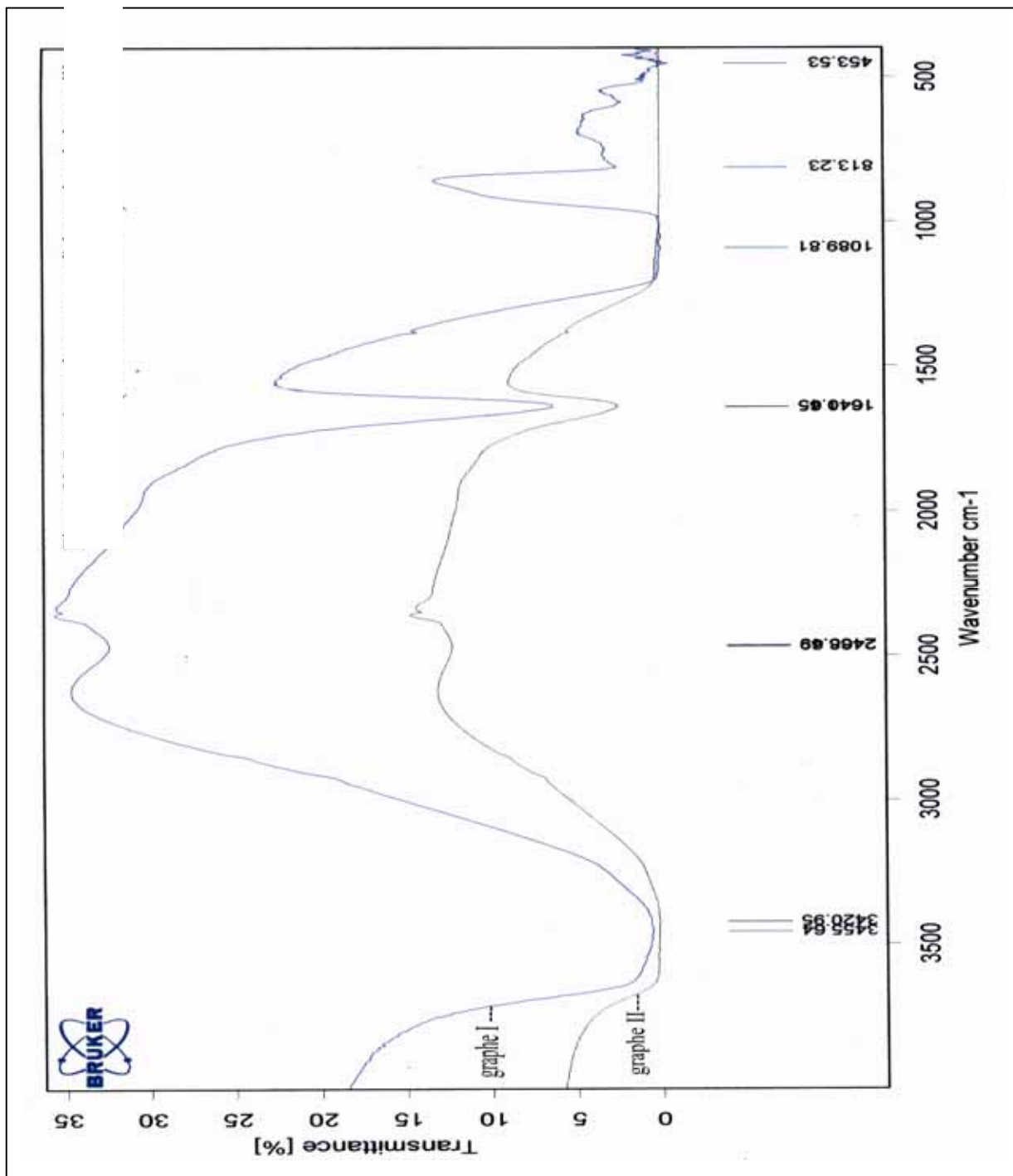


Figure V.10. Spectres d'absorption de la pastille (avec et sans la cellule)

Les spectres de vibrations de la Faujasite Y (E_1) se composent de deux bandes d'absorption.

- Une bande due aux vibrations internes des tétraèdres TO_4 qui constituent l'unité primaire de la structure. Elles sont peu sensibles aux vibrations structurales.
- Des bandes correspondant aux vibrations des TO_4 les unes par rapport aux autres. Elles sont sensibles à la façon dont les tétraèdres sont liés entre eux.

La Faujasite Y est caractérisée dans le domaine de l'infrarouge moyen soit entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Spectrogramme (1) : représente le spectre d'absorption de la pastille (13 mg de faujasite Y dans 130 mg de **KBr**) sans l'utilisation de la cellule,

Spectrogramme (2): représente le spectre d'absorption de la même pastille (13 mg de faujasite Y dans 130 mg de **KBr**) avec l'utilisation de la cellule

On remarque que dans le spectrogramme (2), le pourcentage de la transmittance est réduit (diminution de l'amplitude du spectre). La bande d'absorption à environ 1100-450 cm^{-1} n'a pas été enregistrée par le spectromètre. La différence entre les deux spectres est due probablement à plusieurs facteurs telle la stabilité. Cette dernière concerne évidemment la source infrarouge, le détecteur mais également la composition de l'atmosphère c'est-à-dire la teneur en vapeur d'eau et en gaz carbonique.

L'indisponibilité d'un appareil d'isolation et de protection contre les différents parasites déstabilisent le bon fonctionnement du spectromètre infrarouge à transformée de fourier.

Pendant l'analyse, nous avons constaté une diminution de la transparence des fenêtres optiques consécutive à la présence, dans le laboratoire, de poussière et de différents gaz (vapeur d'eau, gaz carbonique, gaz provenant de plusieurs produits chimiques..).

V.5. Conception et réalisation de la rampe à vide

V.5.1. Conception

La rampe à vide est une conduite cylindrique sur laquelle sont soudés quatre embouts et une réserve de gaz (Fig. V.11 et V.12).

La réserve de gaz se présente sous la forme d'une chambre cylindrique soudée d'un côté à la rampe et de l'autre à un embout qui permet le raccordement à un groupe de pompage.

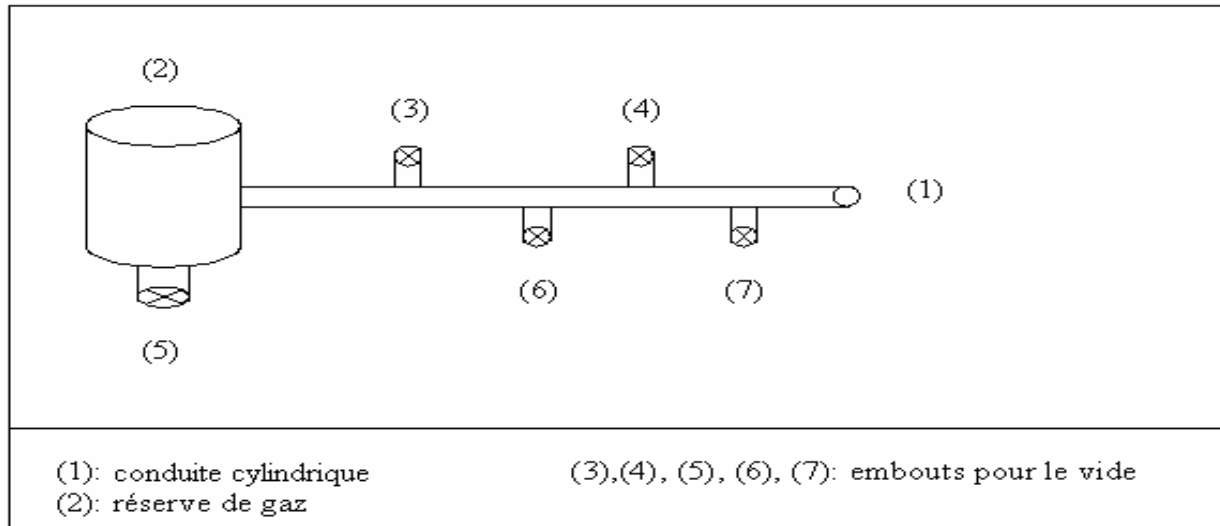


Figure V.11. Schéma de la rampe.

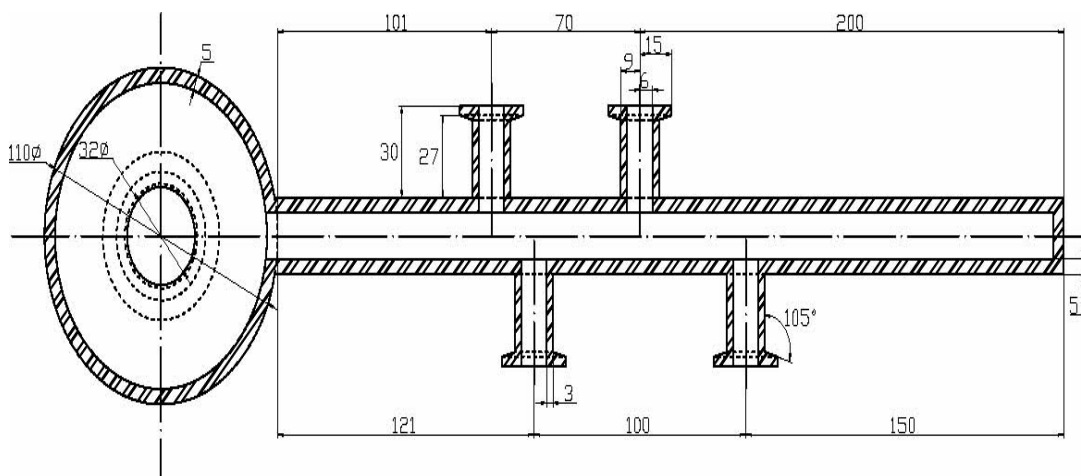


Figure V.12. Coupe transversale de la rampe

On donne dans ce qui suit les dimensions de la rampe à vide :

a- la longueur de tube: La longueur du tube à vide a été choisie selon l'aspect économique et l'encombrement des vannes. Elle est de 372 mm.

b- diamètre de tube: Le choix de la valeur du diamètre de tube est guidé par l'esthétique de la rampe et la disponibilité sur le marché. Le diamètre intérieur est de 14 mm.

c- L'épaisseur de tube: Elle est choisie en fonction de la gamme de pression du gaz qui règne dans la rampe [21] :

La nuance de l'acier est: **Z2CN18.10**

Sa résistance à la limite élastique est : **Re = 17,5 daN / mm² = 175N /mm²**

L'expression de l'épaisseur des enveloppes cylindriques est donnée par la formule suivante [21] :

$$E = Di/2 \left(\sqrt{\frac{Rp + Pi}{Rp - Pi}} - 1 \right) \text{ (mm)} \quad (V.1)$$

Pi : Pression à l'intérieur du tube moteur.

Di : Diamètre intérieur du tube.

Rp : Résistance pratique.

En injectant les valeurs des paramètres Pi, Di et Rp dans (V.1), on trouve pour valeur de l'épaisseur minimale : Emin= 0.129 mm

Pour prévenir toute déformation dans l'installation, les enveloppes ont été réalisées dans un matériau 5 mm.

d- Dimension de la réserve de gaz : La capacité de la réserve est de l'ordre de 2 dm³. Ses dimensions caractéristiques sont : un diamètre di = 107mm, une hauteur l = 220mm et une épaisseur e = 5mm.

V.5.2. Réalisation de la rampe à vide

Certaines difficultés sont apparues lors de l'usinage des différents éléments. Ainsi, les tubes en inox ayant une épaisseur suffisante n'étaient pas disponibles sur le marché. D'autre part, la longueur de l'outillage de perçage existant est en deçà de celle de la rampe. Celle-ci est un assemblage de trois parties en utilisant le tournage afin d'obtenir l'épaisseur voulue et soudage étanche (Fig.V.13).L'assemblage des différents éléments qui constituent notre rampe à vide a été réalisé par le soudage à baguette de Tungstène, qui est une soudure idéale assurant une continuité parfaite au point de vue des propriétés mécaniques, métallurgique et physiques



Figure V.13. Vue de la rampe

V.5.2.1. Description des accessoires de l'installation d'adsorption:

i) Pompe primaire (PPM):

Les pompes à vide, à palettes et à joint d'huile de type ALCATEL sont utilisées dans toutes les applications de la technique du vide (laboratoire, industrie..).

Elles peuvent être utilisées seulement pour l'obtention de vide moyen (jusqu'à une pression totale de quelques 10^{-3} mbar).

La pompe est destinée au pompage de gaz neutre peu corrosifs. Elle présente les caractéristiques suivantes:

- Une transmission directe la rend très compacte.
- Une poignée escamotable isolée électriquement permet de la transporter.
- Elles sont équipées d'un système antibruit.
- Un dispositif anti-retour assure l'étanchéité de la pompe lors d'un arrêt volontaire ou accidentel.
- Un last d'air permet le pompage des vapeurs condensables.
- Le moteur peut être démonté indépendamment du reste de la pompe, sans qu'il soit nécessaire de vidanger la cuve.
- Le joint à lèvres situé coté moteur est en viton et frotte sur une bague en acier traité. En cas de fuite, le joint et la bague peuvent être changés facilement sans pour cela, démonter le bloc fonctionnel de la pompe.

-Sur la cuve, un voyant vertical permet aisément l'inspection du niveau d'huile lors du remplissage de la cuve et pendant le fonctionnement de la pompe.

-Les embouts d'aspiration et de refoulement sont normalisés par ISO PNEUROP. Ils sont montés verticalement sur la pompe mais peuvent être positionnés sur les orifices latéraux si les conditions d'utilisation le demandent. Ils permettent également le raccordement de nombreux accessoires.

-le bloc fonctionnel (constitué de pièces en fonte situées dans la cuve et fixées au bâti) est facilement interchangeable par simple désolidarisation du bâti.

-les pièces principales sont interchangeables facilitant ainsi les opérations de démontage-montage et le remplacement d'une pièce défectueuse sans modification des caractéristiques de la pompe.

ii) Huiles de la pompe primaire:

Dans la pompe primaire, l'huile a plusieurs fonctions importantes telles que:

- la lubrification des parties mécaniques (paliers, joints à lèvres, rotor, palettes....)
- l'étanchéité relative des organes en mouvement en limitant les fuites internes.
- l'évacuation de la chaleur due à la compression des gaz [39].

Toutes les huiles ne donnent pas la même pression limite dans une même pompe. Elles dépendent de la pression de vapeur saturante de l'huile, de sa viscosité et de son aptitude à dissoudre les gaz. L'obtention de bonnes conditions de pompage est liée au type d'huile utilisée (tableau V.3). Son choix dépend:

- Des performances attendues de la pompe.
- De l'agression chimique et de la corrosion des gaz pompés.
- Des accessoires utilisés.
- De la fréquence des maintenances et du coût total d'exploitation souhaités.

La pompe utilisée est de type ALCATEL100 série 5 à 21 m³/h. Ses principales caractéristiques sont indiquées dans le tableau suivant.

Tableau V.3. Les caractéristiques de huile ALCATEL 100 [39].

HUILE	APPLICATION	INFLUENCE SUR LE VIDE LIMITE	LIMITATION D'EMPLOI
ALCATEL 100	Huile minérale raffinée de base paraffinique d'usage général, -Bonne pression limite. -Faible rétro diffusion.	10^{-4} mbar	Combustible

iii) Séparateur de brouillard:

Le séparateur de brouillard d'huile, monté au refoulement d'une pompe primaire, a pour fonction la séparation des gouttelettes d'huile et des particules de dépôts contenues dans les gaz d'échappement émis par les pompes à vide à joint d'huile.

Si la pression d'aspiration reste suffisamment longtemps à une pression inférieure à 1 mbar et lorsque le séparateur de brouillard est monté à la verticale de la pompe, la récupération de l'huile condensée se fait à travers la cartouche placée dans la cuve.

Le séparateur comprend un clapet de sécurité taré à 0.3 bars relatif qui évite toute surpression dans la cuve de la pompe lorsque celle-ci transfère des vapeurs capables de colmater la cartouche. Le clapet ne doit pas être collé sur la cartouche filtrante par des dépôts solides ou pâteux.

iv) Pompes cinétiques :

Ces pompes communiquent une quantité de mouvement aux molécules gazeuses de façon telle que les gaz soient transférés de l'admission vers le refoulement. Ces pompes ne peuvent fonctionner et refouler qu'à une pression souvent très inférieure à la pression atmosphérique; elles sont désignées sous le terme de pompes secondaires. Nombre de ces pompes ne peuvent être mises en œuvres que prévues par une pompe primaire.

1 Pompes à diffusion:

La pompe à diffusion est intercalée entre l'enceinte à vider et la pompe primaire. La figure V.14 aide à la compréhension de son fonctionnement. L'huile est portée à ébullition par le système de chauffage et les vapeurs émises sont canalisées par l'éjecteur supérieur. Celui-ci réexpédie, à grande vitesse, le jet vers le bas en formant une nappe conique qui entraîne les molécules de gaz rencontrées sur son passage. L'huile atteint ensuite la paroi refroidie par une

canalisation d'eau où elle se condense pour retourner vers le chauffage. Les gaz entraînés sont récupérés par la pompe primaire alors que les vapeurs d'huile les plus volatiles sont renvoyées par l'éjecteur inférieur. Celles-ci se condensent dans un piège à azote liquide disposé entre la pompe à diffusion et l'enceinte à vide. A l'autre extrémité de cette pompe, une chicane refroidie par le circuit d'eau sert à récupérer par condensation les vapeurs d'huile. On évite ainsi qu'elles ne soient évacuées par la pompe primaire. Dans des cas extrêmes, une pompe à diffusion d'huile permet d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-7} Pa.

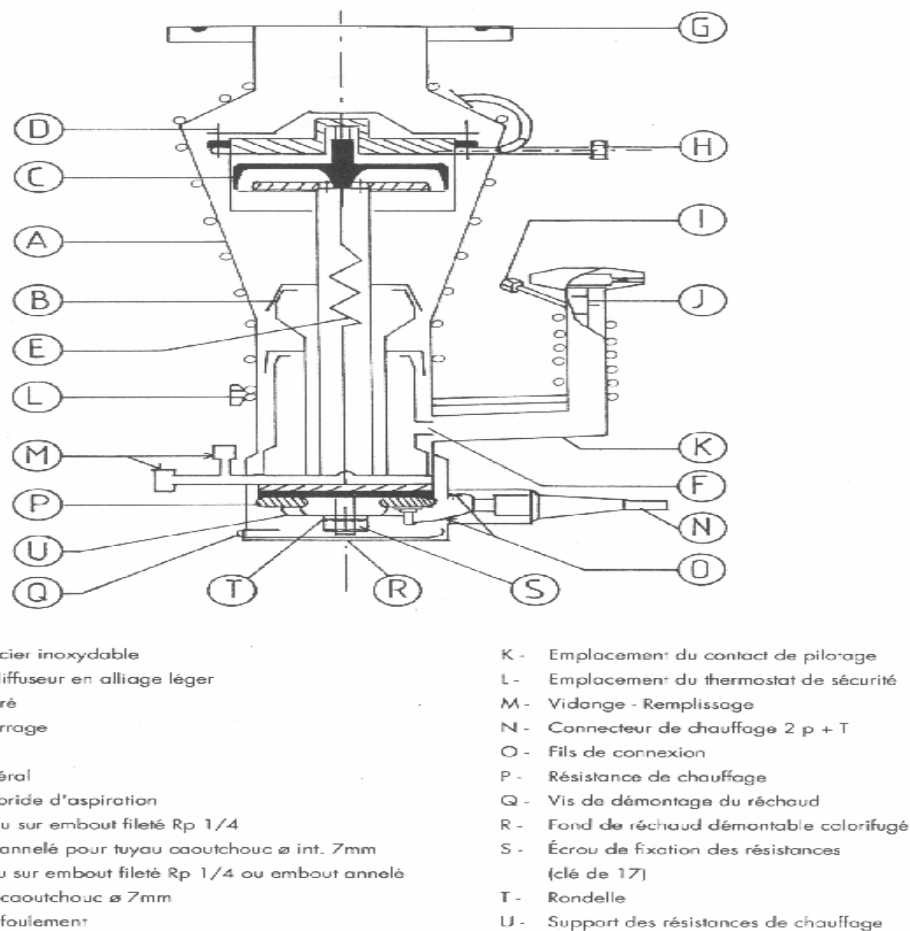


Figure V.14. Eléments de la pompe secondaire [39].

Toutes les pompes à vide sont caractérisées par des grandeurs mesurables dont les principales sont:

- Pression limite d'aspiration: c'est la pression la plus basse que la pompe permet d'obtenir en pompant sur un volume faible et propre.
- Débit volume ou vitesse de pompage: le débit volume est exprimé en m^3/s et a pour symbole s , il varie avec la pression d'aspiration.
- Pression critique de refoulement: c'est la pression au refoulement au-dessus de laquelle un injecteur à vapeur ou une pompe à diffusion cesse de fonctionner correctement. C'est la valeur la plus élevée de la pression au refoulement. Cette grandeur caractérise essentiellement les pompes secondaires [13].

Le tableau V.4 regroupe les différentes caractéristiques des pompes secondaires (à diffusion).

Tableau V.4. Caractéristiques techniques de la pompe à diffusion[39].

caractères	normes	
référence	785750	et 785753
Diamètre de bride D'aspiration	DN 63	
Diamètre de refoulement pneurop	DN 25	
Nombre D'étages	2+éjecteur	
Débit pneurop à 4.10^{-4} Mbar(l/s)	200	
Pression limite (mbar)	Avec étuvage du dôme de mesure à $150^{\circ}C < 5.10^{-9}$ Sans étuvage 3.10^{-8}	
Pression d'amorçage dynamique (mbar)	0.65	
Alimentation électrique (V)	115 ou 220	50 ou 60 HZ
Puissance de chauffage (W)	450	
Charge d'huile (cm^3)	60	
Poids (Kg)	7	
Débit d'eau de refroidissement (l/min)	1	
Pompe primaire conseillé	$4m^3/h$	

v) Manomètres:

Avant de décrire les divers manomètres que nous avons utilisés, il faut préciser les limites de leurs utilisations:

Manomètre hydrostatique de 1 à 760 mmHg

Manomètre pirani de 100 à 10^{-2} mbar

Manomètre penning de 10^{-2} à 10^{-7} mbar

Leur fonction principale réside plutôt dans le contrôle de la pression obtenue par diverses pompes au cours de leur mise au point que dans les mesures du vide au cours du vidange de la rampe ou de la pression d'injection du gaz.

1-Manomètre pirani (La jauge LEYBOLD-HEREUS):

Les monomètres à vide du type pirani sont composés d'un coffret d'alimentation et d'une jauge. Ils sont destinés à effectuer des mesures au niveau de la pompe primaire.

2-Manomètre penning (La jauge LEYBOLD-HEREUS):

La jauge LEYBOLD-HEREUS fonctionne sur le principe de penning qui représente l'extension du principe du tube à décharge aux mesures de pression inférieure à 10^{-2} mbar.

vi) Ballon de volume étalon:

De capacité connue, le verre du ballon du volume étalon résiste même au vide secondaire

vii) Bouteilles de gaz:

Elles renferment des gaz d'injections tels que l'azote, hélium, .. Elles sont équipées des manodétenteurs.

viii) Vannes:

- 1 Les vannes principales ont pour but de mettre en service ou d'arrêter le groupe de pompage.
- 2 Les vannes secondaires assurent le contrôle et la surveillance du fonctionnement des différents éléments de l'installation (jauges de pression, volume étalonné, la cellule et la bouteille de gaz)

ix) Eléments de raccordement:

Entre chaque couple de pièces composant l'installation (pompe/la rampe, la rampe/les vannes, la rampe/les jauges...), sont intercalés des anneaux de centrage en acier ou en aluminium. Une étanchéité satisfaisante est obtenue grâce à des joints toriques serrés par des colliers (Fig.V.15).



Figure V.15. Photos des éléments de raccordement

V.5.2.2. Conception et réalisation des pièces de liaison

i) Conception et réalisation de la pièce d'adaptation entre la rampe et la pompe:

Pour raccorder notre installation au groupe de pompage, il est indispensable de concevoir et de réaliser une pièce d'adaptation qui est l'embout. C'est un tube en acier inox ayant deux ouvertures de diamètres différents. Sa partie inférieure est fixée au-dessus de la pompe par quatre boulons alors que sa partie supérieure est raccordée à la rampe par un anneau central et un collier de serrage.

Afin d'éviter toute déformation liée au vide secondaire, il est nécessaire d'effectuer le calcul de l'épaisseur minimale de l'embout. Ce calcul dépend des facteurs suivants:

- 1 La nature du matériau.
- 2 La pression minimale du vide.
- 3 La forme et les dimensions de la pièce.

On a utilisé la relation $D/E = 105$ [82] pour évaluer l'épaisseur minimale dans le cas d'une forme cylindrique en acier inox correspondant au domaine du vide secondaire.

Comme l'embout a une forme conique, on évalue séparément les épaisseurs de la base et de la tête.

$$E1 = D1/105 \quad E1 = 128/105 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E1 = 1.22mm} \text{ pour la base.}$$

$$E2 = D2/105 \quad E2 = 55/105 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{E2 = 0.52mm} \text{ pour la tête.}$$

On en conclut que l'épaisseur E1 doit être l'épaisseur minimale que doit avoir l'embout.

Le tableau V.6 illustre les différentes dimensions de la pièce d'adaptation (embout) et la figure V.16 représente l'embout conçu.

Tableau V.6. Dimensions de l'embout conçu.

Caractéristiques	Hauteur	Diamètre extérieur Partie basse	Diamètre extérieur Partie haute	Epaisseur
Dimensions en (mm)	100	128	55	3

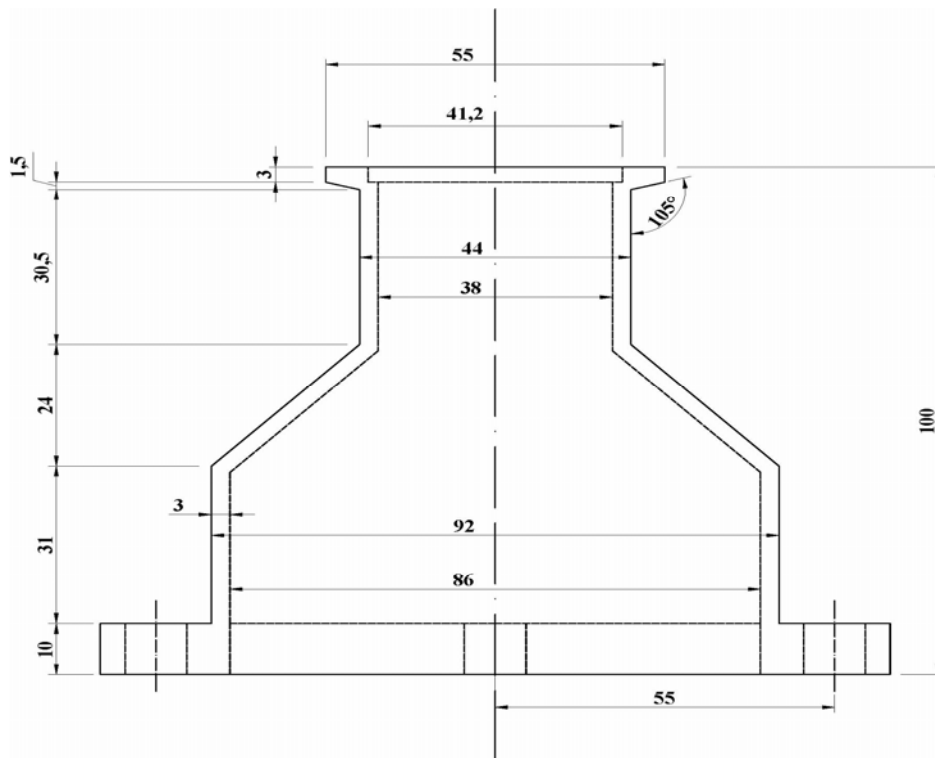


Figure V.16. Schéma de l'embout conçu

La réalisation de l'embout a été effectuée à partir d'une pièce métallique en acier inox de forme cylindrique de hauteur 110 mm et diamètre 130 mm (Fig. V.17). Les étapes de travail pour réduire les dimensions de l'embout sont :

1 Tournage:

Il consiste en la désagrégation et l'enlèvement d'une certaine épaisseur de la face externe de la pièce. Cette opération s'effectue à froid sous un jet d'eau grâce à l'action d'un coup rotatif équipé de dents.

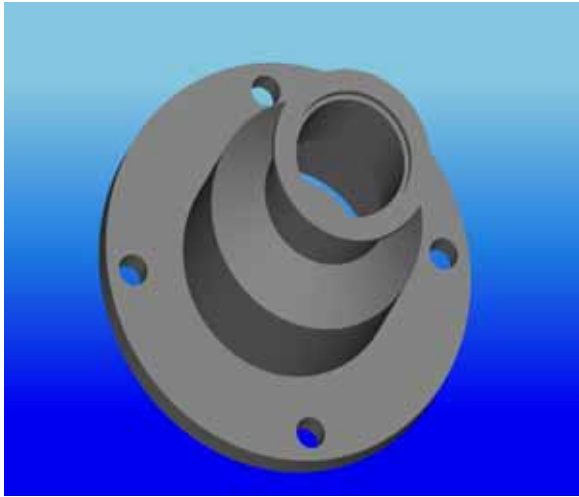
2 Perçage :

Il est réalisé à d'un foret animé simultanément d'un mouvement rotatif continu et d'un mouvement de déplacement longitudinal. Le but du perçage est l'obtention de surfaces cylindriques à l'intérieur de la pièce.

3 Alésage:

Il permet de réduire l'épaisseur du cylindre à 3mm, les étapes de travail sont:

- A. Engager l'alésoir dans le trou à aléser
- B. Vérifier, au moyen d'une équerre, si l'orientation de l'alésoir est dans l'axe du trou
- C. Lubrifier à l'huile de coupe
- D. Toujours tourner l'alésoir dans le même sens (de gauche à droite) pour éviter de briser les arêtes tranchantes
- E. Dégager fréquemment l'alésoir pour éliminer les copeaux



a. photo de l'embout conçu

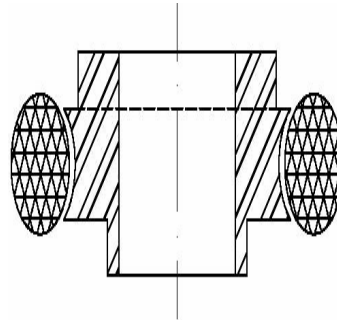
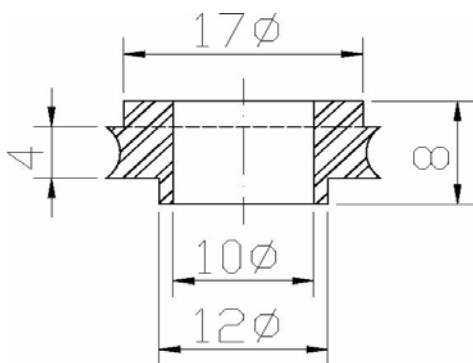


b. photo de l'embout fixe à l'installation

Figure V.17. Photo de l'embout conçu et réalisé.

ii) Conception et Réalisation des anneaux de centrage:

Le nombre d'anneaux de centrage présents initialement était insuffisant. Il a fallu en réaliser d'autres en quantité suffisante pour assembler les différents accessoires. A cette fin, on s'est inspiré des modèles existants au laboratoire. Leurs dimensions dépendent des ouvertures des embouts de la rampe et des différentes pièces de cette dernière (Fig. V.18).



A- Anneau de centrage sans joint torique.

B- Anneau de centrage avec joint torique.

Figure V.18. Dimensions de l'anneau de centrage avec et sans joint torique.

iii) Conception et réalisation des petits embouts:

La figure V.19 représente les dimensions et la photo du petit embout.

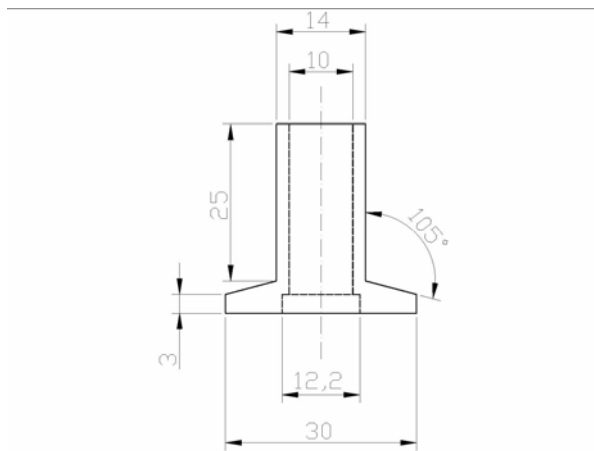


Figure V.19. Dimensions et photo du petit embout.

iv) Manomètres hydrostatiques (Manomètre absolu) :

Il est composé d'un simple tube recourbé en forme de U. L'une de ses extrémités est soudée à un robinet qui permet d'isoler le système. Les lectures des pressions comprises entre 1mm à 760

mm de mercure sont d'une précision acceptable. Ce manomètre est relié à l'installation par un raccord de forme (T) avec le ballon du volume étalon.

v) Assemblage et soudure :

Le ballon et le manomètre en U sont en verre pyrex alors que la rampe est en acier inox. La grande différence entre les caractéristiques physiques de verre et celles de l'acier requiert l'utilisation de raccord acier- verre existant sur le marché.

La soudure de la partie verre du raccord avec le ballon ou le manomètre en U est réalisée à l'aide d'un chalumeau alimenté en butane et en acétylène. La partie acier du raccord soudée avec le petit embout par brasage. Les figures V.20 et V.21 représentent les éléments de soudage du manomètre en U.



A vanne

B accord acier- verre

C embout

Figure V.20. Photos représentant les éléments à souder

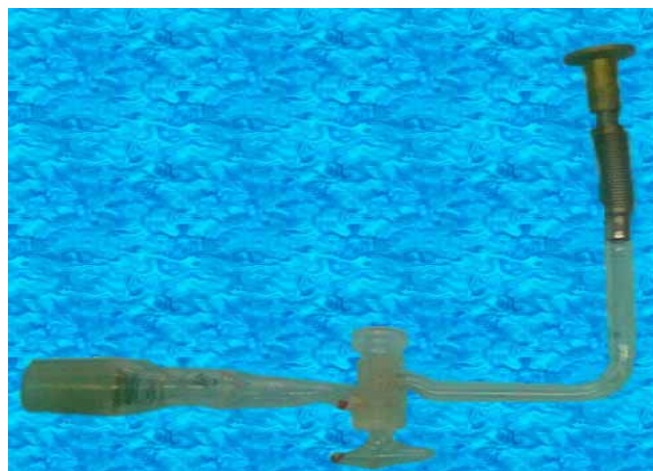


Figure V.21. Photo représentant le soudage de différents éléments A, B et C

V.5.3. Principe de la méthode d'adsorption:

Le principe de cette méthode consiste à mesurer le nombre de moles adsorbées pour une pression donnée. Dans le ballon d volume étalon V_1 où le vide a été préalablement fait, on introduit un gaz considéré comme parfait. En mesurant la pression P_1 dans le ballon, le nombre de gaz n_1 qui s'y trouvent est donné par l'équation d'état des gaz parfaits: $PV=nRT$. Le gaz est alors introduit dans l'enceinte contenant la pastille de zéolithe. A la pression P_2 d'équilibre correspondant un nombre de mole n_2 .

Pour calculer n_2 , il faut connaître le volume mort V_m . La conservation de la matière permet de calculer le nombre de moles adsorbées: $n_{ads}=n_1-n_2$

L'adsorption du gaz sur la pastille de la zéolithe est réalisée à la température de liquéfaction du gaz adsorbé.

V.5.3.1. Protocole Expérimental:

i) Nettoyage les éléments de l'installation:

Le nettoyage permet de faire fonctionner et de maintenir l'installation de vide dans les conditions optimales. Il sert à établir un premier diagnostic en cas de dégradation des performances ou de dysfonctionnement. L'opération consiste d'abord à imbiber d'éthanol tous les éléments en métal (acier inox ou aluminium) et à les entreposer durant 24 heures dans une étuve de température 350°C. Concernant les joints, leur nettoyage a été effectué exclusivement à éthanol.

ii) Montage des éléments de l'installation:

Les éléments de l'installation tels que la bouteille, la cellule, les jauges ainsi que le ballon du volume étalon sont montés sur la rampe laquelle est fixée au-dessus du groupe de pompage comme le montre les Figures V.22 et V.23.

Les jauges de Pirani et de penning sont raccordées à l'aide d'un accord en (T) sur la rampe; cependant le manomètre à mercure est assemblé avec le ballon du volume étalon avec un autre (T) sur la rampe et pour les deux autres accès l'une pour la cellule de l'infrarouge et l'autre pour l'alimentation du gaz.

Tous les accessoires de l'installation sont reliés à la rampe par des vannes.

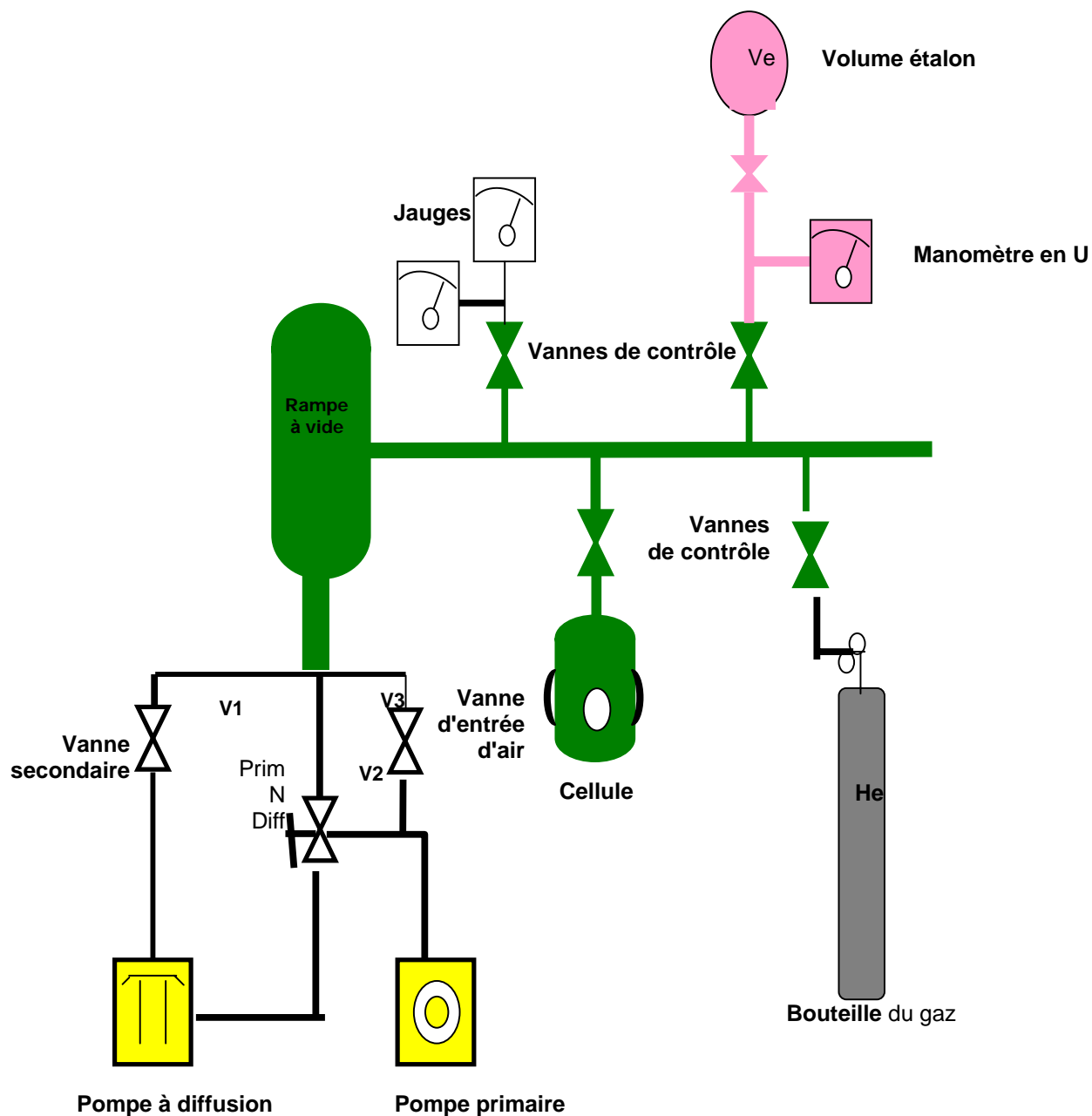


Figure V.22. Schéma de l'installation d'adsorption réalisée



Figure V.23. Photo de l'installation d'adsorption réalisée

ii) Cycle de fonctionnement :

Pour le bon fonctionnement de l'installation d'adsorption, il faut suivre les étapes suivantes :

- 1 S'assurer de la fermeture de la vanne secondaire (V1).
- 2 Mettre le levier de la vanne (V2) en position "N" neutre.
- 3 Mettre en fonctionnement la PPM contacteur PRIM sur "Marche".

- 4 Mettre manuellement le levier (2) en position "DIFF": pré vider la PAD après avoir ouvert le circuit de refroidissement de la PAD, pour le refroidissement par l'eau l'entrée en l'élément (H)de la pompe de diffusion et la sortie en l'élément (I).
- 5 Après 2 minutes, mettre la PAD en chauffe : contacteur PAD sur "marche".
- 6 Après 20minutes, la PAD est amorcée, le groupe est opérationnel.
- 7 Mettre (V2) en position "PRIM", (V1) restant fermée.
- 8 Lorsqu'on atteint 10^{-1} mbar, mettre (V2) en position "DIFF" et ouvrir (V1).
- 9 Au moyen d'une jauge, surveiller la descente de la pression de l'enceinte jusqu'au vide secondaire.
- 10 Fermer la vanne (V1) pour isoler la rampe.
- 11 Injecter le gaz jusqu'à une pression P1.
- 12 Fermer la vanne de ballon étalonné.
- 13 Refaire le vide en ouvrant la vanne (V1).
- 14 Ouvrir la vanne du volume étalonné et mesurer la pression P2.

iv) Mise hors service:

Lorsque le pompage est terminé, fermer la vanne (V1) et la maintenir, si possible, fermée durant toute la période de refroidissement. De cette manière, on prévient tout risque de la pollution dû à une entrée d'air accidentelle.

- 1 Arrêter la PAD : contacteur PAD sur "arrêt"
- 2 Arrêter la circulation de l'eau lorsque la PAD est froide
- 3 Fermer la vanne (V2) : position "N"
- 4 Faire entrer l'air au moyen de (V3) lorsque la PAD est froide.
- 5 Arrêter la PPM: contacteur PPM sur"arrêt".

v) Détection des fuites:

Les soudures, les joints et les colles constituent les principaux sites de fuites dans les installations sous vide. On peut déceler la présence de micro fissures par deux différentes méthodes de détection de fuites.

La première méthode relative au vide primaire :

Lorsque la pression du vide atteint la valeur de 10^{-3} mbar, on ferme la vanne de la pompe primaire. La remontée de l'aiguille du manomètre atteste l'existence des fuites.

La seconde méthode concerne le vide secondaire 10^{-5} mbar:

Il suffit d'appliquer quelques gouttes d'éther sur les parties qu'on souhaite éprouver. En présence de fuites, l'aiguille du manomètre remonte.

vi) Test d'étanchéité et de conservation du vide

Le vide est un espace dans lequel les molécules sont fortement raréfiées. Le domaine du vide est très étendu, depuis la pression atmosphérique (10^5 Pa) jusqu'aux pressions interstellaires (10^{-16} Pa) (Fig.V.24). Le choix du matériel de pompage, des équipements de mesure et des matériaux mis en œuvre est primordial et requiert une bonne connaissance de la science du vide.

- Domaine du vide grossier (vide industriel): de 10^5 à 10^2 Pa
- Domaine du vide moyen: de 10^2 à 10^{-1} Pa
- Domaine du vide poussé: 10^{-1} à 10^{-5} Pa
- Domaine de l'ultravide (UHV: ultra high vacuum): 10^{-5} à 10^{-8} Pa
- Domaine de l'extrême vide (XHV: extreme high vacuum): inférieure à 10^{-8} Pa

Les enceintes, destinées à être mises sous vide, renferment au départ des gaz à la pression atmosphérique. Ces gaz peuvent être de l'air ou un mélange spécialement introduit pour les besoins du procédé. La charge de gaz la plus facile à évacuer correspond à un pourcentage élevé de la masse initiale. Il faut faire très attention à ces vapeurs car dans les pompes mécaniques, la compression les rend de nouveau liquides. Elles peuvent alors se condenser dans la pompe entraînant ainsi sa dégradation.

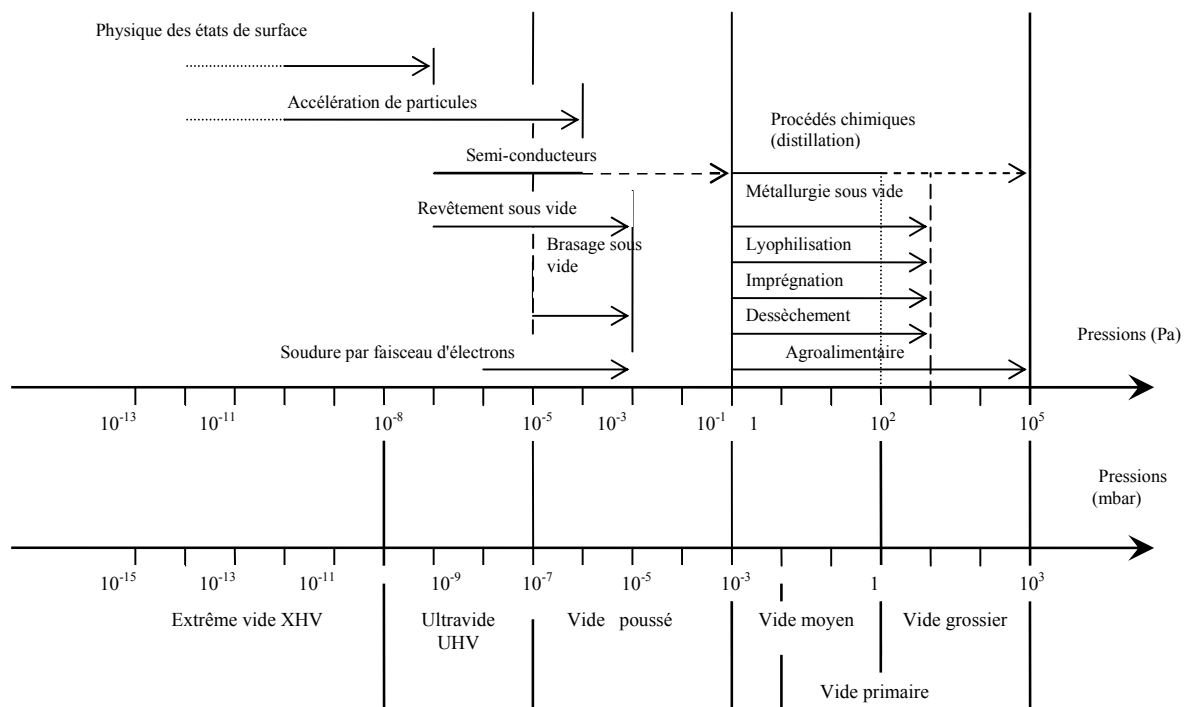


Figure V.24. Domaines de pression pour différentes utilisations.

vii) Désorption : C'est le phénomène inverse de la sorption, par laquelle les molécules gazeuses adsorbées sur les surfaces solides s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température.

Le dégazage est un domaine où s'effectuent le plus de recherches fondamentales et d'études techniques. La température favorise le processus. Certaines contraintes d'ordre technologique imposent cependant de rester dans les limites raisonnables (300 à 400 °C maximum). On agit alors sur le traitement des surfaces, sur le choix de la nature des matériaux et la propreté générale de l'installation.

Les gaz ont la possibilité de passer à travers les solides, même si les ouvertures présentes ne sont pas assez grandes pour permettre un flux régulier. Le passage d'un gaz à travers un solide dépourvu de trous est appelé perméation. Le mécanisme de ce phénomène est complexe et diffère suivant les gaz et les matériaux. La perméation est importante car elle détermine souvent la pression limite que l'on peut obtenir dans une installation.

Le prévidage jusqu'au vide moyen ne pose pas de problème particulier hormis celui de l'évaporation du fluide à basse tension de vapeur. Dans ce domaine, la charge dégazante peut être considérée comme négligeable. Seules les fuites peuvent perturber la descente en pression.

Le pré vidage achevé, on pompe pour obtenir le vide poussé en effectuant les opérations de fermeture et d'ouverture des vannes correspondantes. Il est très utile durant cette période de relever et d'enregistrer la courbe de descente en pression. L'allure de cette courbe renseigne l'utilisateur sur l'évolution du pompage.

V.5.3.2. Tests de l'embout :

Le premier essai de pompage dure deux heures et 30 minutes et concerne les tests du vide sur l'embout.

La figure V.25 représente l'évolution de la pression d'aspiration en fonction du temps de pompage dans la pièce d'adaptation.

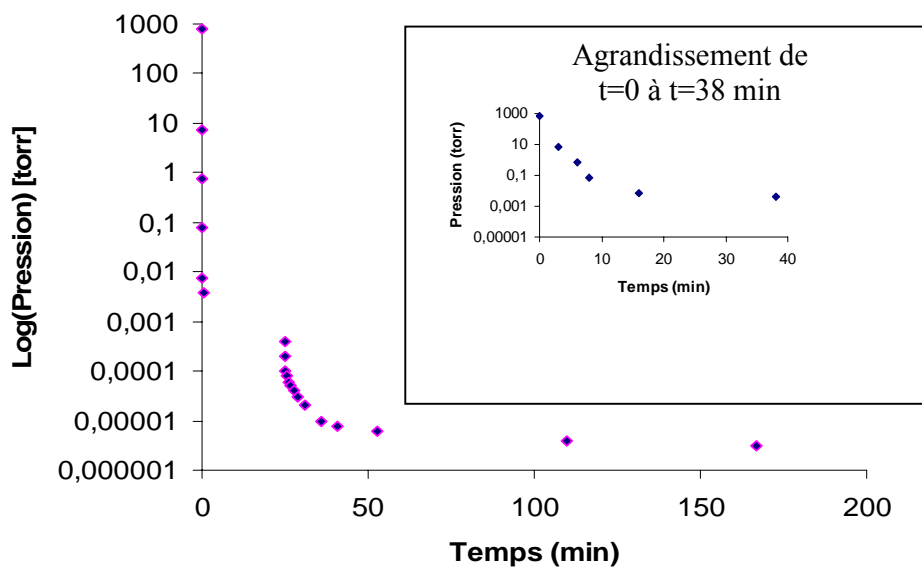


Figure V.25. Pression en fonction du temps pour le vide primaire et secondaire de l'embout

Nous remarquons que la fonction $\text{Log } P$ varie de manière exponentielle décroissante en fonction du temps et que la courbe a une asymptote horizontale qui correspond à la pression

limite. Les résultats obtenus, montrant l'absence de fuite, attestent que la pièce réalisée est étanche. Ainsi, elle peut être utilisée dans l'installation d'adsorption.

V.5.3.3. Fonctionnement l'installation d'adsorption:

Des tests étanchéités ont été effectués sur l'installation d'adsorption pendant 2 heures de pompage. La figure V.26 illustre l'évolution de la pression d'aspiration en fonction du temps pendant le pompage dans l'installation d'adsorption.

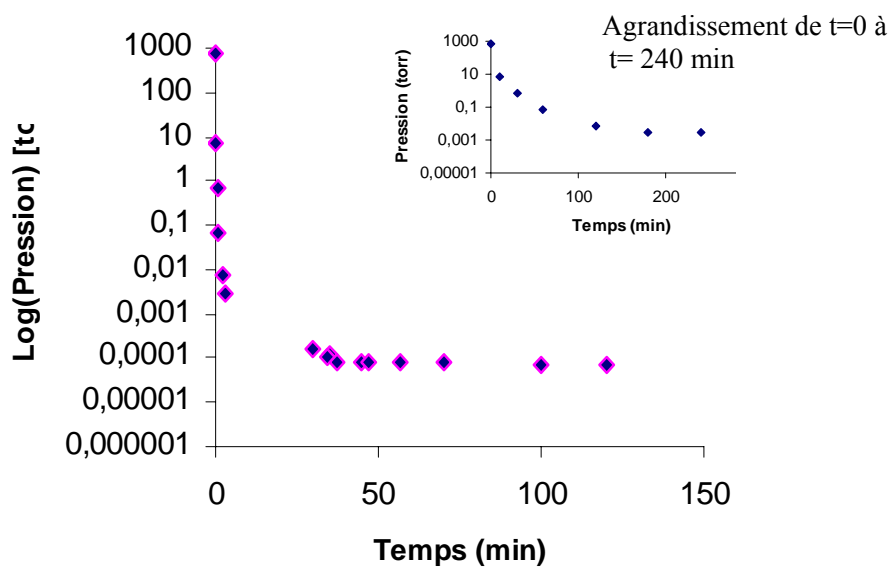


Figure V.26. Pression en fonction du temps pour le vide primaire et secondaire de l'installation

Le graphe ci-dessus, indiquant la chute de pression jusqu'à un vide secondaire $7.5 \cdot 10^{-5}$ torr, montre que les éléments réalisés (l'embout, le manomètre et ballon avec son raccord) sont appropriés pour le vide secondaire.

Les résultats, obtenus lors de ces tests, démontrent la bonne étanchéité de l'installation. Les vides primaire et secondaire ($7.5 \cdot 10^{-5}$ torr) sont bien conservés. On peut alors conclure que l'installation est bien adaptée à la réalisation d'essais d'adsorption.

V.5.3.4. Conception et réalisation d'un four:

L'adsorption ne peut se faire correctement sur la surface de l'échantillon que s'il a été débarrassé de toutes impuretés (H_2O , CO , CO_2 ...). Le procédé exige, préalablement, de procéder à un dégazage poussé de l'échantillon. Celui-ci peut être accéléré par l'élévation de la température.

Les dimensions du four sont imposées par celles de la cellule.

Leurs valeurs sont données comme suit (Fig.V.27) :

Hauteur : 250 mm.

Diamètre intérieur : 120 mm.

Diamètre extérieur : 310 mm.

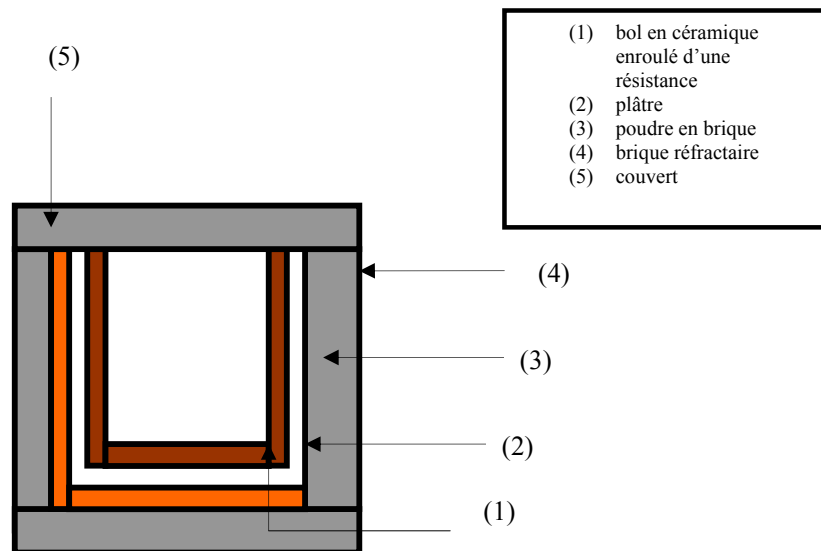


Figure V.27. Représentation d'un four

On a enroulé une résistance chauffante autour d'un bol en céramique, puis on l'a fixé avec une couche de plâtre. D'autre part, On a construit une chambre avec des plaques en briques réfractaires (SIPOREX) pour y introduire le bol en céramique. Une poudre de brique réfractaire mélangée avec du sable remplit les espaces vides. Pour réduire le transfert de chaleur avec l'extérieur, on a construit un couvercle en brique céramique. Enfin, on recouvre le four avec du papier d'aluminium.

i) Propriétés du plâtre:

Du fait de sa faible conductivité thermique λ , le plâtre peut s'employer seul ou associé à d'autres matériaux pour améliorer l'isolation thermique des parois.

La masse volumique du plâtre est de 900 à 1000 kg/m³ [53].

- Le plâtre est incombustible.

- Mauvais conducteur de chaleur (sa conductivité thermique est faible. Elle est minimale dans la zone de température 400-500 °C). Sous l'action de la chaleur, le plâtre subit une transformation chimique résultant d'une réaction endothermique.

- Sous l'action du feu, le plâtre ne donne naissance à aucun gaz ou vapeur de caractère toxique, corrosif ou asphyxiant, aucune fumée ni aucun produit de décomposition combustible ou susceptible d'activer la combustion.

ii) Propriétés de la brique « SIPOREX » :

Le SIPOREX est un matériau de construction d'origine artificielle, utilisé en maçonnerie, il se présente sous la forme de briques pleines (produits moulés). Il présente un coefficient d'isolation thermique important.

iii) Mise en marche du four :

La résistance chauffante est branchée aux bornes d'une alimentation de tension variable. Un multimètre et un thermocouple de type K (Chromel / Alumel) constituent les éléments de contrôle et d'étalonnage du four.

La figure V.28 montre des photos du four réalisé.



Vue de dessous du four.



Vue globale du four.

Figure V.28. Photos du four conçu et réalisé

En fin de cette partie, on peut tirer les conclusions suivantes :

L'objectif qui consistait en la conception et la réalisation de l'installation d'adsorption a été atteint. Grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, le dispositif permet de mener une étude de la fixation des molécules de gaz sur des tamis moléculaires.

Pour mener à bien cette étude, on a effectué les tests d'étanchéité et de conservation du vide. La difficulté d'étancher la cellule a nécessité de nombreuses modifications qui se sont avérés souvent infructueuses (usinage et collage d'une paire d'embouts pour verres optiques et usinage d'un deuxième couvercle).

Les résultats obtenus lors des tests d'étanchéité et de conservation du vide primaire ont démontré que le dispositif d'adsorption était étanche. Le vide primaire se conserve pendant plus de vingt quatre heures.

On a constaté toutefois que le vide secondaire ne se conservait que dans des installations sophistiquées.

Les résultats des analyses effectuées par spectrométrie infrarouge ont mis en évidence l'efficacité de la cellule et ont prouvé qu'elle peut être utilisée pour l'adsorption et l'analyse des gaz.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des observations effectuées dans la présente thèse conduit à formuler les conclusions suivantes:

Lors des phases d'arrêts, des déclenchements, des démarrages et du fonctionnement normal des trains, d'importantes quantités d'oxydes d'azote (NO_x) et de composés carbonés de combustion (CO et CO₂) sont évacuées vers l'atmosphère. Ces produits résultent d'une réaction de combustion incomplète des gaz torchés.

La récupération des gaz torchés se justifie par les deux principales raisons :

- Sur le plan économique: la commercialisation des gaz torchés récupérés est une source financière.
- Sur le plan environnemental: la récupération des gaz torchés est un procédé de diminution de la pollution atmosphérique.

Le complexe GL2Z comporte quatre torches: la torche froide, la torche chaude, la torche du Boil-Off et la torche de refroidissement des méthaniers. En raison de la difficulté de la prise des échantillons au niveau des deux dernières torches (absence de point d'échantillonnage et allumage non continu), l'étude s'est limitée aux gaz prélevés au niveau des torches froide et chaude.

La détermination de la composition des gaz torchés au niveau des torches froide et chaude a été faite par la méthode de chromatographie en phase gazeuse au niveau du laboratoire du complexe. Les analyses ont révélé la présence d'une quantité élevée de méthane et d'azote au niveau de la torche chaude et froide respectivement.

Après avoir déterminé la composition des gaz torchés et étudié la situation journalière du complexe, deux modes de fonctionnement des trains majoritaires sont observés: Le premier où les six trains fonctionnent normalement et un second où un des train est en déclenchement. Une unité de récupération de ces gaz a été conçue. Elle correspond aux deux modes de fonctionnement séparément.

Le dimensionnement des différents équipements de l'unité pour les deux modes a été réalisé par deux méthodes:

- Une méthode classique où l'échangeur de chaleur et le compresseur ont été dimensionnés,
- Une méthode numérique faisant appel aux logiciels "KEMCHER" " au niveau de l'engineering ENG et « HYSYSTEME » au niveau de la société BROWN&ROOT - CONDOR où les compresseurs, les échangeurs, les ballons d'aspiration, les vannes de Joule Thompson et le ballon de séparation ont été dimensionnés.

Au terme de cette étude, on constate que la présence d'une unité de récupération des gaz torchés est indispensable auprès de toute usine fonctionnant dans le domaine de traitement de gaz telles que les usines de liquéfaction.

La valorisation des gaz torchés justifie une étude de la sélectivité des adsorbants. Dans ce sens, différents adsorbants microporeux ont été élaborés à savoir les faujasites X et Y, la zéolithe A et la pentasil NaZSM-5. La synthèse de ces adsorbants a été réalisée dans des autoclaves en acier chemisés en téflon sous différentes conditions opératoires. Les produits ont été caractérisés par différentes techniques telles la diffraction des rayons X, la microscopie électronique et la spectroscopie infrarouge. La surface de ces matériaux a été caractérisée par l'énergie de dispersion des rayons X. Ce procédé d'élaboration a permis l'obtention des adsorbants purs. Ces adsorbants serviront dans l'unité d'adsorption modulée en pression proposée.

Une étude préliminaire de valorisation des gaz par la technique d'adsorption en utilisant des adsorbants de type zéolithes a été étudiée dans deux appareillages à savoir un équipement d'adsorption physique de l'azote et au autre de chromatographie.

L'adsorption physique de l'azote sur les adsorbants zéolithe A et faujasites X et Y a permis de montrer que les zéolithes ayant une grande surface spécifique peuvent adsorber une grande quantité d'azote. Les résultats de calcul des surfaces spécifiques montrent que les pores sont très petits (la structure est microporeuse). Les isothermes d'adsorption de l'azote sur les zéolithes étudiées sont de type I et l'équation de Langmuir est vérifiée.

Quant à la chromatographie en phase gazeuse, des colonnes d'adsorption remplies de zéolites de types faujasite X et Y ont été utilisées. Cette technique d'analyse, basée sur l'adsorption et la séparation, a montré que la faujasite Y n'a pas pu séparer les composants de l'air. Cela est du probablement au volume des micropores de cette dernière qui est plus grand que celui de la X. Par conséquent, elle laisse les molécules passer sans distinction. Par contre, la faujasite X a séparé les différents gaz injectés. Il est important de signaler que la faujasite Y a retenu le propane dans ces cavités ce qui permet de le séparer d'un mélange gazeux donné.

On a conçu et réalisé une installation d'adsorption équipée d'une cellule d'échantillonnage FTIR. Celle-ci permet d'étudier l'adsorption des gaz sur des tamis moléculaires (sous forme de pastille) et leurs analyses in situ par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). A cet effet, on a sélectionné des matériaux qui répondent aux différents critères imposés. L'acier inoxydable a été retenu en raison de ses propriétés et sa disponibilité au niveau local à moyen coût. Une fois le choix des matériaux fixé, la configuration et le dimensionnement de la cellule ont été inspirés à partir des dimensions, de la forme du compartiment échantillon du FTIR et des conditions opératoires. D'autre part, la réalisation d'un four a été effectuée. C'est un accessoire permettant le chauffage de l'adsorbant.

Concernant la rampe à vide une étude dimensionnelle a été inspirée à partir des paramètres tels le nombre de robinets, la superposition des robinets et la résistance au vide. Afin d'assurer une bonne étanchéité, le soudage a été fait à l'aide de baguette de tungstène et l'utilisation des joints. Des essais d'étanchéités ont été effectués dans le domaine du vide primaire et secondaire sur les différents accessoires de l'installation, la cellule d'analyse infrarouge, la rampe à vide et la pièce d'adaptation. Une mise en marche de l'installation réalisée a confirmé son efficacité et sa résistance.

En perspective, on envisage la poursuite de cette étude en exploitant l'installation d'adsorption réalisée. Des essais d'adsorption devraient être menés sur des tamis moléculaires suivis d'analyses in situ par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Rojey, B. Durand, C. Jaffret, S. Jullian et M. Valais, Le gaz naturel, Ed. Technip, 1994
- [2] Sonatrach commercialisation gaz & développement à l'international, 4ème édition, Déc 2004.
- [3] E. Louzazna le développement de l'industrie gazière les 6eme journées scientifiques et techniques de Sonatrach, juin 2004. p70
- [4] A.Bouhafs, La revue sonatrach numéro 44 – Février 2005 p 15
- [5] La revue sonatrach numéro 40 – Octobre 2003 p 27
- [6] L'Actuel International, N°59 éd N.R.A. Juin 2004 p 25
- [7] A.Bouhafs, La revue sonatrach numéro 44 – Fevrier 2005 p 15
- [8] La revue Sonatrach numéro 45 – Mars 2005 p 22.
- [9] Medénergie la revue méditerranéenne de l'énergie N° hors série Décembre 2003
- [10] Rapport annuel 2005 Sonatrach design MEDIA
- [11] La revue Sonatrach numéro 1– premier semestre 2007 p 6
- [12] Finews, la revue de la direction finances groupe, N°01 mai 2007 p16
- [13] La revue Sonatrach numéro 52– Mai 2007 p 7
- [14] La revue Sonatrach numéro 51 – Novembre 2006 p 17
- [15] Market news le bulletin d'information de l'activité commercialisation de sonatrach. juillet 2004- N° 4. djenane el malik, hydra, alger.
- [16] MW. Pullman kellogg company (manuel opératoire) volume I, USA 1994.
- [17] MW. Pullman kellogg company (manuel opératoire) volume II, USA 1994
- [18] MW. Pullman kellogg company (manuel de démarrage et arrêt), volume (I,II,III,VI) USA 1979
- [19] P. Wuitier, Tome II, Raffinage et génie chimique, Edition Technique, France 1972
- [20] Journal Officiel Algérien N° 50 3 12 Jomada Ethania 1426 19 juillet 2005
- [21] MW. Pullman kellogg company (manuel opératoire) volume I, USA 1994. MW.
- [22] MW. Pullman kellogg company « process unit book », volume44, USA 1994 Réf. N°178269 & n°1613
- [23] DB. Crawford & J.Paraja ,conversion de l'énergie dans les installations de GNL, séminaire technique du secteur GNL Sonatrach à Arzew, Algérie, Déc.1984

- [24] A. houara, L'autoconsommation du complexe GL2Z, Séminaire sur l'autoconsommation, Arzew, Oran 8-9 Novembre 1998
- [25] H. Benaissa, Les zéolithes: application à la séparation des mélanges gazeux, Proceeding des 2^{èmes} Journées Scientifiques et Techniques de la Sonatrach, 21-24 avril Alger 1996, p. 135.
- [26] Technique de l'ingénieur Volume B2341, 1993
- [27] Technique de l'ingénieur Volume B4220, 1989
- [28] Formation de l'ingénieur Bloc7-Module 2 , USA 1995
- [29] Engineering Data Book, Physical properties, Section 23, Edition -1994-
- [30] R.C. Reid , J. M. Prausnitz , T. K. Sherwood, The Properties of gases and liquids, Third Edition Mc. Graw Hill 1977
- [31] S. E. Chitour, Correlations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières, Tome 2, Ed ; OPU, Algérie 1983
- [32] P. Bachmann et P. Tissot, Précis de génie chimique. Ed. George - librairie, Genève, 2001.
- [33] G. Kerr, Les zéolithes synthétiques, Jour. Scie. 143 p 48-53 1989.
- [34] Y. Boucheffa, thèse de doctorat, adsorption d'oléfines et de paraffines sur la zéolithe 5A, CNRS, Université de Poitiers 1997
- [35] J.Charpain. Adsorption, Technique de l'ingénieur, p 1450-1450, J1, 1996.
- [36] R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Ed.Academic Press, London 1982 1-5.
- [37] D.W. Breck, Zeolite Molecular sieves- Structure chemistry and use, Wiley Interscience, New York Ed.1974
- [38] J.C. Jansen, Introduction to Zeolite Science and Practice, H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs and J.C .Jansen (Eds.), 2nd Ed. Elsevier, Amsterdam, p.175 2001.
- [39] R. Rapin, Technique de l'ingénieur; Adsorption; Génie chimique; volume J 2743.
- [40] R. Rapin, Technique de l'ingénieur; Adsorption; volume J 2730.
- [41] J. Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation, édition TECHNIQ; Paris, 2001.
- [42] E. koller, Génie chimique, Ed. Dunod 2001
- [43] J.Tranchant, Manuel Pratique de Chromatographie PG, 4^{ème} Ed. Masson, paris 1995.
- [44] J.Tranchant, Manuel Pratique de Chromatographie PG. 3^{ème} Ed. Masson, paris 1982.
- [45] A.V. Kislev et I. Yashina, Chromatographie Gaz-Solide, Ed. Masson, France 1969.

- [46] S. Hazourli, thèse de doctorat. Adsorption et électrosorption des composés organiques sur charbon actif en grains. Université de PAU (CURS) 1991.
- [47] V. M. Korchi, thèse de doctorat. Etude de la contre diffusion des xylène dans des adsorbants zéolithiques de type Y, Université de Pierre et Marie curie Paris 1995.
- [48] D. Nibou and S. Amokrane, Dependence between the activity and selectivity of NaLaY and NaCeY catalysts in the catalytic disproportionation of toluene, Stud. Surf. Sci. Catal. Series 158 B (2005) 1645- 1652.
- [49] S. Amokrane, R. Rebiai, S. Lebaili, D. Nibou and G. Marcon, Selective synthesis of monoethylamine by ammonia alkylation with octanol using NaY, ZSM-5, SAPO-5, * SAPO-11, SAPO-31 and SAPO-34. Stud. Surf. Sci. Catal. Series 135, p.230, 2001
- [50] A. Azzouz, D. Messad, E. Dumitriu, S. Amokrane and D. Nibou, Vapor phase alkylation of ammonia with octanol over pillared and uranyl ion exchanged montmorillonites. Rev. Roum. Chim., 1997, 42 (10), 1019- 1024.
- [51] S. Chitour, Chimie des surfaces introduction à la catalyse, EDITION OPU (TOME 2); 1992.
- [52] M..D .Laurent. Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'ingénieur ; Volume P2845.
- [53] J. Leclerc, Techniques du vide, Techniques de l'ingénieur ; Volume BM 4000.
- [54] S,Amokrane, R. Rebiai, S. Lebaili, D. Nibou and G. Marcon, Stability study of aluminosilicate iron microporous materials after iron exchange. Influence of Si/Al ratio on cristallinity, Annales de Chimie, Science des matériaux, 2000, 25 (Suppl 1), pp. S267-S270
- [55] Nibou Djamel and Amokrane Samira, Nouvelle méthode d'élaboration de matériaux à base de pentasils, Récents Progrès en Génie des Procédés, N° 92, p. L-16, 2005, Ed. Lavoisier Technique et Documentation, Paris, France
- [56] D.Nibou, S. Nibou, H. Kessler et S. Lebaili, Caractérisation de matériaux solides microporeux à base de faujasite Y par STD d'ammoniac et ²⁷Al MAS-RMN.,Leb. Scien. Rese. Rep., Vol.2, No. Special, Tome 2, Nov. 1997, p.715.
- [57] D.Nibou, S. Nibou et S. Lebaili, Caractérisation de matériaux à base d'aluminosilicates modifiées par diffraction des rayons X et spectroscopie infra-rouge, Leb. Scien. Rese. Rep , Vol.2, No. Special, Tome 2, Nov. 1997, p.708.
- [58] J.V. Smith, Classification of zeolites structural. Min. Am. Soc., Special paper 1 (1963).
- [59] D.W. Breck, Jour. Chem. Education, V41, N12, 678-684 (1964).

- [60] A. Dyer , *An Introduction to Zeolite Molecular Sieve*, Ed. Copyright by John Wiley and Sons Ltd., p. 27-51 (1988).
- [61] A.Azzouz, S.Amokrane-Nibou, B.Abbad, D.Nibou, E.Dumitriu, V.Bilba and G. Carje
Effect of the aluminium content upon the catalytic properties of HZSM-5 zeolites,
Bul. Inst. Poli. Din Iasi, Tomul XLII (XLVI), Fasc. 1-2, 1996.
- [62] S. Amokrane, H. Ait Amar et D. Nibou, Cinétique de la réaction de dismutation du toluène sur catalyseur de type pentasil NaZSM-5, Actes du quatrième Colloque Franco-Maghrébin de Catalyse, R.Hubaut, E. Payen et A.Rives (Eds.). Lille (FRANCE), juin 1996, p. 281.
- [63] D. Nibou, S. Amokrane et B. Abbad, Considération sur la transalkylation des isomères du xylène dans les procédés de conversion des hydrocarbures méthylaromatiques.
Communication aux 5 emes Journées Scientifiques et Techniques de Sonatrach. Hôtel Hilton, Alger, 16-18 décembre 2002.
- [64] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson and W.M. Meier, *Nature* 272 (1987) 437.
- [65] E.M. Flanigen, B.M. Lock, R.L. Patton and S.T. Wilson, 'New developments in zeolite Science and Technology', Y. Murakami, A. Ijima and J.M. Ward (Eds.), Proc. 7th Inter. Zeolites Conf., Tokyo, Aug. 17-22, 1986, Kodansha Ltd., Tokyo and Elsevier Amsterdam, p. 103-112 (1986)
- [66] M.E. Davis, C.H. Saldarriaga, Dec Montes, J.M. Garces and C. Crowder, *Nature* 331, 698 (1988).
- [67] S. Khémaissia, D. Nibou, S. Amokrane and N. Lebaili, Elaboration and Characterization of High Silica ZSM-5 and Mordenite Solid Microporous Materials, *Journal of Applied Science* 7 (5): 720-723, 2007
- [68] M.M.J. Traey and J.B. Higging 'collection of simulated X patterns for zeolites' 4th revised Ed. Elsevier, Amsterdam, (2001).
- [69] J.L. Guth, H. Kessler, ACS Symp. Series 398, Am. Chem. Soc., (1989) 176-175.
- [70] E.M. Flanigen, R.L. Patton, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 37(1988) 13.
- [71] F.Roussac, *Analyse chimique , méthodes techniques et expérimentales modernes*, Dunod ; 5^{eme} édition ; Paris ; 2000.
- [72] S. Amokrane, R. Ribiai and D. Nibou, Behaviour of Zeolite A, Faujasites X and Y Molecular Sieves, *Journal of Applied Science* 7(14): 1985-1988, 2007
- [73] S. Amokrane, R. Ribiai and D. Nibou, Valorisation of pollutant gases by separation technique using zeolite A, faujasites X and Y molecular sieves, communication à la 10^{ème} Rencontre Maghrébine sur la Chimie de l'Etat Solide (REMCES 10), 27-29 Avril

2005, Meknes, MAROC

- [74] Bao-Lian Su, Migration of adsorbed benzene molecules from cations to 12R windows in the large cages of Cs(Na)EMT zeolite upon coadsorption of NH₃, *Langmuir*, V 14, N° 9 pages 2352-2360, 1998
- [75] Bao-Lian Su, An infrared study on the location of benzene molecules and cations in Cs⁺ exchanged EMT zeolite, *Microporous and mesoporous materials* 25 pages 151-167, Elsevier science 1998
- [76] Bao-Lian Su, Chloromethane as probe molecule to characterize the Bronsted acidity of zeolites: An in-situ FTIR study, 12th international zeolite conference, pages 2689-2696 materials research society 1999.
- [77] Bao-Lian Su, Infrared spectroscopic study on the location of benzene in KL zeolite upon coadsorption of ammonia and methylamine, *Langmuir*, V 16, N° 3 pages 1132-1140, 2000
- [78] Bao-Lian Su, Adsorption behavior of benzene in NaBeta zeolite : An in-situ infrared study of molecular recognition, *Langmuir*, V 14, N° 26 pages 7410-7419, 1998
- [79] Bao-Lian Su, Toward a better understanding on the benzene location in sodium-exchanged beta zeolite : an in-situ infrared study of molecular recognition, 12th international zeolite conference, pages 167-174 materials research society 1999.
- [80] Bao-Lian Su, Toward a better understanding on the adsorption behaviour of aromatics in 12R window zeolites, *adsorption* 6 pages 61-71, Kluwer Academic Publishers. Manufactured in The Netherlands 2000.
- [81] D.R. Broning, *Méthodes Spectroscopiques*, Edition Masson et CIE; Paris; 1974.
- [82] Pierre. Jean.Cunat , *Aciers inoxydables, Critère de choix et structure*, Techniques de l'ingénieur ; Volume M4540.
- [83] Pierre. Jean.Cunat ; *Aciers inoxydables, Mise en œuvre*, Techniques de l'ingénieur; Volume M 4542.

ANNEXE

ANNEXE I.

L'AUTOCONSOMMATION

Tableau A.I.1 autoconsommation mensuelle dans la période (2004-2007)

Mois	A/C %	A/C %	A/C %	A/C %	AC %	AC%
	2004	2005	2006	2007	désign	garentie
Janv	12,49	11,7	14,17	11,4	11	14,8
fevr	11,91	11,2	15,84	13,69	11	14,8
Mars	13	11,32	15,09	13,26	11	14,8
Avril	12,29	13,84	14,6	11,34	11	14,8
Mai	13,78	11,66	17,76	13,04	11	14,8
Juin	13,26	14,37	13,85	12,28	11	14,8
Juillet	14,81	16,61	17,72		11	14,8
Août	27,85	17,88			11	14,8
Sept	11,07	15,04	18,51		11	14,8
Octo	11,29	18,46	11,76		11	14,8
Nov	11,45	17,7	12,29		11	14,8
décem	13,03	13,9	10,45		11	14,8

Tableau A.I.2 - l'autoconsommation et la production du GNL annuelle

(Réalisation fin septembre 2007)

Année	AC %	GNL 10 ⁶ m ³
1995	18,5	13,5738
1996	15,6	16,66101
1997	11,1	18,71022
1998	11,4	18,88711
1999	11	19,96334
2000	12,89	15,50099
2001	15,01	16,5541
2002	15,38	18,95635
2003	13,38	14,08293
2004	13,85	18,94002
2005	14,47	17,87991
2006	14,82	16,00632
2007	12,5	16,00632

Tableau A.I. 3. Quantité des gaz torchés mensuelle durant la période 2004-2007

Années/mois	2007	2006	2005	2004
Jan	25249,4828	53941,48707	19338,53994	18495,957
Fév	45483,77401	55125,63024	12375,0197	14365,85
Mars	46259,09399	75899,14925	18813,50549	13442,031
Avril	21114,24809	60517,99229	35286,04094	8055,329
Mai	34220,19289	95396,98798	20528,44149	43675,268
Juin	29648,12684	45960,99989	34365,14177	35658,90567
Jul		66778,71577	38524,75319	45905,27511
Août		32111	82087,2891	92794,57235
Sept		77239	52085,35987	9783,68375
Oct		23253,09012	84174,58151	9899,82889
Nov		33729,37704	49627,96337	11936,06376
Déc		11614,70238	39037,14855	33777,17518

ANNEXE II.

VERIFICATION DE LA POSSIBILITE DE REINJECTION

Dans le 2^{ème} cas, nous avons proposé de réinjecter le gaz torché à l'entrée du GN, il faut vérifier que la composition du GN est toujours dans l'intervalle du design.

La composition du mélange GN et gaz torchés après mélange est calculée par la loi suivante :

$$X = (X_1 Q_1 + X_2 Q_2) / (Q_1 + Q_2)$$

Où

X : composition molaire du mélange final ;

X₁ : composition molaire du GN ;

X₂ : composition molaire du gaz torché.

Conditions d'entrée du GN

Pression : P = 43 bars

Température : T = 40°C

Débit : Q_{1v} = 265000 Nm³/h ;

Q_{1m} = Q_{1v} · ρ = 50700240 kg/h

Avec ρ = 31.53kg/m³ et M = 18.84kg/mole

Conditions d'entrée du gaz torché

Pression : P' = 43 bars

Température : T' = 37.5°C

Débit : Q_{1m} = 302543.83 kg/h

Calcul de la température du mélange final :

$$T_m = (T_1 Q_{1m} + T_2 Q_{2m}) / (Q_1 + Q_2) = 39.98 \text{ °C}$$

La composition de notre mélange après mélange est incluse dans l'intervalle acceptable par le design. Quant à la température change très faiblement. On peut conclure que nous pouvons réinjecter le gaz torché à l'entrée du GN en cas de déclenchement d'un train de liquéfaction.

Tableau 1. Composition du GN, gaz torché (GT) et du final mélange (GM)

composants	GN% molaire	GT% molaire	GM% molaire	GN% molaire minimal (design)	GN% molaire maximal (design)
N ₂	5.435	22.850	5.326	3.330	6.000
He	0.180	-	0.178	0.110	0.210
CO ₂	0.195	-	0.193	0.180	0.300
CH ₄	83.570	61.730	83.440	82.800	87.380
C ₂ H ₆	7.499	8.100	7.500	6.770	7.900
C ₃ H ₈	2.000	3.650	1.970	1.480	2.150
iC ₄ H ₁₀	0.314	0.981	0.310	0.200	0.400
nC ₄ H ₁₀	0.532	2.340	0.500	0.300	0.500
iC ₅ H ₁₂	0.097	0.110	0.090	0.070	0.160
nC ₅ H ₁₂	0.120	0.550	0.120	0.070	0.170
nC ₆ H ₁₄	0.058	0.110	0.058	0	0.200

ANNEXE III.

Tableau 15: Résultats du calcul des chaleurs spécifiques des gaz

Composants	Cp (-70°C) (kJ / kg. K)	Cp (25°C) (kJ /kg. K)	Cp (-24°C) (kJ / kg. K)
N ₂	1,038	1,038	1,037
C ₁	2,085	2,240	4,142
C ₂	1,425	1,753	1,572
C ₃	1,291	1,675	1,468
i-C ₄	1,292	1,712	1,492
n-C ₄	1,292	1,712	1,492
i-C ₅	1,197	1,675	1,43
n-C ₅	1,197	1,675	1,43
C ₆	1,281	1,660	1,452

Tableau 16: Les valeurs critiques des composants (Annexe H)

Composant	Mi (g/mol)	Yi	Tci (°K)	Pci (atm)	Vci (cm ³ /gmol)	Zci
N ₂	28,013	0,44740	126,2	33,5	89,5	0,290
C ₁	16,043	0,30860	190,6	45,4	99	0,288
C ₂	30,070	0,16700	305,4	48,2	148	0,285
C ₃	44,097	0,05330	369,8	41,9	203	0,281
i-C ₄	58,124	0,00790	408,1	36,0	263	0,283
n-C ₄	58,124	0,01142	425,2	37,5	255	0,274
i-C ₅	72,151	0,00196	460,4	33,4	306	0,271
n-C ₅	72,151	0,00137	469,6	33,3	304	0,262
C ₆	86,178	0,00081	507,4	29,3	370	0,260

Application de la méthode de « Wassiljewa » :

Tableau 17: les viscosités des gaz (Annexe F)

Composant	T = -70°C $\mu \times 10^5$ (cp)	T = 25°C $\mu \times 10^5$ (cp)	T = -24°C $\mu \times 10^5$ (cp)
N ₂	1328,57	1760	1520
C ₁	783,33	1088,88	920
C ₂	671,43	920	800
C ₃	566,66	825	700
i-C ₄	522,22	766,66	628,57
n-C ₄	522,22	766,66	628,57
i-C ₅	511,11	733,33	600
n-C ₅	500	700	590
C ₆	490	671,43	550

Tableau 18: Les conductivités thermiques des gaz (Annexe G)

Composant	T = -70°C	T = 25°C	T = -24°C
	$\lambda \times 10^2$ (W/m.K)	$\lambda \times 10^2$ (W/m.K)	$\lambda \times 10^2$ (W/m.K)
N2	1,83	2,59	2,22
C1	2,17	3,42	2,75
C2	1,05	2,15	1,5
C3	0,76	1,8	1,2
i-C4	0,8	1,65	1,15
n-C4	0,8	1,55	1,1
i-C5	0,74	1,52	1,05
n-C5	0,74	1,52	1,05
C6	0,56	1,32	0,92

III-3- DIMENSIONNEMENT D'UN COMPRESSEUR CENTRIFUGE MULTI-ETAGE : 1^{er} cas : Marche normale des trains

Tableau 23 -Propriétés du gaz à traiter

	M	Y	Y.M	Pc	Y.Pc	Tc	Y.Tc	Cp	Y.Cp
N2	28,013	0,3176	8,897	3399	1079,52	126,1	40,05	29,05	9,46
C1	16,043	0,4828	7,745	4604	2222,81	190,55	91,99	34,38	17,03
C2	30,07	0,1289	3,876	4880	629,032	305,43	39,37	47,36	6,26
C3	44,097	0,0453	1,996	4249	192,48	369,82	16,76	64,91	3,01
iC4	58,124	0,0073	0,424	3648	26,63	408,13	2,89	86,72	0,63
nC4	58,124	0,015	0,872	3797	56,95	425,16	6,38	86,72	1,3
iC5	72,151	0,0014	0,101	3381	4,73	460,39	0,65	104,5	0,15
nC5	72,151	0,0012	0,086	3369	4,04	469,6	0,56	104,5	0,125
C6	86,178	0,0005	0,043	3012	1,506	507,4	0,25	126,1	0,063
Σ			24,04		4217,68		198,99		38,02

M : masse molaire (g/mol), Y : fraction molaire des constituants, Pc : pression critique (kPas) ;Tc : température critique (K);Cp : chaleur spécifique (kJ/kmol.K)

2^{ème} cas : Déclenchement d'un train.

Tableau 24 -Propriétés du gaz à traité

	M	Y	Y.M	Pc	Y.Pc	Tc	Y.Tc	Cp	Y.Cp
N2	28,013	0,2285	6,4009	3399	776,672	126,1	28,82	29,05	6,638
C1	16,043	0,6173	9,9034	4604	2842,05	190,55	117,63	34,43	21,254
C2	30,07	0,081	2,4356	4880	395,28	305,43	24,74	45,74	3,705
C3	44,097	0,0365	1,6095	4249	155,089	369,82	13,498	56,26	2,382
IC4	58,124	0,0098	0,5702	3648	35,787	408,13	4,003	87,99	0,863
NC4	58,124	0,0194	1,1328	3797	74,003	425,16	8,286	87,99	1,715
IC5	72,151	0,0011	0,0793	3381	3,7191	460,39	0,506	104,98	0,115
NC5	72,151	0,0055	0,3968	3369	18,529	469,6	2,582	104,98	0,577
C6	86,178	0,0011	0,0948	3012	3,313	507,4	0,558	126,85	0,139
Σ			22,624		4304,74		200,63		37,388

ANNEXE M

Tableau 1 : Les valeurs des Aij (coté tube)

A ₁₂ =0,97	A ₂₁ =0,99	A ₃₁ =0,71	A ₄₁ =0,55	A ₅₁ =0,47	A ₆₁ =0,47	A ₇₁ =0,42	A ₈₁ =0,41	A ₉₁ =0,37
A ₁₃ =0,15	A ₂₃ =1,46	A ₃₂ =0,67	A ₄₂ =0,5	A ₅₂ =0,41	A ₆₂ =0,41	A ₇₂ =0,36	A ₈₂ =0,35	A ₉₂ =0,32
A ₁₄ =2,04	A ₂₄ =1,91	A ₃₄ =1,32	A ₄₃ =0,76	A ₅₃ =0,63	A ₆₃ =0,63	A ₇₃ =0,56	A ₈₃ =0,55	A ₉₃ =0,52
A ₁₅ =2,47	A ₂₅ =2,26	A ₃₅ =1,57	A ₄₅ =1,19	A ₅₄ =0,83	A ₆₄ =0,83	A ₇₄ =0,74	A ₈₄ =0,73	A ₉₄ =0,65
A ₁₆ =2,47	A ₂₆ =2,26	A ₃₆ =1,57	A ₄₆ =1,19	A ₅₆ =1,00	A ₆₅ =1,00	A ₇₅ =0,89	A ₈₅ =0,88	A ₉₅ =0,79
A ₁₇ =2,78	A ₂₇ =2,51	A ₃₇ =1,75	A ₄₇ =1,34	A ₅₇ =1,12	A ₆₇ =1,12	A ₇₆ =0,89	A ₈₆ =0,88	A ₉₆ =0,79
A ₁₈ =2,82	A ₂₈ =2,55	A ₃₈ =1,77	A ₄₈ =1,35	A ₅₈ =1,14	A ₆₈ =1,14	A ₇₈ =1,01	A ₈₇ =0,99	A ₉₇ =0,89
A ₁₉ =3,11	A ₂₉ =2,78	A ₃₉ =1,94	A ₄₉ =1,48	A ₅₉ =1,25	A ₆₉ =1,25	A ₇₉ =1,11	A ₈₉ =0,92	A ₉₈ =1,08

Tableau 2 : Les valeurs des Aij (coté calandre)

A ₁₂ =0,95	A ₂₁ =1,03	A ₃₁ =0,72	A ₄₁ =0,57	A ₅₁ =0,48	A ₆₁ =0,48	A ₇₁ =0,43	A ₈₁ =0,42	A ₉₁ =0,38
A ₁₃ =1,48	A ₂₃ =1,47	A ₃₂ =0,66	A ₄₂ =0,51	A ₅₂ =0,42	A ₆₂ =0,42	A ₇₂ =0,37	A ₈₂ =0,36	A ₉₂ =0,32
A ₁₄ =1,92	A ₂₄ =1,86	A ₃₄ =1,27	A ₄₃ =0,78	A ₅₃ =0,65	A ₆₃ =0,65	A ₇₃ =0,56	A ₈₃ =0,55	A ₉₃ =0,50
A ₁₅ =2,31	A ₂₅ =2,19	A ₃₅ =1,51	A ₄₅ =1,19	A ₅₄ =0,84	A ₆₄ =0,84	A ₇₄ =0,74	A ₈₄ =0,72	A ₉₄ =0,64
A ₁₆ =2,31	A ₂₆ =2,19	A ₃₆ =1,51	A ₄₆ =1,19	A ₅₆ =1,00	A ₆₅ =1,00	A ₇₅ =0,88	A ₈₅ =0,85	A ₉₅ =0,77
A ₁₇ =2,63	A ₂₇ =2,46	A ₃₇ =1,70	A ₄₇ =1,35	A ₅₇ =1,14	A ₆₇ =1,14	A ₇₆ =0,88	A ₈₆ =0,85	A ₉₆ =0,77
A ₁₈ =2,72	A ₂₈ =2,54	A ₃₈ =1,75	A ₄₈ =1,38	A ₅₈ =1,16	A ₆₈ =1,16	A ₇₈ =1,02	A ₈₇ =0,97	A ₉₇ =0,87
A ₁₉ =3,04	A ₂₉ =2,80	A ₃₉ =1,94	A ₄₉ =1,53	A ₅₉ =1,30	A ₆₉ =1,30	A ₇₉ =1,14	A ₈₉ =1,11	A ₉₈ =0,89

**RESULTATS OBTENUS PAR LE LOGICIEL « KEMCHER »
« CAS 1 »**

STREAM SUMMARY

Stream Number		1	2	3	4	5	6	7
Stream Name		Strm 1	Strm 2	Strm 3	Strm 4	Strm 5	Strm 6	Strm 7
Thermo Method Option		GLOBAL	GLOBAL	GLOBAL	GLOBAL	GLOBAL	GLOBAL	GLOBAL
Vapor Fraction		0,99691	1	1	1	1	1	1
Temperature	C	-70	-37,783	25	-22	-31,325	-31,325	296
Pressure	kg/cm2	2,07	2,07	2,07	1,9681	1,9681	2,0395	43,848
Enthalpy	maj/hr kcal/kgmo/	-23877	-12896	5632,2	-5348,6	-18245	-18274	197860
Vapor Cp	C kcal/kgmo/	8,312	8,5368	8,811	8,4302	8,4904	8,4933	12,693
Vapor Cv	C kcal/kgmo/	6,2137	6,4704	6,7826	6,3839	6,4352	6,4356	10,529
Liquid Cp	C	25,501						
Vapor Density	kg/m3	2,2407	1,9364	1,7064	1,9312	1,8805	1,9492	17,509
Liquid Density	kg/m3	671,58						
Liquid Specific Gravity	60F@STP	0,57005						
Vapor Viscosity	cP	0,0081141	0,0092893	0,01241	0,010642	0,0098243	0,009826	0,020111
Liquid Viscosity	cP	0,37713						
Vapor Thermal Conductivity	kcal/m/hr/ C	0,018951	0,02201	0,027151	0,022561	0,022238	0,022249	0,063073
Liquid Thermal Conductivity	kcal/m/hr/ C	0,12513						
Vapor Flowrate	m3v(NTP)/ hr m3l(NTP)/ hr	202730	203350	145370	145370	348720	348720	348720
Liquid Flowrate		2,6744						
Free Water Flowrate								
Total Molecular Weight		18,496	18,496	20,768	20,768	19,443	19,443	19,443
Total Flowrate	kgmol/hr	9074	9074	6486,5	6486,5	15560	15560	15560
Total Flowrate	kg/hr	167830	167830	134710	134710	302540	302540	302540
Note: All Liquid Phase calculations exclude Free Water								
Total Flowrate By Component:								
NITROGEN	kgmol/hr	603,95	603,95	1591,6	1591,6	2195,6	2195,6	2195,6
METHANE	kgmol/hr	7794,9	7794,9	4324,2	4324,2	12119	12119	12119
ETHANE	kgmol/hr	425,58	425,58	380,8	380,8	806,39	806,39	806,39
PROPANE	kgmol/hr	106,77	106,77	132,83	132,83	239,6	239,6	239,6
I-BUTANE	kgmol/hr	32,344	32,344	20,21	20,21	52,555	52,555	52,555
N-BUTANE	kgmol/hr	107,52	107,52	28,67	28,67	136,19	136,19	136,19
I-PENTANE	kgmol/hr	1,1632	1,1632	3,2488	3,2488	4,412	4,412	4,412
N-PENTANE	kgmol/hr	0,97711	0,97711	3,4355	3,4355	4,4126	4,4126	4,4126
N-HEXANE	kgmol/hr	0,84534	0,84534	1,4069	1,4069	2,2522	2,2522	2,2522
Total	kgmol/hr	9074	9074	6486,5	6486,5	15560	15560	15560
Total Stream Composition:								
		6,6558298	6,6558298	24,537115	24,537115	14,110539	14,110539	14,110539
NITROGEN	%	44	44	55	55	85	85	85
		85,903680	85,903680	66,664611	66,664611	77,885604	77,885604	77,885604
METHANE	%	85	85	12	12	11	11	11
		4,6901035	4,6901035	5,8706544	5,8706544	5,1824550	5,1824550	5,1824550
ETHANE	%	93	93	36	36	13	13	13
		1,1766585	1,1766585	2,0477915	2,0477915	1,5398457	1,5398457	1,5398457
PROPANE	%	85	85	67	67	58	58	58
		0,3564469	0,3564469	0,3115701	0,3115701	0,3377570	0,3377570	0,3377570
I-BUTANE	%	91	91	84	84	69	69	69

N-BUTANE	%	1,1849239	1,1849239	0,4419949	0,4419949	0,8752570	0,8752570	0,8752570
		59	59	13	13	69	69	69
I-PENTANE	%	0,0128190	0,0128190	0,0500855	0,0500855	0,0283547	0,0283547	0,0283547
		43	43	62	62	56	56	56
N-PENTANE	%	0,0107682	0,0107682	0,0529638	0,0529638	0,0283586	0,0283586	0,0283586
		39	39	48	48	12	12	12
N-HEXANE	%	0,0093160	0,0093160	0,0216896	0,0216896	0,0144742	0,0144742	0,0144742
		68	68	63	63	93	93	93
Total	%	100	100	100	100	100	100	100

HEAT EXCHANGERS / CONDENSERS

Equipment Number		1
Equipment Name		X-1
Overall Heat Trans. Coef.	kcal/hr/m2/C	244,1
Area Per Shell	m2	195,1
Number Of Shells		1
Shell Passes		1
Tube Passes		1
Cooling Water		
Delta Pressure Shellside	kg/cm2	0,102
Delta Pressure Tubeside		
Calculated Duty Shellside	maj/hr	-10981
Specified Duty Shellside		
Refrigerant Number		
Refrigerant Pressure		
Refrigerant Temperature		
Mean Temperature Diff.	C	55,06
Utility Temperature In		
Utility Temperature Out		
Temperature Out Spec.	C	-22
Temperature Approach Spec.		
Delta Temperature Spec.		
Calculated Area		
Estimated Area		

Details for Streams 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11

Stream 1 (Strm 1)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total kgmol/hr	Liquid kgmol/hr	Vapor kgmol/hr	Total kg/hr	Total mol pct	Kvalue
NITROGEN	531,978	0	531,978	14902,5	31,741	
METHANE	808,688	0	808,688	12973,8	48,251	
ETHANE	215,907	0	215,907	6491,89	12,882	
PROPANE	76,8823	0	76,8823	3390,05	4,5872	
I-BUTANE	12,2275	0	12,2275	710,66	0,72956	
N-BUTANE	25,1249	0	25,1249	1460,26	1,4991	
I-PENTANE	2,34499	0	2,34499	169,182	0,13992	
N-PENTANE	2,00999	0	2,00999	145,013	0,11993	
N-HEXANE	0,837497	0	0,837497	72,1688	0,04997	
Total	1676	0	1676	40315,5	100	
Total (kg/hr)	40315,5	0	40315,5			

Properties			
Temperature	C	-24	
Pressure	bar	2,02	
Enthalpy	kcal/hr	-385646	
Vapor Fraction		1	
		Total	Vapor
Flowrate	kgmol/hr	1676	1676,0001
Molecular Weight		24,0546	24,0546
Enthalpy	kcal/kgmol	-230,099	-230,0989
Entropy	kcal/kgmo/K	0,229592	0,229592
Cp	kcal/kgmo/C		8,9584
Cv	kcal/kgmo/C		6,8946
Cp/Cv			1,2993
Density	kg/m3		2,3678
Z-Factor			0,990747
Flowrate (T-P)	m3/hr		17025,9668
Flowrate (NTP)	m3/hr		37560,3164
Viscosity	cP		0,010682
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,020282
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-74	
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	42	

Stream 3 (Strm 3)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total	Liquid	Vapor	Total	Total	Kvalue
	kgmol/hr	kgmol/hr	kgmol/hr	kg/hr	mol pct	
NITROGEN	531,978	0	531,978	14902,5	31,741	
METHANE	808,688	0	808,688	12973,8	48,251	
ETHANE	215,907	0	215,907	6491,89	12,882	
PROPANE	76,8823	0	76,8823	3390,05	4,5872	
I-BUTANE	12,2275	0	12,2275	710,66	0,72956	
N-BUTANE	25,1249	0	25,1249	1460,26	1,4991	
I-PENTANE	2,34499	0	2,34499	169,182	0,13992	
N-PENTANE	2,00999	0	2,00999	145,013	0,11993	
N-HEXANE	0,837497	0	0,837497	72,1688	0,04997	
Total	1676	0	1676	40315,5	100	
Total (kg/hr)	40315,5	0	40315,5			
Properties						
Temperature	C	-24				
Pressure	bar	2				
Enthalpy	kcal/hr	-385409				
Vapor Fraction		1				
		Total	Vapor			
Flowrate	kgmol/hr	1676	1676,0001			
Molecular Weight		24,0546	24,0546			
Enthalpy	kcal/kgmol	-229,958	-229,9578			
Entropy	kcal/kgmo/K	0,249731	0,249731			
Cp	kcal/kgmo/C		8,9575			
Cv	kcal/kgmo/C		6,8946			
Cp/Cv			1,2992			

Density	kg/m3	2,3442
Z-Factor		0,990842
Flowrate (T-P)	m3/hr	17197,877
Flowrate (NTP)	m3/hr	37560,3164
Viscosity	cP	0,010682
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C	0,020279
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-74
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	42

Stream 4 (Strm 4)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total kgmol/hr	Liquid kgmol/hr	Vapor kgmol/hr	Total kg/hr	Total mol pct	Kvalue
NITROGEN	531,978	0	531,978	14902,5	31,741	
METHANE	808,688	0	808,688	12973,8	48,251	
ETHANE	215,907	0	215,907	6491,89	12,882	
PROPANE	76,8823	0	76,8823	3390,05	4,5872	
I-BUTANE	12,2275	0	12,2275	710,66	0,72956	
N-BUTANE	25,1249	0	25,1249	1460,26	1,4991	
I-PENTANE	2,34499	0	2,34499	169,182	0,13992	
N-PENTANE	2,00999	0	2,00999	145,013	0,11993	
N-HEXANE	0,837497	0	0,837497	72,1688	0,04997	
Total	1676	0	1676	40315,5	100	
Total (kg/hr)	40315,5	0	40315,5			
Properties						
Temperature	C	30				
Pressure	bar	70				
Enthalpy	kcal/hr	-357518				
Vapor Fraction		1				
		Total	Vapor			
Flowrate	kgmol/hr	1676	1676,0001			
Molecular Weight		24,0546	24,0546			
Enthalpy	kcal/kgmol	-213,316	-213,3163			
Entropy	kcal/kgmo/K	-6,2789	-6,2789			
Cp	kcal/kgmo/C		12,2625			
Cv	kcal/kgmo/C		7,6481			
Cp/Cv			1,6033			
Density	kg/m3		83,708			
Z-Factor			0,827133			
Flowrate (T-P)	m3/hr		481,6084			
Flowrate (NTP)	m3/hr		37560,3164			
Viscosity	cP		0,014828			
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,030759			
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-74				
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	42				

Stream 5 (Strm 5)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total kgmol/hr	Liquid mol fr	Vapor kgmol/hr	Total kg/hr	Total mol pct	Kvalue
NITROGEN	531,978	0,299844	531,978	14902,5	31,741	1,0586

METHANE	808,688	0,472628	808,688	12973,8	48,251	1,0209
ETHANE	215,907	0,137317	215,907	6491,89	12,882	0,93814
PROPANE	76,8823	0,052798	76,8823	3390,05	4,5872	0,86883
I-BUTANE	12,2275	0,009004	12,2275	710,66	0,72956	0,81029
N-BUTANE	25,1249	0,018661	25,1249	1460,26	1,4991	0,80334
I-PENTANE	2,34499	0,001879	2,34499	169,182	0,13992	0,74469
N-PENTANE	2,00999	0,001616	2,00999	145,013	0,11993	0,74233
N-HEXANE	0,837497	0,000731	0,837497	72,1688	0,04997	0,68317
Total	1676	1	1676	40315,5	100	
Total (kg/hr)	40315,5	0	40315,5			
Properties						
Temperature	C	25				
Pressure	bar	70				
Enthalpy	kcal/hr	-242857				
Vapor Fraction		1				
		Total	Vapor	Liquid		
Flowrate	kgmol/hr	1676	1676,0001	0		
Molecular Weight		24,0546	24,0546	24,4972		
Enthalpy	kcal/kgmol	-144,902	-144,9024	-172,0404		
Entropy	kcal/kgmo/K	-6,0472	-6,0472			
Cp	kcal/kgmo/C		12,1112			
Cv	kcal/kgmo/C		7,7018			
Cp/Cv			1,5725			
Density	kg/m3		80,9348			
Z-Factor			0,839363			
Flowrate (T-P)	m3/hr		498,111			
Flowrate (NTP)	m3/hr		37560,3164			
Viscosity	cP		0,014948			
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,031078			
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-74				
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	42				

Stream 6 (Strm 6)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total	Liquid	Vapor	Total	Total	Kvalue
	kgmol/hr	kgmol/hr	kgmol/hr	kg/hr	mol pct	
NITROGEN	531,978	0	531,978	14902,5	31,741	
METHANE	808,688	0	808,688	12973,8	48,251	
ETHANE	215,907	0	215,907	6491,89	12,882	
PROPANE	76,8823	0	76,8823	3390,05	4,5872	
I-BUTANE	12,2275	0	12,2275	710,66	0,72956	
N-BUTANE	25,1249	0	25,1249	1460,26	1,4991	
I-PENTANE	2,34499	0	2,34499	169,182	0,13992	
N-PENTANE	2,00999	0	2,00999	145,013	0,11993	
N-HEXANE	0,837497	0	0,837497	72,1688	0,04997	
Total	1676	0	1676	40315,5	100	
Total (kg/hr)	40315,5	0	40315,5			
Properties						
Temperature	C	0				
Pressure	bar	50				
Enthalpy	kcal/hr	-242854				
Vapor Fraction		1				
		Total	Vapor			

Flowrate	kgmol/hr	1676	1676,0001
Molecular Weight		24,0546	24,0546
Enthalpy	kcal/kgmol	-144,901	-144,901
Entropy	kcal/kgmo/K	-5,4791	-5,4791
Cp	kcal/kgmo/C		11,3283
Cv	kcal/kgmo/C		7,5213
Cp/Cv			1,5062
Density	kg/m3		58,1143
Z-Factor			0,862417
Flowrate (T-P)	m3/hr		693,7111
Flowrate (NTP)	m3/hr		37560,3164
Viscosity	cP		0,013768
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,028451
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-74	
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	42	

Stream 7 (Strm 7)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total	Liquid	Vapor	Total	Total	Kvalue
	kgmol/hr	kgmol/hr	kgmol/hr	kg/hr	mol pct	
NITROGEN	531,978	9,66954	522,309	14902,5	31,741	7,3383
METHANE	808,688	47,2117	761,476	12973,8	48,251	2,1912
ETHANE	215,907	61,3975	154,509	6491,89	12,882	0,34189
PROPANE	76,8823	46,2292	30,6531	3390,05	4,5872	0,090081
I-BUTANE	12,2275	9,81385	2,41361	710,66	0,72956	0,033412
N-BUTANE	25,1249	21,2124	3,91256	1460,26	1,4991	0,025058
I-PENTANE	2,34499	2,1996	0,145396	169,182	0,13992	0,00898
N-PENTANE	2,00999	1,89953	0,110467	145,013	0,11993	0,007901
N-HEXANE	0,837497	0,826629	0,010869	72,1688	0,04997	0,001786
Total	1676	200,46	1475,54	40315,5	100	
Total (kg/hr)	40315,5	7083,03	33232,5			
Properties						
Temperature	C	-35				
Pressure	bar	50				
		-				
Enthalpy	kcal/hr	1668120				
Vapor Fraction		0,88039				
		Total	Vapor	Liquid		
Flowrate	kgmol/hr	1676	1475,5403	200,4599		
Molecular Weight		24,0546	22,5222	35,3339		
				-		
Enthalpy	kcal/kgmol	-995,301	-626,1503	3712,5388		
Entropy	kcal/kgmo/K	-8,7466	-7,7782	-15,8751		
Cp	kcal/kgmo/C		11,3924	21,2798		
Cv	kcal/kgmo/C		6,4813	13,4159		
Cp/Cv			1,7577	1,5862		
Density	kg/m3		71,7353	541,2289		
Z-Factor			0,792907	0,164875		
Flowrate (T-P)	m3/hr		463,2542			
Flowrate (T-P)	m3/hr			13,0866		
Flowrate (NTP)	m3/hr		33067,8711			
Flowrate (NTP)	m3/hr			14,9352		
Viscosity	cP		0,012405	0,115609		

Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,026048	0,102252
Surface Tension	dyne/cm			6,0001
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-74		
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	42		

Stream 8 (Strm 8)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total	Liquid	Vapor	Total	Total	Kvalue
	kgmol/hr	kgmol/hr	kgmol/hr	kg/hr	mol pct	
NITROGEN	531,978	29,0344	502,944	14902,5	31,741	5,9525
METHANE	808,688	147,821	660,867	12973,8	48,251	1,5363
ETHANE	215,907	141,373	74,5341	6491,89	12,882	0,18117
PROPANE	76,8823	68,9801	7,90218	3390,05	4,5872	0,039365
I-BUTANE	12,2275	11,7895	0,437938	710,66	0,72956	0,012765
N-BUTANE	25,1249	24,4755	0,649415	1460,26	1,4991	0,009118
I-PENTANE	2,34499	2,3268	0,018192	169,182	0,13992	0,002687
N-PENTANE	2,00999	1,99645	0,013539	145,013	0,11993	0,00233
N-HEXANE	0,837497	0,836435	0,001062	72,1688	0,04997	0,000436
Total	1676	428,633	1247,37	40315,5	100	
Total (kg/hr)	40315,5	12968,9	27346,6			
Properties						
Temperature	C	-63				
Pressure	bar	50				
Enthalpy	kcal/hr	2614060				
Vapor Fraction		0,74425				
Flowrate	kgmol/hr	Total	Vapor	Liquid		
Molecular Weight		1676	1247,3676	428,6325		
Enthalpy	kcal/kgmol	-1559,7	-858,7729	3599,4792		
Entropy	kcal/kgmo/K	-11,2694	-9,2105	-17,261		
Cp	kcal/kgmo/C		12,0914	18,5497		
Cv	kcal/kgmo/C		6,0475	11,1567		
Cp/Cv			1,9994	1,6626		
Density	kg/m3		84,6704	535,8684		
Z-Factor			0,741039	0,161594		
Flowrate (T-P)	m3/hr		322,9685			
Flowrate (T-P)	m3/hr			24,2011		
Flowrate (NTP)	m3/hr		27954,3672			
Flowrate (NTP)	m3/hr			29,4449		
Viscosity	cP		0,011864	0,110899		
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,025147	0,109455		
Surface Tension	dyne/cm			6,6529		
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-74				
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	42				

Stream 9 (Strm 9)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total	Liquid	Vapor	Total	Total	Kvalue
	kgmol/hr	kgmol/hr	kgmol/hr	kg/hr	mol pct	
NITROGEN	531,978	11,9446	520,034	14902,5	31,741	12,344

METHANE	808,688	94,9183	713,769	12973,8	48,251	2,1322
ETHANE	215,907	148,702	67,2048	6491,89	12,882	0,12814
PROPANE	76,8823	72,513	4,36924	3390,05	4,5872	0,017084
I-BUTANE	12,2275	12,0638	0,163694	710,66	0,72956	0,003847
N-BUTANE	25,1249	24,9068	0,218119	1460,26	1,4991	0,002483
I-PENTANE	2,34499	2,34086	0,004133	169,182	0,13992	0,000501
N-PENTANE	2,00999	2,00711	0,002882	145,013	0,11993	0,000407
N-HEXANE	0,837497	0,837367	0,00013	72,1688	0,04997	0,000044
Total	1676	370,234	1305,77	40315,5	100	
Total (kg/hr)	40315,5	12060,5	28255			
Properties						
Temperature	C	-100				
Pressure	bar	25				
Enthalpy	kcal/hr	2614060				
Vapor Fraction		0,7791				
		Total	Vapor	Liquid		
Flowrate	kgmol/hr	1676	1305,7661	370,2339		
Molecular Weight		24,0546	21,6386	32,5754		
Enthalpy	kcal/kgmol	-1559,7	-786,5332	-4286,562		
Entropy	kcal/kgmo/K	-10,3958	-7,8547	-19,3579		
Cp	kcal/kgmo/C		9,5195	18,1529		
Cv	kcal/kgmo/C		5,81	11,9058		
Cp/Cv			1,6385	1,5247		
Density	kg/m3		39,3369	582,1685		
Z-Factor			0,842502	0,0857		
Flowrate (T-P)	m3/hr		718,2639			
Flowrate (T-P)	m3/hr			20,716		
Flowrate (NTP)	m3/hr		29263,1191			
Flowrate (NTP)	m3/hr			26,9453		
Viscosity	cP		0,009969	0,160404		
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,020791	0,127616		
Surface Tension	dyne/cm			11,6689		
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-74				
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	42				

Stream 10 (Strm 10)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total	Liquid	Vapor	Total	Total	Kvalue
	kgmol/hr	mol fr	kgmol/hr	kg/hr	mol pct	
NITROGEN	521,908	0,026882	521,908	14620,4	40,104	14,918
METHANE	717,251	0,244088	717,251	11506,8	55,114	2,258
ETHANE	58,8669	0,419214	58,8669	1770,01	4,5234	0,1079
PROPANE	3,12827	0,196884	3,12827	137,938	0,24038	0,012209
I-BUTANE	0,102723	0,032367	0,102723	5,97027	0,007893	0,002439
N-BUTANE	0,131792	0,066718	0,131792	7,65975	0,010127	0,001518
I-PENTANE	0,002183	0,006254	0,002183	0,157481	0,000168	0,000268
N-PENTANE	0,001488	0,005362	0,001488	0,107364	0,000114	0,000213
N-HEXANE	0,000056	0,002236	0,000056	0,004842	0,000004	0,000019
Total	1301,39	1	1301,39	28049,1	100	
Total (kg/hr)	28049,1	0	28049,1			
Properties						
Temperature	C	-105				

Pressure	bar	20		
Enthalpy	kcal/hr	1043420		
Vapor Fraction		1		
		Total	Vapor	Liquid
Flowrate	kgmol/hr	1301,393	1301,3925	0
Molecular Weight		21,5532	21,5532	32,7446
				-
Enthalpy	kcal/kgmol	-801,773	-801,7723	4453,1309
Entropy	kcal/kgmo/K	-7,6035	-7,6035	
Cp	kcal/kgmo/C		9,1107	
Cv	kcal/kgmo/C		5,7386	
Cp/Cv			1,5876	
Density	kg/m3		31,673	
Z-Factor			0,863154	
Flowrate (T-P)	m3/hr		885,5619	
Flowrate (NTP)	m3/hr		29165,1016	
Viscosity	cP		0,009518	
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,01972	
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-103		
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	42		

Stream 11 (Strm 11)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total	Liquid	Vapor	Total	Total	Kvalue
	kgmol/hr	kgmol/hr	mol fr	kg/hr	mol pct	
NITROGEN	10,0703	10,0703	0,401037	282,104	2,6882	14,918
METHANE	91,4368	91,4368	0,551139	1466,92	24,409	2,258
ETHANE	157,04	157,04	0,045234	4721,88	41,921	0,1079
PROPANE	73,754	73,754	0,002404	3252,11	19,688	0,012209
I-BUTANE	12,1247	12,1247	0,000079	704,69	3,2366	0,002439
N-BUTANE	24,9931	24,9931	0,000101	1452,6	6,6718	0,001518
I-PENTANE	2,34281	2,34281	0,000002	169,024	0,6254	0,000268
N-PENTANE	2,00851	2,00851	0,000001	144,906	0,53616	0,000213
N-HEXANE	0,837441	0,837441	4,32E-08	72,164	0,22355	0,000019
Total	374,608	374,608	1	12266,4	100	
Total (kg/hr)	12266,4	12266,4	0			
Properties						
Temperature	C	-105				
Pressure	bar	20				
Enthalpy	kcal/hr	1668160				
Vapor Fraction		0				
		Total	Vapor	Liquid		
Flowrate	kgmol/hr	374,6077	0	374,6077		
Molecular Weight		32,7446	21,5532	32,7446		
				-		
Enthalpy	kcal/kgmol	-4453,1	-801,7681	4453,1118		
Entropy	kcal/kgmo/K	-20,0964		-20,0964		
Cp	kcal/kgmo/C			17,8519		
Cv	kcal/kgmo/C			11,9072		
Cp/Cv				1,4993		
Density	kg/m3			593,2001		
Z-Factor				0,070017		

Flowrate (T-P)	m3/hr		20,6778
Flowrate (NTP)	m3/hr		27,4412
Viscosity	cP		0,178091
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,133923
Surface Tension	dyne/cm		13,1218
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	26	
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	45	

FLASH SEPARATORS

Equipment Number		1	9
Equipment Name		F-1	F-9
Type		ISOTHERMAL	ISENTROPIC
Duty	kcal/hr	236,55	-97527
Temp. Out Specification			
Pressure Out Specification	bar	2	20
Liquid Specification			
Energy Added Specification			

VALVES

Equipment Number		6	8
Equipment Name		V-6	V-8

HEAT EXCHANGERS / CONDENSERS

Equipment Number		3	5	7
Equipment Name		X-3	X-5	X-7
Overall Heat Trans. Coef.	kcal/hr/m2/C	244,1	244,1	244,1
Area Per Shell	m2	9,29	9,29	9,29
Number Of Shells		1	1	1
Shell Passes		1	1	1
Tube Passes		1	1	1
Cooling Water				
Delta Pressure Shellside	bar	0	0	0
Delta Pressure Tubeside				
Calculated Duty Shellside	kcal/hr	114660	-1425300	-945930
Specified Duty Shellside				
Refrigerant Number				
Refrigerant Pressure				
Refrigerant Temperature				
Mean Temperature Diff.				
Utility Temperature In	C	32,222	32,222	32,222
Utility Temperature Out	C	40,556	40,556	40,556
Temperature Out Spec.	C	25	-35	-63
Temperature Approach Spec.				
Delta Temperature Spec.				
Calculated Area				
Estimated Area				

PUMPS / COMPRESSORS / EXPANDERS

Equipment Number		2
Equipment Name		C-2
Driver Type		ELECTRIC
Calculation Type		POLYTROP
Stages		5
Work Capacity	hpmetric	1014000
Calculated Outlet Pressure	bar	70

Specified Outlet Pressure	bar	69,999
Specified Poly Coefficient		
Calculated Poly Coefficient		0,5384
Polytropic Head	kgf-m/kgm	32017
Interstage Temperature Out		
Efficiency (of calc type)		0,72
Water Flow	m3l(NTP)/h	501,5
Fuel Flow		
Electrical Usage	kw	4879
Real Work	hpmetr	-6641
Isentropic Head	kgf-m/kgm	1218241520
Isentropic Efficiency		

MATERIAL BALANCE

Component Name	Feed(s) kgmol/hr	Product(s) kgmol/hr	Difference kgmol/hr	Relative Error
NITROGEN	532	532	0	0
METHANE	808,7	808,7	0	0
ETHANE	215,9	215,9	0	0
PROPANE	76,88	76,88	0	0
I-BUTANE	12,23	12,23	0	0
N-BUTANE	25,12	25,12	0	0
I-PENTANE	2,345	2,345	0	0
N-PENTANE	2,01	2,01	0	0
N-HEXANE	0,8375	0,8375	0	0
Total	1676	1676	0,00012207	7,2834E-08

RESULTATS OBTENUS PAR LE LOGICIEL « KEMCHER » « CAS 2 »

STREAM SUMMARY

Stream Number		1	2	4
Stream Name		Strm 1	Strm 2	Strm 4
Thermo Method Option		GLOBAL	GLOBAL	GLOBAL
Vapor Fraction		1	1	1
Temperature	C	-22	-22	31,834
Pressure	bar	2,02	2	43
Enthalpy	kcal/hr	-2875400	-2873500	983960
Vapor Cp	kcal/kgmo/C	9,0081	9,0072	10,936
Vapor Cv	kcal/kgmo/C	6,9457	6,9456	7,6935
Liquid Cp	kcal/kgmo/C			
Vapor Density	kg/m3	2,1875	2,1656	42,265
Liquid Density	kg/m3			
Liquid Specific Gravity	60F@STP			
Vapor Viscosity	cP	0,010405	0,010404	0,01352
Liquid Viscosity	cP			
Vapor Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C	0,021389	0,021386	0,030402
Liquid Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C			
Vapor Flowrate	m3v(NTP)/hr	302650	302650	302650
Liquid Flowrate	m3l(NTP)/hr			
Free Water Flowrate				

Total Molecular Weight		22,403	22,403	22,403
Total Flowrate	kgmol/hr	13505	13505	13505
Total Flowrate	kg/hr	302540	302540	302540

Note: All Liquid Phase calculations exclude Free Water

Total Flowrate By Component:

NITROGEN	kgmol/hr	2997	2997	2997
METHANE	kgmol/hr	8442,9	8442,9	8442,9
ETHANE	kgmol/hr	1088,7	1088,7	1088,7
PROPANE	kgmol/hr	486,47	486,47	486,47
I-BUTANE	kgmol/hr	132,74	132,74	132,74
N-BUTANE	kgmol/hr	324,3	324,3	324,3
I-PENTANE	kgmol/hr	15,097	15,097	15,097
N-PENTANE	kgmol/hr	15,516	15,516	15,516
N-HEXANE	kgmol/hr	2,1066	2,1066	2,1066
Total	kgmol/hr	13505	13505	13505

Total Stream Composition:

NITROGEN	%	22,19178082	22,19178082	22,19178082
METHANE	%	62,51684561	62,51684561	62,51684561
ETHANE	%	8,061458719	8,061458719	8,061458719
PROPANE	%	3,602147353	3,602147353	3,602147353
I-BUTANE	%	0,982895224	0,982895224	0,982895224
N-BUTANE	%	2,40133284	2,40133284	2,40133284
I-PENTANE	%	0,111788227	0,111788227	0,111788227
N-PENTANE	%	0,114890781	0,114890781	0,114890781
N-HEXANE	%	0,015598667	0,015598667	0,015598667
Total	%	100	100	100

Details for Streams 1, 2, 4

Stream 1 (Strm 1)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total kgmol/hr	Liquid kgmol/hr	Vapor kgmol/hr	Total kg/hr	Total mol pct	Kvalue
NITROGEN	2996,99	0	2996,99	83955,9	22,192	
METHANE	8442,87	0	8442,87	135449	62,518	
ETHANE	1088,71	0	1088,71	32735,2	8,0616	
PROPANE	486,469	0	486,469	21450,4	3,6022	
I-BUTANE	132,74	0	132,74	7714,87	0,98291	
N-BUTANE	324,303	0	324,303	18848,5	2,4014	
I-PENTANE	15,0966	0	15,0966	1089,16	0,11179	
N-PENTANE	15,5159	0	15,5159	1119,41	0,11489	
N-HEXANE	2,10656	0	2,10656	181,526	0,015599	
Total	13504,8	0	13504,8	302544	100	
Total (kg/hr)	302544	0	302544			
Properties						
Temperature	C	-22				
Pressure	bar	2,02				
Enthalpy	kcal/hr	-2875360				
Vapor Fraction		1				
		Total	Vapor			
Flowrate	kgmol/hr	13504,8037	13504,8037			

Molecular Weight		22,4027	22,4027
Enthalpy	kcal/kgmol	-212,9136	-212,9136
Entropy	kcal/kgmo/K	0,02268	0,02268
Cp	kcal/kgmo/C		9,0081
Cv	kcal/kgmo/C		6,9457
Cp/Cv			1,2969
Density	kg/m3		2,1875
Z-Factor			0,990831
Flowrate (T-P)	m3/hr		138300
Flowrate (NTP)	m3/hr		302700
Viscosity	cP		0,010405
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,021389
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-73	
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	43	

Stream 2 (Strm 2)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total	Liquid	Vapor	Total	Total	Kvalue
	kgmol/hr	kgmol/hr	kgmol/hr	kg/hr	mol pct	
NITROGEN	2996,99	0	2996,99	83955,9	22,192	
METHANE	8442,87	0	8442,87	135449	62,518	
ETHANE	1088,71	0	1088,71	32735,2	8,0616	
PROPANE	486,469	0	486,469	21450,4	3,6022	
I-BUTANE	132,74	0	132,74	7714,87	0,98291	
N-BUTANE	324,303	0	324,303	18848,5	2,4014	
I-PENTANE	15,0966	0	15,0966	1089,16	0,11179	
N-PENTANE	15,5159	0	15,5159	1119,41	0,11489	
N-HEXANE	2,10656	0	2,10656	181,526	0,015599	
Total	13504,8	0	13504,8	302544	100	
Total (kg/hr)	302544	0	302544			
Properties						
Temperature	C	-22				
Pressure	bar	2				
Enthalpy	kcal/hr	-2873460				
Vapor Fraction		1				
		Total	Vapor			
Flowrate	kgmol/hr	13504,8037	13504,8037			
Molecular Weight		22,4027	22,4027			
Enthalpy	kcal/kgmol	-212,7735	-212,7735			
Entropy	kcal/kgmo/K	0,042813	0,042813			
Cp	kcal/kgmo/C		9,0072			
Cv	kcal/kgmo/C		6,9456			
Cp/Cv			1,2968			
Density	kg/m3		2,1656			
Z-Factor			0,990925			
Flowrate (T-P)	m3/hr		139700			
Flowrate (NTP)	m3/hr		302700			
Viscosity	cP		0,010404			
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,021386			
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-73				
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	43				

Stream 4 (Strm 4)

Thermodynamic Methods	K-Value:	P.R.	Enthalpy:	P.R.	Density:	P.R.
Flowrates						
Component Name	Total	Liquid	Vapor	Total	Total	Kvalue
	kgmol/hr	mol fr	kgmol/hr	kg/hr	mol pct	
NITROGEN	2996,99	0,212727	2996,99	83955,9	22,192	1,0432
METHANE	8442,87	0,61317	8442,87	135449	62,518	1,0196
ETHANE	1088,71	0,084482	1088,71	32735,2	8,0616	0,95424
PROPANE	486,469	0,040287	486,469	21450,4	3,6022	0,89413
I-BUTANE	132,74	0,011694	132,74	7714,87	0,98291	0,84051
N-BUTANE	324,303	0,028714	324,303	18848,5	2,4014	0,83631
I-PENTANE	15,0966	0,001429	15,0966	1089,16	0,11179	0,78216
N-PENTANE	15,5159	0,001472	15,5159	1119,41	0,11489	0,78046
N-HEXANE	2,10656	0,000215	2,10656	181,526	0,015599	0,72638
Total	13504,8	1	13504,8	302544	100	
Total (kg/hr)	302544	0	302544			
Properties						
Temperature	C	31,834				
Pressure	bar	43				
Enthalpy	kcal/hr	983958				
Vapor Fraction		1				
		Total	Vapor	Liquid		
Flowrate	kgmol/hr	13504,8037	13504,8037	0		
Molecular Weight		22,4027	22,4027	22,8218		
Enthalpy	kcal/kgmol	72,8599	72,8599	65,1496		
Entropy	kcal/kgmo/K	-4,7509	-4,7509			
Cp	kcal/kgmo/C		10,9364			
Cv	kcal/kgmo/C		7,6935			
Cp/Cv			1,4215			
Density	kg/m3		42,2654			
Z-Factor			0,89894			
Flowrate (T-P)	m3/hr		7158,0146			
Flowrate (NTP)	m3/hr		302700			
Viscosity	cP		0,01352			
Thermal Conductivity	kcal/m/hr/C		0,030402			
Critical Temperature (Kay's Rule)	C	-73				
Critical Pressure (Kay's Rule)	bar	43				

FLASH SEPARATORS

Equipment Number		1
Equipment Name		F-1
Type		ISOTHERMAL
Duty	kcal/hr	1893,2
Temp. Out Specification		
Pressure Out Specification	bar	2
Liquid Specification		
Energy Added Specification		

PUMPS / COMPRESSORS / EXPANDERS

Equipment Number		2
Equipment Name		C-2

Driver Type		ELECTRIC
Calculation Type		POLYTROP
Stages		4
Work Capacity	hpmetric	1014000
Calculated Outlet Pressure	bar	43
Specified Outlet Pressure	bar	43
Specified Poly Coefficient		
Calculated Poly Coefficient		0,4186
Polytropic Head	kgf-m/kgm	31091
Interstage Temperature Out		
Efficiency (of calc type)		0,72
Water Flow	m3l(NTP)/h	3215
Fuel Flow		
Electrical Usage	kw	35557
Real Work	hpmetr	-48394
Isentropic Head	kgf-m/kgm	11418189969
Isentropic Efficiency		

MATERIAL BALANCE

Component Name	Feed(s) kgmol/hr	Product(s) kgmol/hr	Difference kgmol/hr	Relative Error
NITROGEN	2997	2997	0	0
METHANE	8443	8443	0	0
ETHANE	1089	1089	0	0
PROPANE	486,5	486,5	0	0
I-BUTANE	132,7	132,7	0	0
N-BUTANE	324,3	324,3	0	0
I-PENTANE	15,1	15,1	0	0
N-PENTANE	15,52	15,52	0	0
N-HEXANE	2,107	2,107	0	0
Total	13505	13505	0	0

ANNEXE IV

Les résultats obtenus pour l'adsorption de l'azote sur la FauX (la linde SK-40) sont représentés dans le tableau 10

Tableau 10 : Quantité adsorbée sur la FauX (la linde SK-40) en fonction de la pression relative.

N	1	2	3	4	5
$(P_2/P_s) 10^1$	0.265	0.766	1.242	1.727	2.9
V_a (cm ³ /g)	28.83	45.99	62.56	76.72	80.33
$(P_2/(V_a(P_s-P_2))) 10^3$	0.920	1.668	1.989	2.256	2.56
Log(V_a)	1.459	1.662	1.796	1.885	1.9048
Log (P_2/P_s)	-1.576	-1.1157	-0.9058	-0.7627	-0.5376
$[\text{Log}(P_2/P_s)]^2$	2.486	1.4249	0.8206	0,5817	0.2890

Les résultats obtenus pour l'adsorption de l'azote sur la FauY sont représentés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Quantité adsorbée (sur la FauX) en fonction de la pression relative.

N	1	2	3	4	5
$(P_2/P_s) 10^1$	0.265	0.766	1.242	1.727	2.93
V_a (cm ³ /g)	32.31	51.78	70.03	85.30	80.21
$(P_2/(V_a(P_s-P_2))) 10^3$	0.8225	1.492	1.778	2.015	2.81
Log(V_a)	1.5093	1.7141	1.8452	1.9295	1.9042
Log (P_2/P_s)	-1.576	-1.1157	-0.9058	-0.7627	-0.4668
$[\text{Log}(P_2/P_s)]^2$	2.486	1.4249	0.8206	0,5817	0.2179

Tableau 16 : Résultats obtenus pour l'isotherme d'adsorption des deux zéolites la linde SK-40 et la faujasiteY.

c	$P_2/P_s.10^1$	0.26	0.766	1.24	1.72	2.9	4.42	5.10	6.42	7.23	8.66	9.31
	$V_a(\text{cm}^3/\text{g})$	28.83	45.99	62.56	76.72	80.33	92.88	94.13	97.17	101.9	104.21	108.01
Fau	$P_2/P_s.10^1$	0.26	0.766	1.24	1.72	2.93	3.88	4.47	5.11	6.63	8.33	9.78
Y	$V_a(\text{cm}^3/\text{g})$	32.31	51.78	70.03	85.30	80.21	85.85	94.31	101.1	116.16	119.22	133.45

Tableau 17 : Quantité adsorbée en fonction de la pression selon Langmuir.

P/V (mmHg/cm ³)	0.83	3.13	5.13	6.48
P (mmHg)	11.77	59.36	96.26	133.99