

République Algérienne Démocratique et Populaire



**Ministère de l'enseignement Supérieur
et de la Recherche scientifique**



Centre Universitaire d'EL-Oued

Institut des Sciences et de Technologies

**Mémoire de Fin d'Etude
Présenté pour l'obtention du diplôme de**

LICENCE ACADEMIQUE

**Domaine : Sciences et de Technologies
Filière: Génie des Procédés et hydrocarbure
Spécialité: Raffinage**

Thème

**DÉSHYDRATATION DU GAZ
NATUREL**

Rédiger par:

Mr. OUCIF KHALED M^{ed} TAYEB

Réaliser par:

SEROUTI YOUNES

BELHADEF OMAR

PROMOTION 2012

DÉDICACE

JE TIENS À DÉDIER CE MÉMOIRE :

À MA TRÈS CHÈRE **MÈRE** ET À MON CHER **PÈRE**, EN TÉMOIGNAGE ET
EN GRATITUDE DE LEURS DÉVOUEMENT, DE LEURS SOUTIENS
PERMANENTS DURANT TOUTES MES ANNÉES D'ÉTUDES, LEURS
SACRIFICES ILLIMITÉS, LEURS RÉCONFORT MORAL, EUX QUI ONT
CONSENTI TANT D'EFFORT POUR MON ÉDUCATION, MON INSTRUCTION
ET POUR ME VOIR ATTEINDRE CE BUT, POUR TOUT CELA ET POUR CE
QUI NE PEUT ÊTRE DIT, MES AFFECTATIONS SANS LIMITE.

À CEUX QUI SONT LA SOURCE DE MON INSPIRATION ET MON COURAGE,
À QUI JE DOIS DE L'AMOUR ET DE LA RECONNAISSANCE.

ET DÉDIER CE MÉMOIRE TOUTE MA FAMILLE ;

ET À TOUS MES AMIS :

(**LAIB OUNE ET HAMZA GIDURIE ET LETOFA AMMAR, LAIB
IBRAHIM, SOLTAN ABD ALHAK**).

SEROUTI YOUNES

OMAR BELHADEF

REMERCIEMENTS

*EN PREMIER LIEU, NOUS TENONS À REMERCIER DIEU,
NOTRE CRÉATEUR POUR NOUS AVOIR DONNÉ LA FORCE
POUR ACCOMPLIR CE TRAVAIL.*

*NOUS TENONS À REMERCIER **MR. OUCIF KHALED M^{PD} TAYEB**
NOTRE PROMOTEUR POUR SON GRAND SOUTIEN ET SES
CONSEILS CONSIDÉRABLES.*

*NOUS REMERCIONS ÉGALEMENT TOUS LES
PROFESSEURS DU DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES
PROCÉDÉS ET HYDROCARBURE.*

*QUE TOUTE PERSONNE AYANT PARTICIPÉ DE PRÈS OU
DE LOIN À LA RÉALISATION DE CE TRAVAIL ACCEPTE
NOS GRANDS ET SINCÈRES REMERCIEMENTS.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE :

I- Le gaz naturel

I-1- Généralités	1
I-2- Formation des gisements du gaz naturel :	2
I-3 - Les opérations de production de gaz naturel:	3
I-3-1- Exploration	3
I-3-2- Extraction	3
I-4- Les différents types de gaz	3
I-4-1- Gaz sec et gaz humide	3
I-4-2- Gaz a condensât	4
I-4-3- Gaz associé	4
I-5- Caractéristiques du gaz naturel	5
I-5-1- la masse volumique	5
I-5-2-Volume massique	5
I-5-3 -La densité	6
I-5-4- Pouvoir calorifique	6
I-5-4-1- On distingue deux pouvoirs calorifiques	6
I-5-4-1-1 Pouvoir calorifique supérieur PCS	6
I-5-4-1-2- Pouvoir calorifique inférieur PCI	6
I-5-5- Composition chimique	6
I-5-5-1- Composition du gaz naturel	6
I-5-5-1-1- Un gaz bactérien	6
I-5-5-1-2 -Un gaz thermique	7
I-5-5-1-3- Un gaz inorganique	7
I-6- Le gaz naturel dans le monde et en Algérie	7
I-6-1- Le gaz naturel dans le monde	7
I-6-1-1-es réserves de gaz naturel	7
I-6-1-2- Production de gaz naturel	8
I-6-1-3- La consommation de gaz naturel	9

I-6-2 - Le gaz naturel en Algérie	9
I-6-2-1 -Développement de l'industrie de gaz naturel en Algérie	9
I-6-2-2 - Richesse Algérienne en gaz naturel	10
I-6-2-3- Les réserves gazières en Algérie	11

II- Traitement du Gaz Naturel

II-1 - Introduction	13
II-2 -Spécifications du gaz traité	14
II-3- Les types de procédés de traitement	14
II-3-1- Procédé PRITCHARD	14
II-3-2- Procédé HUDSON	14
II-3-3- Procédés mixtes	15
II-4 Les étapes de traitement de gaz naturel	15
II-4-1 -Elimination de l'eau	15
II-4-2- Extraction des hydrocarbures liquides	15
II-4-3- La stabilisation et le fractionnement	15
II-4-4- La stabilisation	15
II-4-5- Le fractionnement	15
II-4-6- Recomparaissions des gaz moyenne pression	15
II-5- Techniques de réinjections de gaz	16
II-5-1- Objectif de la réinjections	16
II-5-2- Principe de réinjections	16
II-6 - Déshydratation	16
II-6-1-Condition opératoire	16
II-6-2 - Méthodes Utilisées	17
II-7-Transport et stockage	17

III- Déshydratation

III-1. Introduction	19
III-2. Les Hydrates	19
III-2-1. Les hydrates et conditions de leur formation	20
III-2-2. Les conditions de formations des hydrates sont	20

III-2-3. Structures des Hydrates	20
III-2-3-1. Structures de Base	20
III-2-3-2. Structures	21
a. Hydrates de structures II	21
b. Hydrates de structures II	21
c. Hydrates de structure H	22
III-3- L'eau dans le gaz naturel	22
III-3-1- Les eaux de gisement	22
III-3-2- La teneur en eau dans le gaz naturel	22
III-3-3- Mesure de la teneur en eau	22
III-4- Différents procédés Déshydratation	23
III-4-1- Principes de la déshydratation	23
III-4-2- Prévention contre la formation d'hydrates	23
III-5-Déshydratation par l'adsorption	24
III-5-1- Généralités sur l'adsorption	24
III-5-2- Facteurs influençant l'adsorption	24
III-5-3- La désorption	24
III-5-4- Les adsorbants industriels	25
III-5-4-1- Historique	25
III-5-4-2- Caractéristiques des adsorbants	25
III-5-4-3- Les adsorbants utilisés industriellement	25
III-5-5- Les avantages et les inconvénients des procédés d'adsorption	26
III-5-6- Alumine activée	26
III-5-7- Gel de silice (slica-gel)	26
III-5-8- Le charbon actif	27
III-5-9- Terre naturelle et terre activée	27
III-5-10- Tamis moléculaires	27
III-5-10-1- Composition chimique des tamis moléculaires	29
III-5-11- Influence de quelques paramètres sur une unit d'adsorption	32
III-5-11-1- Zone de transfert de masse « ZMT »	32
III-5-11-2- Evolution de la concentration de l'adsorbat au cours de l'adsorption	33
a. 5-5Température	34
b. Pression	34
c. Concentration	34

d.	Phase	34
e.	Vitesse de passage	35
III-6- Déshydratation Par absorption		35
III-6-1-	Principe	35
III-6-2-	Type d'absorbants	36
III-6-3-	Utilisation du glycol	36
III-6-3-1-	Les différents types de glycol	36
III-6-3-2-	Fabrication des glycols	37
III-6-3-3-	Propriétés Physico-chimiques des glycols	38
III-7- Déshydratation par refroidissement		39
III-7-1-	Le principe	39
III-7-2-	Densité de vapeur :.....	39
III-8- Déshydratation par membranes		40
III-8-1-	Techniques de séparation des gaz par membranes	40
III-8-2-	Caractéristiques du gaz à déshydrater et de la membrane utilisée	40
III-8-3-	Mise en œuvre membranes	41
III-8-3-1-	Modules spirales	41
III-8-3-2-	Modules à fibres creuses	42
III-8-3-3-	Étages	42
III-8-3-3-1-	Un étage de permutation peut être représenté par une Boîte avec	42
III-8-3-3-2-	L'étage double appauvrit	43
III-8-3-3-3-	L'étage double enrichisseur	43
III-8-4	Sensibilité aux grandeurs géométriques	44
III-8-4-1-	Influence de la nature des écoulements et de la longueur de la fibre	44
III-8-4-2-	Influence du diamètre des fibres	45
III-8-5-	Influence de la pression	46
III-8-5-1-	Influence de la haute pression	46
III-8-5-2-	Influence de la basse pression	47
III-8-6-	Sensibilité au coefficient de contre-diffusion et au débit de balayage	48
III-8-6-1-	Influence du coefficient de contre-diffusion	48
III-8-6-2-	Influence du débit de gaz porteur	49

IV- Partie Simulation

IV-1- La simulation des procédés industriels	51
IV-2-Simulation statique et dynamique	52
IV-3-Concepts et Caractéristiques du simulateur HYSYS	52
IV-4-Les modèles thermodynamique de HYSYS	53
IV-4-1-Equation de PENG-ROBINSON (PR)	53
IV-5- But de la simulation :	54
IV-6-Composition de la charge d'alimentation	54
IV-6-1-Condition opératoire d'alimentation	54
IV-7- Les étapes des simulations	54
IV-7-1-Cas (1) :	55
Etape 1 et Etape 2	55
Etape 3 et Etape 4	56
Etape 5	57
IV-7-2-Cas (2) :	57
Etape 1	57
Etape 2	58
IV-7-3- Cas (3) :	58
Etape 1	58
Etape 2	59
IV-7-4-Cas (4) :	59
Etape 1	59
Etape 2 et Etape 3	60
Etape 4 et Etape 5	61
Etape 6	62
Diagramme gaz froid	62

Conclusion :

Bibliographie :

INTRODUCTION GENERALE :

Le gaz naturel joue un rôle énergétique croissant; l'importance de ses réserves et les avantages qu'il présente sur le plan de l'environnement favorisent son utilisation.

Le gaz naturel à sa sortie des puits n'est pas directement utilisé avant qu'il soit traité et débarrassé de ses constituants indésirables ; le traitement du gaz naturel consiste à séparer certains constituants présents à la sortie des puits tel que l'eau, l'élimination ou du moins la réduction de la teneur en eau sont des opérations aussi bien nécessaires qu'importantes dans la mesure où elles conduisent à l'amélioration de la valeur commerciale du gaz sec et permettent le bon déroulement du processus et le ralentissement du processus de corrosion des pipes.

La présence de l'eau dans le gaz occasionne dans les conditions idéales de température et de pression, la formation de «bouchons de glace » appelées communément les hydrates de gaz naturel, qui engendrent à leur tour l'obturation des tubes d'échangeurs, et peuvent en cas échéant conduire même à l'arrêt momentané du traitement.

C'est un problème largement connu dans l'industrie gazière, qui pour le maîtriser est dotée de systèmes d'inhibition de la formation des hydrates, basés sur l'emploi de plusieurs techniques de déshydratants.

CHAPITRE

I

GAZ NATUREL

1- Généralités :

Pendant longtemps, le gaz naturel a été considéré comme un sous-produit du pétrole, il était brûlé à la torche sur de nombreux gisements. Il a commencé à être utilisé aux Etats-Unis, dans l'industrie d'abord, puis pour des usages domestiques en se substituant peu à peu au gaz manufacturé.

Son développement a ensuite été très rapide, grâce à l'abondance de ses réserves, à leur répartition sensiblement plus équilibrée que celle des réserves pétrolières et à son excellente qualité pour le consommateur finale.

Mais le coût de son transport pèse de plus en plus lourd, jusqu'à ces dernières années.

Le transport du gaz sur des distances de plus en plus longues et dans des conditions de plus en plus sévères devient une nécessité impérieuse pour assurer son développement.

Le gaz naturel est la source d'énergie fossile qui a connu la plus forte progression depuis les années 70. En effet, elle représente le cinquième de la consommation énergétique mondiale.

En raison de ses avantages économiques et écologiques, le gaz naturel devient chaque jour plus attractif pour beaucoup de pays. Les propriétés de ce produit, comme par exemple le faible intervalle de combustion le caractérisant, en font l'une des sources d'énergie les plus fiables connues à ce jour. Actuellement, il représente la deuxième source d'énergie la plus utilisée après le pétrole.

D'après le département américain de l'énergie, la part du gaz naturel dans la production énergétique mondiale était de 23% en 1999 et les perspectives de développement de la demande sont excellentes. Il est considéré comme le combustible fossile du siècle, comme le pétrole l'était lors du siècle précédent et le charbon il y a deux siècles . [1]

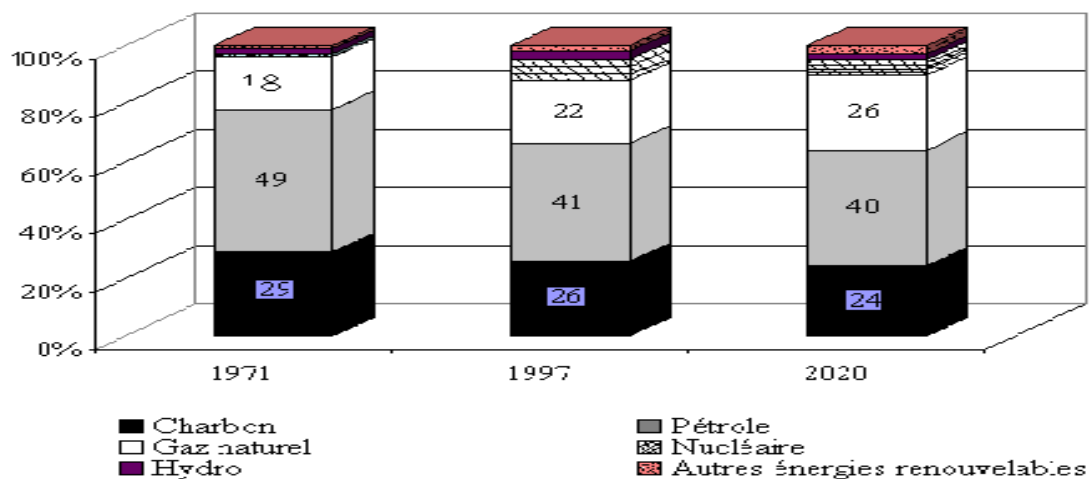


Fig. I-1 : Répartition des différentes formes d'énergies dans le monde.

2- Formation des gisements du gaz naturel:

Un gisement de gaz naturel occupe l'espace poreux intergranulaire ou les fissures d'une « roche magasin », roche réservoir ou plus simplement « réservoir ».

La perméabilité de cette roche doit être suffisante pour obtenir un débit de gaz permettant une exploitation rentable.

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

Le réservoir qui contient le gaz, contient aussi de l'eau et très fréquemment de l'huile. Tout ou une partie du gaz peut être dissoute dans l'eau ou dans l'huile en fonction des conditions thermodynamiques régnant dans le gisement et des espèces chimiques présentes.

Si une phase « gazeuse » est présente, sa densité est plus faible que celle de l'eau ou de l'huile et elle a tendance à se déplacer vers le haut, elle ne reste donc dans le réservoir que par ce qu'elle est arrêtée par une barrière (barrière de perméabilité comme les roches imperméables). [2]

3 - Les opérations de production de gaz naturel:

Le processus de production du gaz naturel est simple et très proche de celui du pétrole. Le gaz naturel est tout d'abord extrait du sol ou des océans par forage, puis transporté par voie terrestre (pipeline) ou par mer jusqu'à une installation de nettoyage et de transformation pour être ensuite acheminé vers une zone de stockage ou dans des cavités creusées dans le sol

3-1- Exploration:

L'exploration est une étape très importante du processus. Au cours des premières années de l'industrie du gaz naturel, lorsque les connaissances dans ce domaine étaient encore limitées, les puits étaient uniquement creusés à l'intuition. Aujourd'hui, au regard des coûts d'extraction très élevés, les compagnies ne peuvent pas prendre le risque de forer n'importe où. Les géologues jouent alors un rôle essentiel en identifiant les poches de gaz naturel. Pour trouver une zone où du gaz naturel est susceptible d'être découvert, ils analysent la composition du sol, et comparent les échantillons prélevés avec ceux d'autres zones où du gaz déjà trouvé. Puis ils réalisent des tests spécifiques comme l'étude des formations rocheuses des couches supérieures où du gaz naturel pourrait s'être formé. Les techniques de prospection

ont évolué au cours du temps et fournissent aujourd'hui des informations d'une grande fiabilité sur l'existence possible de dépôts de gaz naturel. Plus précises sont ces techniques, plus forte sera la probabilité de découvrir du gaz lors du forage.

3-2- Extraction:

Le gaz naturel est extrait en creusant un trou dans la roche. Le forage peut être effectué sur terre ou en mer. Le matériel employé est fonction de la localisation de la poche de gaz et de la nature de la roche. C'est une formation peu profonde des câbles de forage peuvent être utilisés. Un mouvement de va et vient est effectué à plusieurs reprises à l'aide d'une mèche en métal dans le sol.

Pour des prospections plus en profondeur, des plates-formes de forage rotatives sont nécessaires. Elles sont les plus répandues aujourd'hui. Cette méthode se compose d'une mèche pointue qui permet de passer à travers la terre et la roche.

Une fois le gaz naturel trouvé il doit être prélevé efficacement. Le taux de recouvrement le plus efficace est donné par la quantité maximum de gaz naturel pouvant être extraite sur une période de temps donnée sans endommager la formation. Plusieurs tests doivent être effectués à ce stade du processus.

Le plus souvent, le gaz naturel sous pression, sortira du puit sans intervention extérieure.

4- Les différents types de gaz:

On distingue trois types:

- Gaz sec et gaz humide.
- Gaz à condensât.
- Gaz associé.

4-1- Gaz sec et gaz humide :

Un gaz sec ne forme pas une phase liquide dans les conditions de production c'est-à-dire que les points représentant les conditions dans les réservoirs et en surface se trouvent tous les deux en dehors du domaine biphasique.

Au cours de la production d'un tel gaz, il ne se forme jamais de phase liquide, ceci reste vrai lorsque la pression dans le réservoir décroît avec le temps. Pendant l'exploitation du gisement, cette situation implique un domaine biphasique relativement étroit.

Le gaz doit être concentré en méthane et contenir peu d'hydrocarbures plus lourds que lui.

Un gaz est dit humide s'il y a production de phase liquide en surface sans qu'il y ait condensation rétrograde dans le gisement.

Dans le cas gaz humide la température du réservoir est supérieure à la température de cri condensation (désigne le point de l'enveloppe du domaine courbe de bulle - courbe de rosé qui correspond à la température maximale d'un équilibre bi phasique) et l'isotherme qui correspond à la température du réservoir ne traverse pas la zone bi phasique et il n'apparaît pas de phase liquide dans le réservoir lorsque la pression baisse en cours de production. Par contre il se forme une phase liquide en surface, le point de coordonnées (T_s , P_s) qui représente les conditions de surface étant situé dans le domaine liquide – vapeur.

Si les conditions en surface restent fixées au cours de l'exploitation du gisement , la fraction liquide produite en surface reste constante et la composition de l'effluent n'évolue pas au cours du temps, un tel gaz est normalement moins concentré en méthane qu'un gaz sec. [7]

4 -2 - Gaz a condensât :

Dans le cas d'un gaz à condensât, une phase liquide peut se former dans le réservoir par condensation rétrograde, la température T_g du réservoir est comprise entre la température critique (point de croisement entre la courbe de bulle et la courbe de rosée) et la température cri condentherme. Tandis que le point représentant les conditions dans le réservoir se trouve à l'intérieur ou au-dessus de la zone de condensation rétrograde. Lors de la production, la décompression du gaz à la température conduit à la formation, par condensation rétrograde, d'une phase liquide qui se dépose dans la roche réservoir.

Dans la majorité des cas la pression de rosée rétrograde et la mise en production mène très vite à une condensation d'hydrocarbures. La phase condensée s'enrichit en constituants lourds. [7]

4 -3- Gaz associé:

Le gaz associé coexiste dans la roche réservoir avec un gisement de pétrole. Il peut être sous forme de gaz dissous dans l'huile ou forme de gaz de couverture (gaz cap) situé au-dessus de réserve de pétrole (huile).

En examinant le diagramme de phase du système formé par l'huile et le gaz associé présent le dans le réservoir, le point qui représente les conditions du réservoir se trouve alors dans le domaine bi phasique. Le mélange se compose en effet d'une phase liquide (huile) et d'une phase gazeuse.

Lorsque l'huile est produite. La pression diminue et une partie du gaz dissous est libérée. Cette traction gazeuse est habituellement séparée en surface, le gaz qui reste dissous dans les conditions de séparation est ensuite libéré par détentes successives, la dernière détente étant réalisée à une pression voisine de la pression atmosphérique.

La quantité de gaz dissoute ainsi libérée, soit aux condition du séparateur de tête, soit aux conditions standards est caractérisée par le GOR (gas-oil Ratio) défini comme le rapport des volumes respectifs de gaz libéré et d'huile résiduelle. [7]

Tableau. I-1: l'analyse de quelques gaz naturels produits dans différentes régions du monde.

Composition	GAZ ASSOCIES								GAZ SECS		
	Arabie Saoudite	Libye	Abu d'Abie	Kuwait	Venezuela	Hassi Messaoud	El Agreb	Hassi R'mel	Abu Guise	Egypte	Hollande
Méthane	48,1	66,8	76,4	78,3	85,0	60,7	38,8	83,5	91,6	81,3	
Ethane	18,6	19,4	8,1	12,6	8,0	23,1	25,5	7,9	4,9	2,9	
Propane	11,7	9,1	4,7	5,1	4,4	12,2	20,3	2,1	1,4	0,4	
Butane	4,6	3,5	2,6	0,6	2,0	2,4	9,5	1,0	0,6	0,2	
Gasoline	2,9	1,2	1,8	0,8	-	-	3,2	-	0,1	-	
Azote N ₂	0,3	-	0,3	-	0,4	-	-	5,3	0,4	14,3	
CO ₂	11,1	-	4,4	1,6	0,2	1,5	2,7	0,2	1,0	0,9	
H ₂ S	2,7	-	1,7	0,1	-	-	-	-	-	-	
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

5- Caractéristiques du gaz naturel :

Au stade final de son exploitation le gaz naturel a les caractéristiques suivantes : [7]

5-1- la masse volumique :

C'est la masse de l'unité de volume du gaz exprimé en Kg / m³, elle est fonction de la température et de la pression, en dehors des conditions spécifiées on se réfère à des conditions dites normales ou standards :

- Condition normale : T = 0°C, P = 1atm.
- Condition standard : T = 15°C, P = 1atm.

5-2-Volume massique :

Représente le volume occupé par unité de masse de gaz, il est donc l'inverse de la masse volumique et s'exprime en m³ / Kg[7]

5-3 -La densité :

Elle est définie pour un gaz comme étant le rapport de sa masse volumique à celle de l'air dans des conditions bien déterminées de température et de pression, comme elle peut être obtenue à partir de sa masse moléculaire que l'on peut définir à partir de sa composition chimique en utilisant la relation :

$$\text{Densité du gaz} = \text{masse moléculaire} / 28.966$$

5-4- Pouvoir calorifique :

C'est la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une unité de volume du gaz, mesurée dans les conditions de référence, le pouvoir calorifique pour le gaz naturel s'exprime en Joules / m³. [7]

5-4-1- On distingue deux pouvoirs calorifiques :**5-4-1-1 Pouvoir calorifique supérieur PCS :**

Il correspond à la chaleur dégagée lorsque tous les produits de combustion sont ramenés à la température ambiante, l'eau formée étant à l'état liquide.

5-4-1-2- Pouvoir calorifique inférieur PCI :

Il correspond à la combustion dans laquelle l'eau reste à l'état vapeur ; le PCI diffère du PCS d'une quantité de chaleur latente de vaporisation de l'eau. [7]

5-5- Composition chimique :

Indique la nature des composés d'hydrocarbures et d'autres constituants du gaz, et leur importance relative dans le mélange par l'intermédiaire de leurs fraction volumique ou moléculaire.

La composition chimique d'un gaz est utilisée pour l'étude de vaporisation, et elle sert aussi à calculer certaines de ses propriétés en fonction de la pression et de la température (compressibilité, densité) et à définir les conditions de son traitement lors de son exploitation. Elle est déterminée par méthode chromatographique en phase gazeuse. [7]

5-5-1- Composition du gaz naturel :

Les différentes compositions du gaz naturel sont dues à la diversité de ses origines, qui peuvent être :

5-5-1-1- Un gaz bactérien :

Le mode bactérien est dû à l'action de bactéries sur les débris organiques qui s'accumulent dans les sédiments, le gaz ainsi formé est appelé gaz bactérien ou biochimique.

5-5-1-2 -Un gaz thermique :

Au cours de l'évolution des bassins sédimentaires , les sédiments sont portés à des températures et pressions croissantes, subissant ainsi une dégradation thermique qui va donner à coté des hydrocarbures, une large gamme de composés non hydrocarbonés. [7]

5-5-1-3- Un gaz inorganique :

Le mode inorganique de formations des gaz d'hydrocarbures reste très secondaire. Les gaz volcaniques ou les sources hydrothermales contiennent parfois du méthane et les inclusions fluides des minéraux des roches métamorphiques ou magmatiques renferment souvent des hydrocarbures légers, principalement du méthane. [7]

6- Le gaz naturel dans le monde et en Algérie:**6-1 Le gaz naturel dans le monde :****6-1-1 es réserves de gaz naturel:**

Ces réserves, bien que limitées sont très importantes et les estimations concernant leur taille continuent de progresser à mesure que de nouvelles techniques d'exploration ou d'extraction sont découvertes. Les ressources de gaz naturel sont abondantes et très largement distribuées à travers le monde. On estime qu'une quantité significative de gaz naturel reste encore à découvrir .

En janvier 2004 les réserves totales de gaz dans le monde sont estimées à 202.404 Gm³ (1Gm³ =10⁹ m³) plus de 2,2% par rapport à l'année de 2000 dont 146.800 Gm³ de réserves récupérables prouvées. Les réserves prouvées de gaz représentent, en équivalent énergétique, plus de 95 % des réserves prouvées de pétrole brut. [1]

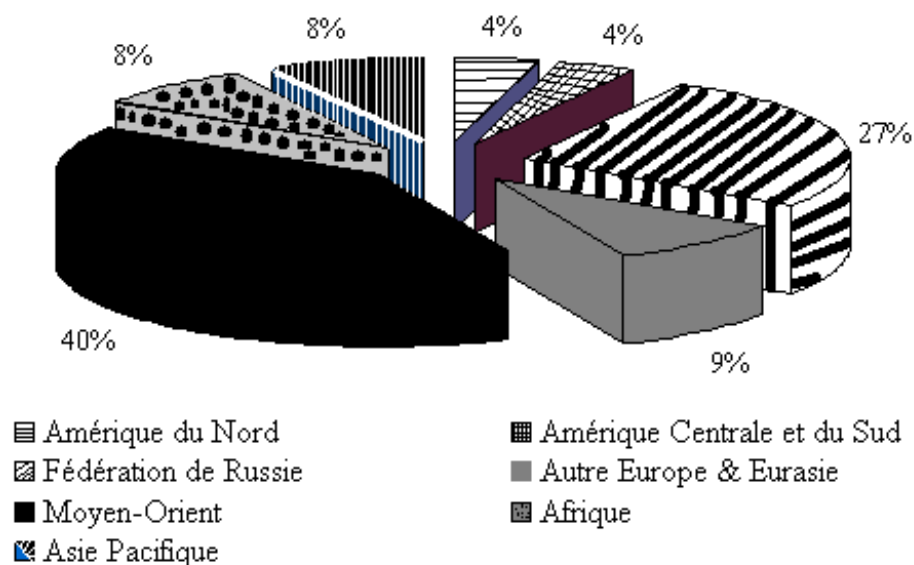


Fig. I-2 : Répartition des réserves de gaz naturel en 2004.

6-1-2- Production de gaz naturel :

La concentration de la production de gaz naturel dans les pays FSU (Ancien USSR) et les pays NAM (Amérique du nord) qui contribuent pour plus de 50% à la production annuelle mondiale.

Avec 3148 Milliards m³ en 2008, la production totale en gaz naturel dans le monde a légèrement augmenté de 3% par rapport à 2007 et avec un taux de croissance estimé de 8% en 2010.

Tableau. I-2 : L'évolution de la production mondiale en gaz naturel

	En million m ³			
	2005	2006	2007	2008
USA	511 486	524 295	540 881	582 714
RUS	638 591	651 010	646 211	656 973
IRN	94 266	103 345	116 166	120 735
NRV	86 941	89 276	91 569	102 973
ALG	83 764	82 390	81 539	82 300
MONDE	2 868 733	2 956 610	3 032 996	3 148 715

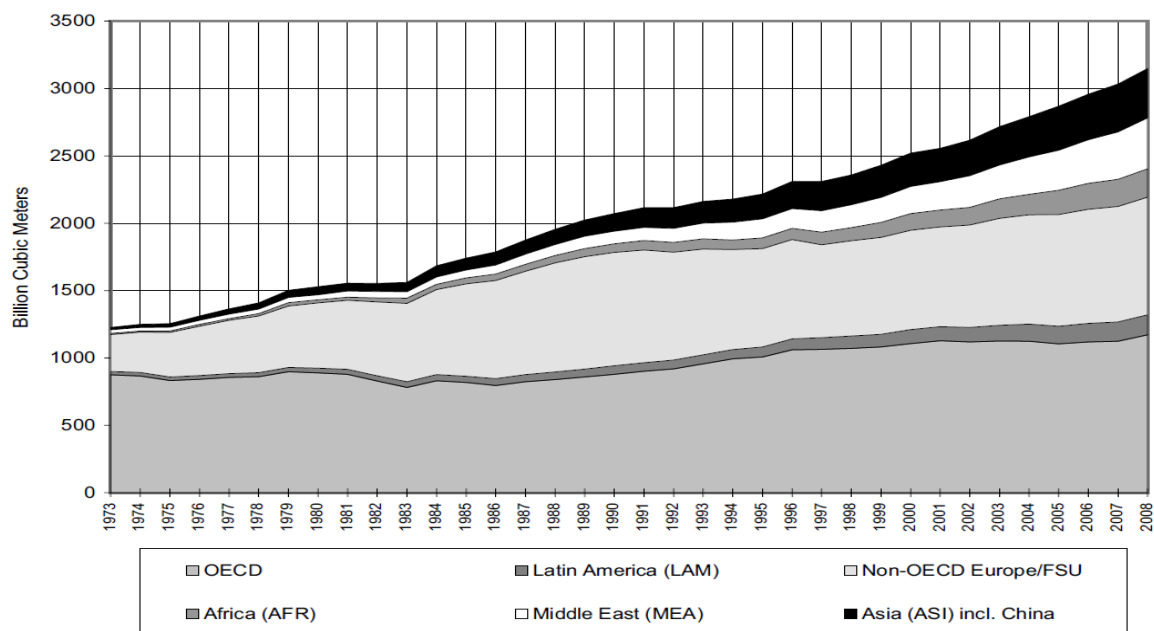


Fig. I-3 : La production mondiale du gaz naturel par région

6-1-3- La consommation de gaz naturel:

A l'échelle mondiale, les fortes tensions que connaissent actuellement les marchés internationaux des matières premières sont dues principalement à l'essor économique des pays d'Asie, particulièrement la Chine qui devrait dépasser la consommation énergétique, de l'Europe en 2010 et celle de l'Amérique du Nord en 2020 [7].

Entre 1990 et 2005, la consommation mondiale en gaz naturel a augmenté à un rythme moyen de 1,8% par an dont la consommation en 1990 était de 2071 Milliards m³, en 2008 la consommation atteint 3154 Milliards m³ soit presque 25% de la demande d'énergie. [1]

6-2 - Le gaz naturel en Algérie:

6-2-1 - Développement de l'industrie de gaz naturel en Algérie:

L'Algérie a une importante industrie du gaz naturel, et est un important producteur de gaz au niveau mondial.

A la fin de 1953, plusieurs campagnes de sismiques aboutirent à la mise en évidence d'une zone haute pouvant constituer un anticlinal, notamment dans la région de Hassi R'mel, un premier forage (HR1) a été réalisé en 1956. Huit puits sont alors réalisés, délimitant ainsi une structure anticlinale constituant un grand réservoir de gaz.

Ce premier développement du champ permet de préciser de vicié des niveaux géologiques et d'approfondir les connaissances sur le réservoir et son effluent.

Quatre puits sont reliés à un centre de traitement permettant l'exploitation commerciale du champ. Dès février 1961 deux unités livrent du gaz à GL4-Z à travers un gazoduc reliant Hassi- R'Mel à Arzew, le condensât était évacué à Haoudh El Hamra via l'oléoduc «N°8 ».

Depuis la mise en exploitation, plusieurs étapes ont été marquées avant d'atteindre la phase actuelle de développement.

De 1961 à 1971, la production annuelle de gaz brut passe de 0 ,8 à 3,2 milliards de m³ et celle du condensât passe de 126 000 à 623 000 tonnes.

De 1971 à 1974 : des études des réservoirs permettent de définir le mode d'exploitation du champ.

En 1974, parallèlement à ces études, une extension du centre de traitement était réalisée par l'adjonction de six nouvelles unités d'une capacité totale de 300.10⁶ m³/j.

Un programme de forage complémentaire était porté sur 23 nouveaux puits réalisés entre 1971 et 1974. [5]

Depuis 1980, l'Algérie est devenue l'un des grands exportateurs mondiaux de gaz naturel. Une particularité à souligner est que l'Algérie a pu réaliser diverses installations de liquéfaction de gaz naturel qui lui permettent de le commercialiser sous forme liquide et le transporter dans des méthaniers vers le marché extérieur (Etats-Unis, Europe.. etc.).

Parallèlement à ce mode de transport l'Algérie a pu transporter son gaz par des gazoducs reliant directement Hassi R'mel à l'Europe, c'est ainsi qu'elle exploite actuellement le fameux gazoduc transméditerranéen qui relie l'Algérie à l'Italie et la Slovénie via la Tunisie. [1]

6-2-2 - Richesse Algérienne en gaz naturel :

L'Algérie possède des réserves immenses en gaz naturel à savoir le champ de Hassi R'mel, qui est le plus grand à l'échelle mondiale et celui de Ain- Salah qui sera exploité en l'an 2002. L'Algérie est placée au quatrième rang, en possédant 10% environ des réserves mondiales.

L'exploitation de gaz naturel en provenance de l'Algérie atteindra 80 milliards m³ de. Production .

Autrement dit l'Algérie deviendra le premier exportateur dans ce secteur. [5]

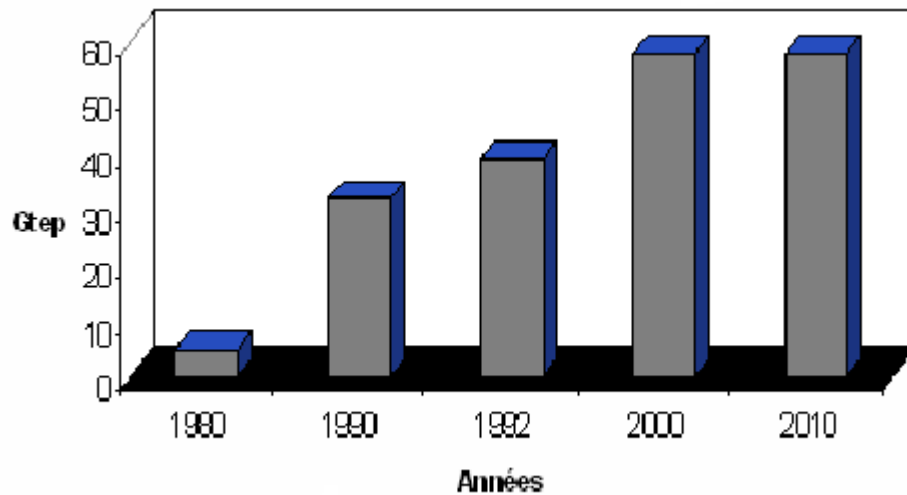


Fig. I-4 : production de gaz naturel en Algérie

6-2-3- Les réserves gazières en Algérie:

En janvier 2003 les réserves prouvées de gaz naturel sont estimées à $4,077.10^9 m^3$. Au cours des dix dernières années les bassins de Berkine et d'Illizi ont enregistré les taux de réussite les plus élevées dans l'exploration, avec respectivement 51% et 50%. Parmi les autres bassins de Berkine qui se classent comme les plus fructueux figure le bassin de Oued Mya où ils ont effectué une autre découverte de gaz et de pétrole en 2002, ainsi que les bassins de Timimoun et Hassi Messaoud .

Il est estimé actuellement que des investissements de l'ordre de 7Milliards de \$ devront être débloqués les prochaines années afin de développer toutes les découvertes réalisées. [5]

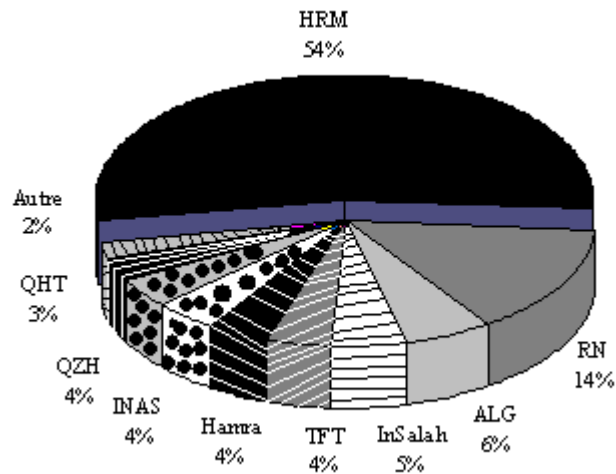


Fig. I- 5 : la production de réserves gaziers en Algérie

HRM : Hassi R'mel 54%

ALG : Algérie 6%

In Salah : In Salah 5%

H amra: Haoudh El Hamra 4%

INAS: In amenas 4%

RN : Hourd nocé 14%

CHAPITRE

II

TRAITEMENT DU GAZ NATUREL

1 - Introduction :

Le gaz naturel à sa sortie du puits n'est pas directement utilisable. C'est un mélange souvent très riche en méthane et qui contient en proportions décroissantes tous les hydrocarbures saturés jusqu'à des points d'ébullition supérieurs à 200° c.

Il renfermé également en proportions variables de l'azote et du gaz carbonique, de l'hydrogène sulfuré, des mercaptans et d'autres composés sulfurés ainsi que de l'eau

Provenant de la couche productrice.

Il est donc nécessaire de faire subir au gaz naturel la série des traitements suivants, afin de lui donner les spécifications requises pour son utilisation.

- Détente à la pression de traitement et séparation de l'eau.
- Désulfuration pour éliminer le gaz acide et les mercaptans.
- Élimination des fractions lourdes ou dégazolinage.

Ces installations nécessitent un système de régulation très développé afin que le déroulage d'un élément quelconque ne vienne perturber la cascade des opérations et n'oblige à procéder à l'arrêt de l'ensemble, il est donc nécessaire de prévoir de nombreux éléments de secours ainsi que des lignes de by-pass.

Le traitement du gaz naturel consiste à séparer au moins partiellement certains constituants présents à la sortie des puits tels que l'eau, les gaz acides et les hydrocarbures lourds pour amener le gaz à des spécifications de transport ou à des spécifications commerciales. [3]

2- Spécifications du gaz traité:

Dans le cas d'un gaz commercial : Les spécifications sont plus sévères et comprennent également une fourchette dans laquelle doit se situer le pouvoir calorifique. Des spécifications typiques pour un gaz commercial sont présentées sur le tableau suivant : [4]

Tableau .II-1 Spécifications d'un gaz commercial

	Valeur	Unité
Point de rosée	< -6	°C
Teneur en eau	<150	ppm vol
Teneur en C5+	<0.5	% mol
Pouvoir calorifique supérieur PCS	39100- 39500	KJ/m ³ (n)

3- Les types de procédés de traitement :

Les procédés de traitement du gaz sont multiples, le choix du procédé adéquat se base sur les critères suivants :

- Qualité de l'effluent brut.
- Taux de récupération d'hydrocarbures liquides visé.
- Spécifications des produits finis.
- Coût global des investissements.

Pour les types de procédés qui sont mis en œuvre, il y a :

3- 1- Procédé PRITCHARD :

Basé sur le refroidissement du gaz par des échanges thermiques et par des détente avec utilisation d'une boucle de propane comme système réfrigérant pour atteindre en fin de cycle des températures voisines de (-30°C). [4]

3- 2- Procédé HUDSON :

Basé sur le refroidissement du gaz par des échanges thermiques et par une série de détente complétée d'une détente à travers une machine dynamique appelée « turbo-expander », il permet d'atteindre un niveau de température de (-70°C). Ce procédé est plus performant et permet une meilleure récupération des hydrocarbures liquides. [4]

3- 3- Procédés mixtes :

Ils sont plus performants, car ils utilisent le turbo-expander, la vanne Joule Thomson, où on atteint les (-68°C). Ils permettent une meilleure récupération des hydrocarbures liquides.

4- Les étapes de traitement de gaz naturel : [7]

Tous Les procédés de traitement de gaz basent sur quatre étapes essentielles :

4- 1- Elimination de l'eau :

L'eau libre contenue dans la charge est éliminée par décantation au niveau du premier ballon de séparation après un refroidissement à travers des aéroréfrigérants. L'eau de saturation des hydrocarbures est éliminée par déshydratation.

4 -2- Extraction des hydrocarbures liquides :

Elle se fait par un abaissement progressif de la température du gaz brut, suivant les procédés cités, obtenant ainsi un gaz très sec répondant aux spécifications commerciales.

4-3- La stabilisation et le fractionnement :

Cette section de la chaîne permet le traitement des hydrocarbures liquides extraits de l'effluent, en deux phases et par distillation.

4 -4- La stabilisation :

Elle permet d'éliminer tous les gaz légers tel que le méthane et l'éthane entraînés par les hydrocarbures liquides lors des différentes séparations dans les ballons.

4-5- Le fractionnement :

Il consiste à séparer les hydrocarbures liquides stabilisés en condensât et GPL

4-6- Recompression des gaz moyenne pression :

Les gaz des séparateurs à moyenne pression ont les mêmes qualités que le gaz sec produit, pour cela ils sont récupérés puis recomprimés avant d'être mélangés au gaz sec. Leur récupération permet d'éviter le torchage du gaz. [3]

5- Techniques de réinjections de gaz :

5-1 Objectif de la réinjections :

La récupération des hydrocarbures liquides. Elle est limitée par suite de la condensation au niveau des réservoirs et permet de :

- Réduire cette condensation par le maintien de pression.
- Maximiser l'extraction des hydrocarbures liquides en balayant les gaz humides.
- Produire un potentiel optimal en condensât et GPL sans avoir recours au torchage des gaz excédentaires, d'où une meilleure flexibilité d'exploitation des unités de traitement de gaz.

5-2 Principe de réinjections :

Pour pouvoir réinjecter le gaz sec dans le gisement, il faut le porter à une pression suffisante qui puisse vaincre la pression naturelle de gisement. Ceci revient à fournir une certaine anergie au gaz à réinjecter en le comprimant à **350 bars**. Ce transfert d'énergie est réalisé par des compresseurs centrifuges, et entraînés par des turbines à gaz. [1]

6 - Déshydratation:

La déshydratation c'est le procédé utilisé pour enlever l'eau du gaz naturel et il sert à :

- Prévenir la formation des hydrates et la condensation de l'eau libre dans les installations de traitement et de transport.
- Atteindre les spécifications en teneur en eau dans le gaz.
- Prévenir la corrosion. [7]

6-1- Condition opératoire :

- Débit de gaz de régénération : 4020 Nm³/h
- Température de service : 290°C
- Pression de service : 22bars
- Temps du cycle de régénération: (3heures de chauffage et 3heures de refroidissement)
- Temps de séchage : 12 heures.

6-2 Méthodes Utilisées :**1) Adsorption**

- ✓ Alumine activée
- ✓ -zéolithes (tamis moléculaires)
- ✓ gel de silice
- ✓ Terre naturelle et terre activée
- ✓ Le charbon actif

2) Absorption

- ✓ glycol

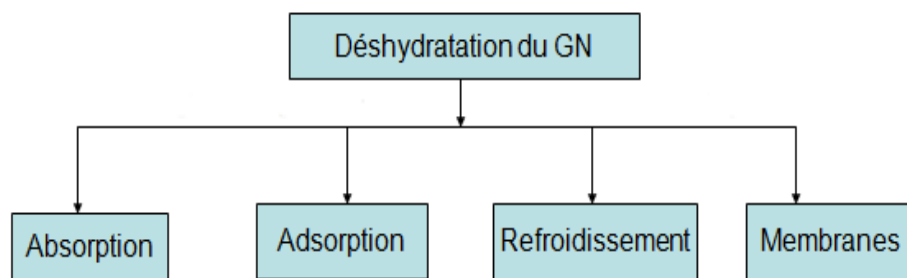
3) Condensation par refroidissement**4) Déshydratation par membrane**

Fig. II-1- Méthodes utiliser de déshydratation du gaz naturel

7-Transport et stockage: [7]

Une fois le gaz naturel traité, il va être acheminé vers son lieu d'utilisation. Il peut être transporté par voie terrestre à travers des gazoducs qui sont constitués de tubes d'acier de 20 à 42 pouces de diamètre. Le gaz étant acheminé sous haute pression des stations de compression disposées tout au long de la canalisation maintiennent la pression du gaz au niveau souhaité.

Comparé à d'autres sources d'énergie, le transport du gaz naturel est très efficace étant donnée la faible part d'énergie perdue entre le départ et l'arrivée. Les gazoducs sont un des moyens les plus sûrs de distribution de l'énergie car elles sont fixes et souterraines.

Le gaz naturel peut également être transporté par mer. Dans ce cas, il est transformé en gaz naturel liquéfié (GNL). Le procédé de liquéfaction permet d'en retirer l'oxygène, le dioxyde de carbone, les composés de soufre et l'eau. Les éléments principaux de ce processus

sont : une usine de liquéfaction, des bateaux de transport pressurisés à température faible et des installations de regazéification.

Avant d'arriver chez le consommateur, le gaz naturel passe parfois par une phase de stockage (dans des réservoirs souterrains) de sorte que l'industrie du gaz naturel puisse faire face aux fluctuations saisonnières de la demande. Ces réservoirs sont habituellement situés à proximité des marchés consommateurs afin de permettre aux compagnies de distribution de gaz naturel de faire face à des pics de la demande et d'approvisionner leurs clients sans délai. Elles peuvent également vendre le gaz naturel sur le marché physique pendant les périodes creuses.

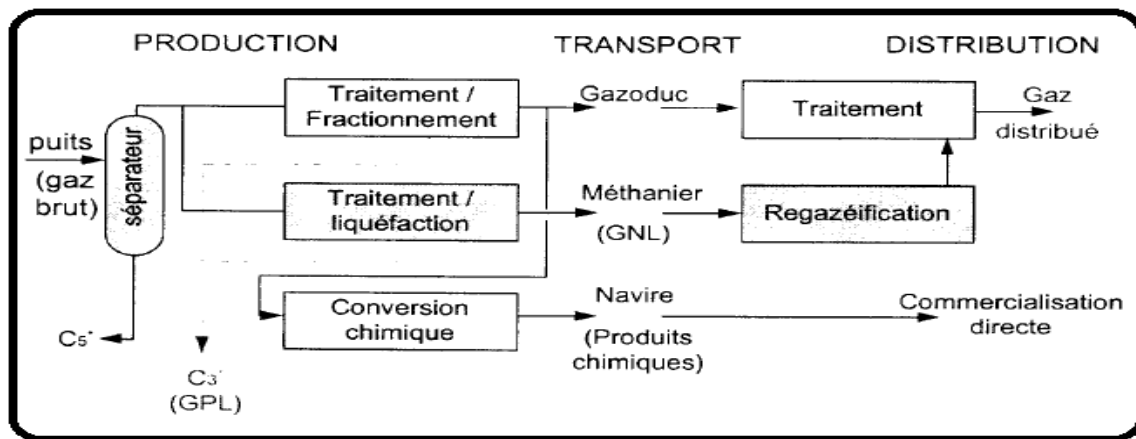


Fig. II-2 : Schéma de la filière du gaz naturel

CHAPITRE

III

DÉSHYDRATATION

1- Introduction :

La présence d'eau entraîne différents problèmes pour les exploitants ; suivant les conditions de température et pression qui règnent dans une installation, la vapeur d'eau peut se condenser et provoquer la formation d'hydrates, se solidifier ou favoriser la corrosion si le gaz contient des composants acides.

Pour éviter ces phénomènes, il est nécessaire de réduire le teneur en eau du gaz naturel au moyen de techniques de traitement appropriées appelées déshydratation.

La déshydratation c'est le procédé utilisé pour enlever l'eau du gaz naturel et il sert à :

- ✓ Prévenir la formation des hydrates et la condensation de l'eau libre dans les installations de traitement et de transport.
- ✓ Atteindre les spécifications en teneur en eau dans le gaz.
- ✓ Prévenir la corrosion.

2- Les Hydrates :

Un hydrate est une combinaison physique de l'eau et d'autres molécules de gaz produisant un solide qui a une apparence semblable à de la glace ou de la neige, mais de structure différente de celle-ci, il flotte sur l'eau et sa masse volumique est comprise entre 880 et 900 kg/m³.

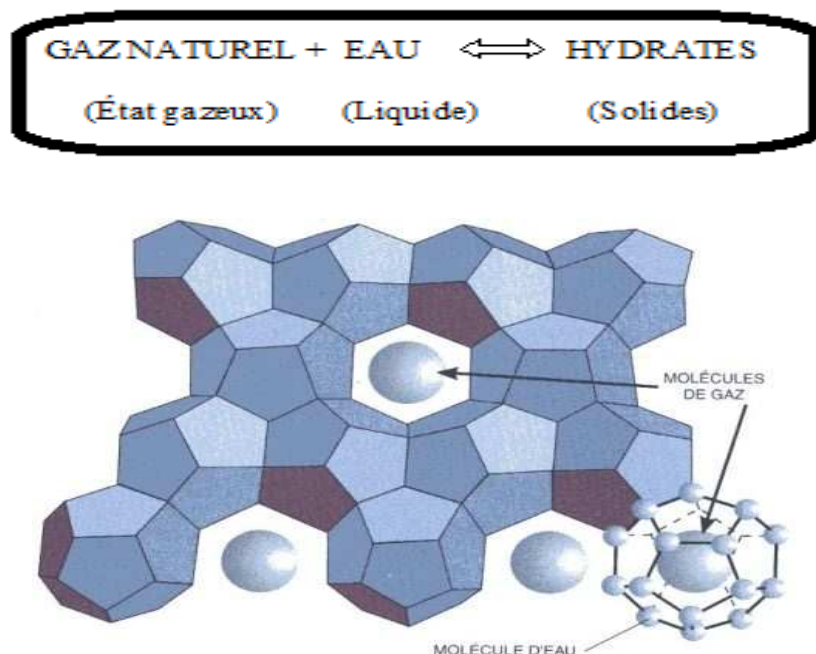


Fig. III-1 : Structure général d'hydrate

2-1- Les hydrates et conditions de leur formation : [8]

Les hydrates sont des combinaisons physique d'eau et d'hydrocarbures dans certaines conditions, il présente des structures cristallines et se forment avec les hydrocarbures suivantes CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} et également CO_2 , H_2S .

Il existe deux formes d'hydrates :

- Des hydrates avec les hydrocarbures à chaîne courte (C_1 , C_2 , CO_2)
- Des hydrates avec les hydrocarbures plus longs (C_3 , C_4)

2-2- Les conditions de formations des hydrates sont :

- présence d'eau dans le gaz naturel.
- Basses températures.
- haute Pression.

Les autre paramètres qui favorises le formation d'hydrates, mais qui sont d'ordre moins important sont :

- L'augmentation de la turbulence de l'écoulement, tels que la vitesse d'écoulement élevée, pulsation de pression et toutes type d'agitation.
- La présence des fines particules jouant le rôle de germes de cristallisation tels que microcristaux d'hydrates et particules solides (poussières, oxydes de corrosion) « jouent un rôle catalytique dans la réaction de formation ».

2-3- Structures des Hydrates :

2-3-1- Structures de Base :

En présence d'un gaz léger, les molécules d'eau peuvent former une structure cristalline régulière comprenant des cavités ou cages dans les quelles sont piégées les molécules de gaz. En raison de cette structure en cage les hydrocarbures appartiennent à la catégorie des composés d'inclusion appelés cathares. Le réseau cristallin est du aux liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et il est stabilisé par les molécules de gaz qui sont-elles mêmes retenues dans les cages par des forces de Van Der Waals.

Seules les molécules dont le diamètre est compris dans une certaine fourchette peuvent former ces inclusions en effet, le diamètre de la molécule doit être inférieur au diamètre de la cavité pour que la molécule puisse entrer dans la cavité et en même temps suffisamment grand, pour que le réseau cristallin soit stable.

Deux structures différentes du réseau cristallin appelées structure **I** et structure **II** ont été mises en évidence par diffraction des rayons X

Dans ces structures, le motif de base est un pentagone formé par les molécules d'eau reliées par des liaisons hydrogènes.

Alors que la face dans sa structure la plus courante (**structure II**) est formée d'anneaux hexagonaux empilés. Ces motifs pentagonaux s'assemblent dans l'espace en formant des dodécaèdres à faces pentagonales, désigné par la notation 5^{12} .

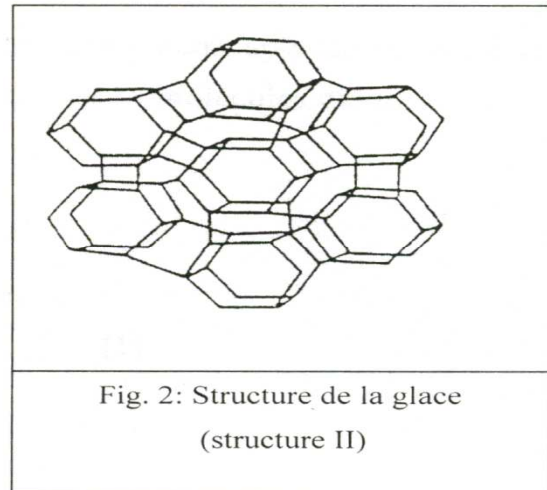
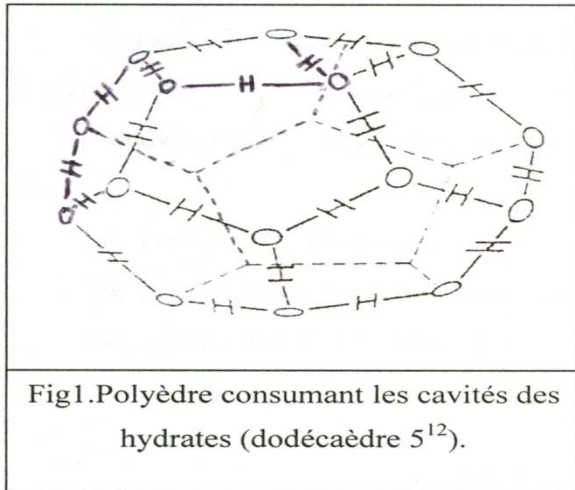


Fig. III-2 : structures des hydrates (I,II)

2-3-2-Les Structures :

a- Hydrates de Structure I :

Aux conditions d'équilibre de pression et température de formation et de dissociation des hydrates, le cristal unitaire de cette structure est composé de 46 molécules d'eau mélangées avec des composants gazeux : méthane, éthane, dioxyde de carbone.

Structure I : $2M_1$ $6M_2$ $46H_2O$

Ou: M_1 représente deux petites cavités (polyèdres constitués de 12 faces pentagonales et référencées 5^{12}).

M_2 représente les six grandes cavités (polyèdres constitués de 12 faces pentagonales et de 2 faces hexagonales et référencées $5^{12} 6^2$).

b- Hydrates de structures II :

Le cristal unitaire de cette structure est composé 136 molécules d'eau mélanges avec les hydrocarbures suivants : propane, iso butane, n-butane.

Structure II : $16M_1$ $8M_3$ $136H_2O$.

Ou:

M_3 représente les huit grandes cavités (polyèdres constitués de 12 faces pentagonales et de 4 faces hexagonales).

c- Hydrates de structure H :

Comme il s'ajoute à ces deux structures une autre appelée structure H des Hydrates dont le cristal est composé de 34 molécules d'eau.

Structure H: $3M_1$ $2M_3$ $34H_2O$.

Ou :

M_1 représente les petites cavités.

M_2 représente la cavité intermédiaire.

M_3 représente la grande cavité.

3- les eaux dans les gaz naturel : [8]**3-1- Les eaux de gisement :**

Les eaux de gisement proviennent de l'aquifère sous-jacent au cours de l'exploitation d'un gisement la mise en mouvement de l'aquifère (poussée des eaux ou water drive) contribue à ralentir le déclin de pression du réservoir.

Il peut même être nécessaire de restreindre le régime de production de certains puits de production par cristallisation des sels. Les eaux de gisement peuvent être d'origine marine, elles sont alors caractérisées par des teneurs élevées en chlorures, particulièrement en chlorure de sodium, quelque fois très supérieures à la teneur dans l'eau de mer dissous.

3-2- La teneur en eau dans le gaz naturel :

La teneur en eau dans le gaz naturel dépend essentiellement de la température et de la pression.

Les sels en solution dans l'eau réduisent sa pression partielle en phase vapeur et la teneur en eau du gaz se trouve donc diminuée.

3-3- Mesure de la teneur en eau :

La teneur en vapeur d'eau peut être mesurée par trois méthodes : par observation du point de rosée, par rétention d'eau sur un adsorbant et par adsorption dans un liquide **Karl-Fisher**.

- La méthode du point de rosée consiste à observer au moyen d'un miroir refroidi la température de condensation de l'eau. Le point de rosée –hydrocarbure.
- La teneur en eau peut être également mesurée après adsorption sur du perchlorate de magnésium, la quantité d'eau adsorbée étant déterminée par une méthode gravimétrique.
- La méthode de **Karl Fisher**, qu'est largement employée, consiste à adsorber l'eau dans une solution et à mesurer la teneur en eau par la quantité de gaz nécessaire pour

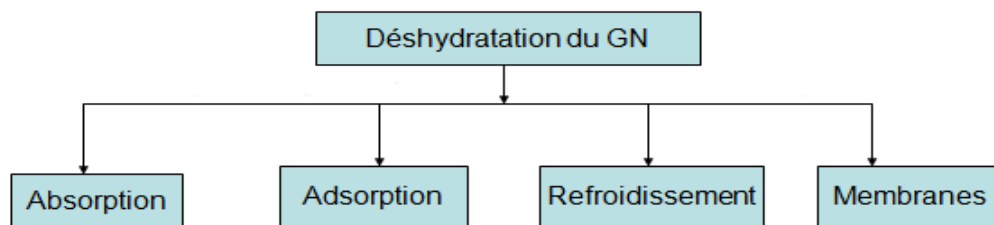
neutraliser le réactif (solution d'iode, de pyridine et d'anhydride sulfureux dans un méthanol appelée réactif de **Karl-Fisher**).

Connaissant l'évolution des conditions de température et de la pression dans une installation, il est possible au moyen de la courbe de rosée eau du gaz naturel, de déterminer la zone de formation des hydrates.

La quantité d'eau déposée peut être ensuite calculée à partir de la différence entre les teneurs en eau dans le gaz à saturation respectivement à l'entrée et à la sortie.

4- Différents procédés Déshydratation :

L'encadré ci-après rassemble les principaux procédés de déshydratation utilisés sur L'ensemble de la chaîne gazière.



1) Adsorption

- ✓ Alumine activée
- ✓ Zéolithes (tamis moléculaires)
- ✓ Zel de silice
- ✓ Terre naturelle et terre activée
- ✓ Le charbon actif

2) Absorption

- ✓ Glycol

3) Condensation par refroidissement

4) Déshydratation par membrane

4-1- Principes de la déshydratation :

Les principaux procédés de déshydratation utilisés sur la chaîne gazière :

- ✓ Absorption
- ✓ Adsorption
- ✓ Perméation gazeuse
- ✓ Par réfrigération en présence d'un inhibiteur de formation d'hydrates [8] [10]

4-2- Prévention contre la formation d'hydrates :

- Réduction de la pression de service, ceci n'est pas possible car au cours de sa détente, sa température chute en favorisant la formation des hydrates ceci nécessite l'injection des inhibiteurs.
- Augmentation de la température au-dessus de celle du début de formation d'hydrates, ceci est à éviter car le procédé est basé sur le refroidissement du gaz.
- Injection d'inhibiteur de formation d'hydrates : ce sont des produits chimiques abaissant le point de formation d'hydrates tel que le méthanol et les glycols
- Déshydratation du gaz à un point de rosée plus faible, ceci est possible par des adsorbants en éliminant le maximum d'eau. [8] [10]

5- Déshydratation par l'adsorption : [8] [10]

5-1- Généralités sur l'adsorption :

Au cours des 30 dernières années, l'adsorption est devenue une technique de séparation clef dans l'industrie, notamment dans l'industrie pétrolière et gazière. Ses domaines d'application privilégiés sont :

- ❖ La purification poussée de charges : obtention de la fraction non adsorbée avec une grande pureté (séchage de l'air, traitement du gaz, traitement des liquides)
- ❖ Le fractionnement de mélanges difficilement séparables par distillation (mélanges d'isomères de point d'ébullition voisins)

5-2- Facteurs influençant l'adsorption :

L'adsorption des constituants diffère d'un composé à un autre et cela dépend surtout des caractéristiques suivantes :

La composition chimique, les propriétés physiques et la configuration de la surface de l'adsorbant

Les propriétés de l'adsorbat (la masse moléculaire, la polarité et la pression de vapeur)

La concentration de l'adsorbat dans le fluide

La température et la pression du système

5-3-La désorption :

La désorption est l'opération inverse de l'adsorption, elle peut être effectuée par différentes méthodes :

- ❖ Abaissement de la pression.
- ❖ Balayage par un gaz inerte, ou par du gaz traité, pour abaisser la pression partielle du constituant à désorber.

- ❖ Chauffage pour accélérer la désorption mais suivant une procédure évitant les chocs thermiques.

5-4- Les adsorbants industriels :

5-4-1- Historique :

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent développés les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du 21^{em} siècle furent développées les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939 - 1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles : en 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants.

A cote de ces adsorbant utilises en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits dont les propriétés seront exposées.

5-4-2- Caractéristiques des adsorbants :

Un adsorbant doit présenter les caractéristiques suivantes :

- ❖ Capacité importante d'adsorption
- ❖ Adsorption réversible permettant de régénérer l'adsorbant
- ❖ Bonnes propriétés mécaniques (résistance à l'écrasement)
- ❖ Une inertie chimique
- ❖ Densité élevée (occupe un volume faible dans la colonne)
- ❖ Pas d'effet de dilatation de volume avec la température
- ❖ Faible dégradation des performances en fonction de la durée de service

5-4-3- Les adsorbants utilisés industriellement :

Les adsorbants utilisés industriellement sont généralement de synthèse : charbon actifs, alumine activée, gel de silice, terres décolorante, tamis moléculaires. Ils sont souvent sous forme de billes, extrudés, pastilles, de taille appropriée à l'application envisagée.

5-5- Les avantages et les inconvénients des procédés d'adsorption :

Tableau .III -1 : Avantages et les inconvénients des procédés d'adsorption

Avantages	Inconvénients
❖ Point de rosée très bas (sous 70 bar) ➤ zéolithes : -90°C ➤ alumine : -73°C ➤ silice : -60°C ❖ simplicité de la mise en œuvre et du design ❖ pas de problèmes de moussage ❖ grande sélectivité	❖ investissement important ❖ perte de charge élevée ❖ sensibles à l'empoisonnement ❖ demande une importante quantité de chaleur pour la régénération

5-6- Alumine activée :

L'alumine activée permet d'atteindre des puretés élevées sur le gaz traité, la teneur en eau résiduelle pouvant être de l'ordre de ppm. Les hydrocarbures lourds sont adsorbés mais ne peuvent pas être ensuite désorbés au cours de la régénération. De ce fait, le gaz traité doit être sec ou dégazoliné.

Tableau .III-2 : Caractéristiques générales de l'alumine activée

Adsorbent	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /100g)	Diamètre moyen des pores, (Å)	Principales applications
Alumine active	250 – 350	20 – 35	10 – 80	H ₂ O/gaz et liquide

5-7- Gel de silice (slica-gel) :

Comme l'alumine, le slica -gel est un bon adsorbant pour le séchage. La teneur en eau dans le gaz traité par adsorption sur gel de silice est d'environ 10 ppm. Il est caractérisé par une grande capacité d'adsorption dans la région moyenne pression. Le slica -gel est facilement régénéré à une température comprise entre **120** et **200°C**. Il adsorbe moins les hydrocarbures que le charbon actif, qui sont ensuite désorbés au cours de la régénération.

Tableau .III-3 : Caractéristiques générales du Gel de silice

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /100g)	Diamètre moyen des pores, (Å°)	Principales applications
Gel de silice	700 – 850	40 – 50	22 – 26	H ₂ O/gaz

5-8- Le charbon actif :

Les propriétés spécifiques du charbon actif sont liés à sa surface qui, contrairement à celle des principaux autres adsorbants, est non polaire ou faiblement polaire, ce qui lui confère une faible affinité pour l'eau. Au contraire, sa grande surface spécifique permet l'adsorption de grandes quantités de produits non polaires, même en présence d'eau. Ceci explique son utilisation privilégiée pour l'adsorption des produits organiques dans des procédés de traitement d'eau et de gaz humides.

Tableau .III-4 : Caractéristiques générales du Charbon actif

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /100g)	Diamètre moyen des pores, (Å°)	Principales applications
Charbon actif	300 – 500	50 – 60	10 – 30	Organiques/air Organiques/eau, CH ₄ , CO/H ₂

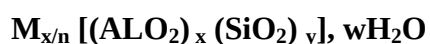
5-9- Terre naturelle et terre activée :

Ces adsorbants sont destinés au traitement de finissage des huiles, qui permet d'améliorer leurs qualités de différentes manières ; décoloration, élimination des produits aisément oxydables. On distingue les terres naturelles et les terres activées.

Les terres activées sont utilisées en percolation et sont régénérées par grillage des matières adsorbées, en présence d'un grand excès d'air, tandis que les terres activées trouvent plutôt leur emploi dans le traitement par contact et sont jetées après usage.

5-10- Tamis moléculaires :

Les tamis moléculaires sont des cristaux microporeux de silico-aluminates alcalins ou alcalino-terreux de formule générale :



N étant la valence du cation M, x et y des nombres entiers avec y/x égal ou supérieur à 1 et w le nombre de molécules d'eau par maille.

Le réseau cristallin est constitué par l'arrangement tridimensionnel de tétraèdres $[5\text{SiO}_4]$ et $[\text{AlO}_4]^-$ liés par leurs sommets. Ces enchaînements forment des polyèdres qui s'ordonnent selon une symétrie donnée pour former le cristal. L'espace vacant délimité par la charpente aluminosilicate est organisé par un réseau de cavités reliées par des pores de tailles uniformes. Le diamètre effectif des pores, variables selon le type de zéolithe (tamis moléculaire), est du même ordre de grandeur (3 à 10 Å) que celui de la plupart des molécules organiques, d'où le nom de tamis moléculaires donné à ces adsorbants. Les cations M et les molécules d'eau constituent les espèces extra-charpente. Les cations compensent les charges négatives induites par les atomes d'aluminium de la charpente et peuvent faire l'objet d'échange pour ajuster les propriétés d'adsorption. Leur nombre dépend du rapport Si/Al de la charpente. L'eau occupant le réseau poreux peut être désorbée par chauffage ou balayage de gaz sec, libérant ainsi un volume microporeux qui représente 20 à 50 % du volume du cristal.

Les zéolithes utilisées sont de types : A (3A, 4A, 5A), X et Y.

La nature des cations de compensation est un paramètre d'optimisation de la sélectivité de l'adsorbant. Ainsi la zéolithe A est synthétisée sous la forme Na, qui présente un diamètre de pores effectif de 3,8 Å (type 4A). Par échange du Na par K on prépare le type 3A qui présente une ouverture de pore plus petite à cause de la plus grande taille de l'ion K^+ . Ceci permet d'obtenir une zéolithe laissant entrer les molécules d'eau mais excluant les oléfines, utilisé pour le séchage des coupes oléfiniques.

Au contraire, par échange partiel du Na par du Ca on prépare le type 5A présentant une plus grande ouverture des pores et capable d'adsorber les paraffines linéaires en excluant les paraffines ramifiées.

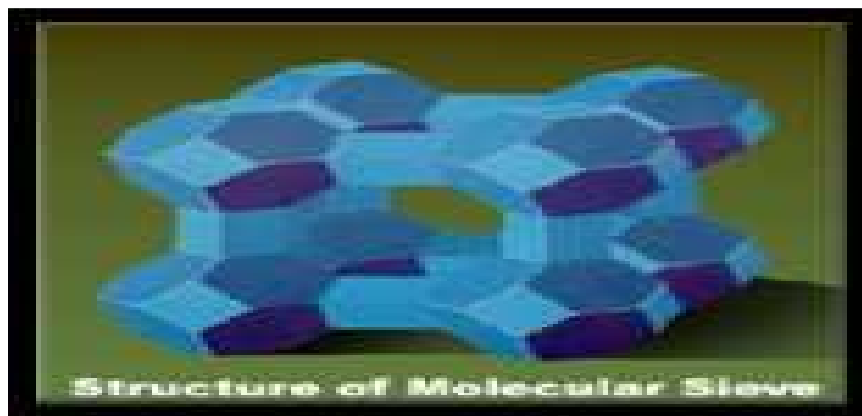


Fig. III-3 : Structure des tamis moléculaires

5-10-1 Composition chimique des tamis moléculaires :

3A: $0.6 \text{ K}_2\text{O} : 0.40 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2.0 \pm 0.1 \text{ SiO}_2 : x \text{ H}_2\text{O}$

4A: $1 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2.0 \pm 0.1 \text{ SiO}_2 : x \text{ H}_2\text{O}$

5A: $0.80 \text{ Ca O} : 0.20 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2.0 \pm 0.1 \text{ SiO}_2 : x \text{ H}_2\text{O}$

13X : $1 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2.8 \pm 0.2 \text{ SiO}_2 : x \text{ H}_2\text{O}$

La composition typique du tamis moléculaire UOP UI 94 est donnée dans le tableau suivant :

Tableau. III -5 : Composition chimique du tamis UOP UI 94

Composition(% mass)	UOP UI-94 1/8"
Al_2O_3	35 – 36
SiO_2	46 – 47
Na_2O	15 – 16
K_2O	<1
Ca O	<1
Mg O	<0,5
Fe_2O	<1
TiO_2	<0,5
P_2O_5	<0,5

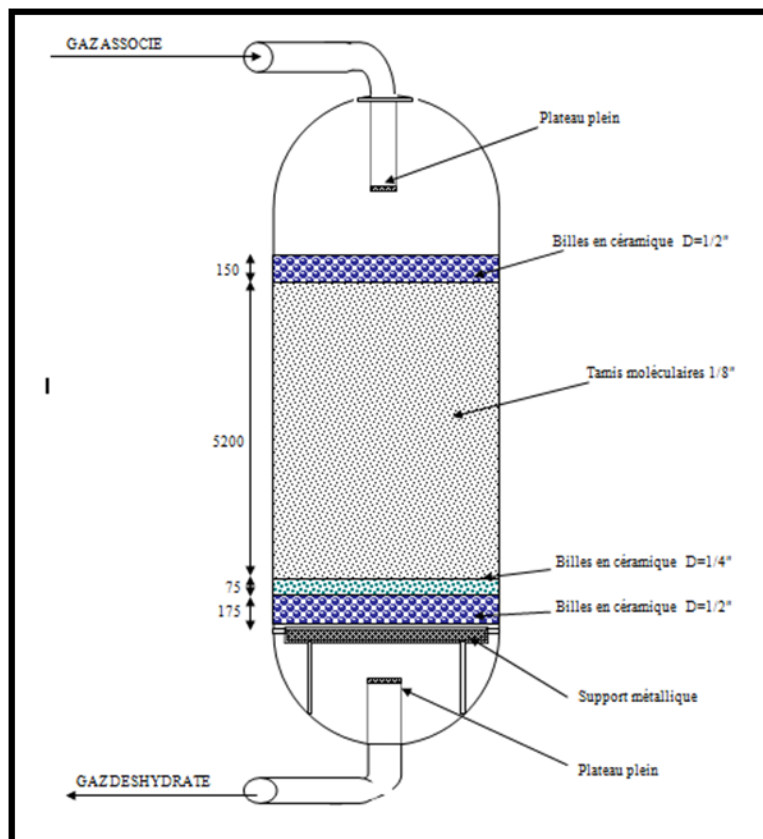


Fig. III-4 : Schéma du déshydrater gaz

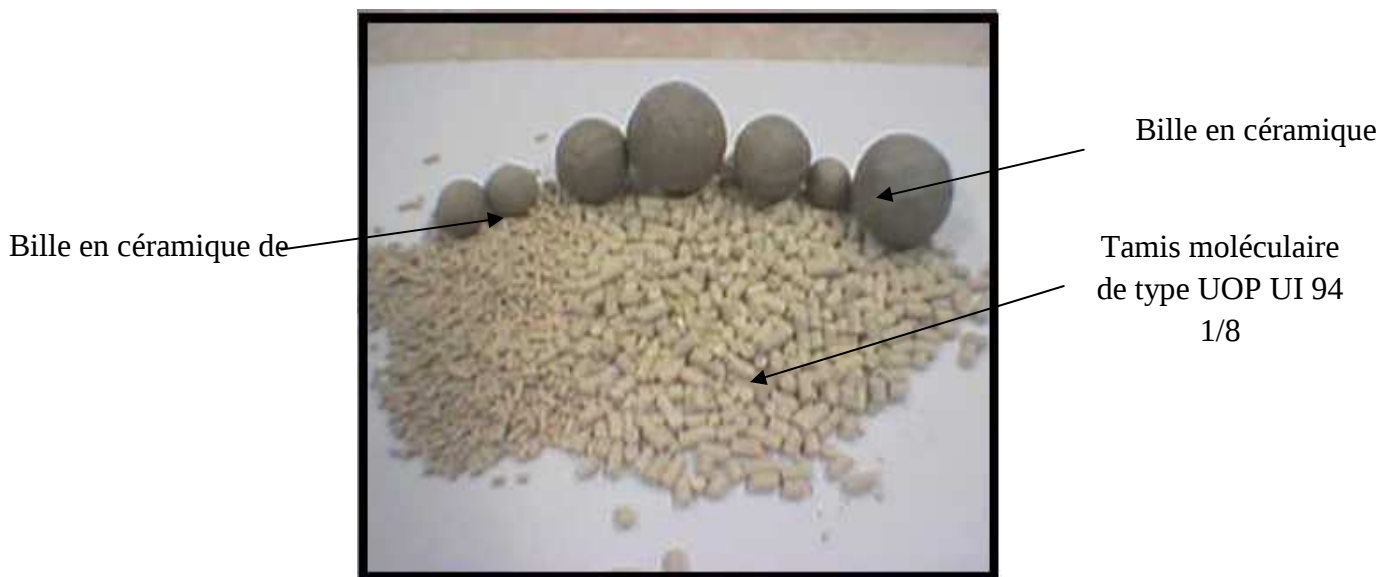


Fig. III-5 : Présentation d'une charge du déshydrater

Tableau. III-6 : Caractéristiques générales des tamis moléculaires

type de base	diamètre minimal des pores (Å°)	Forme commune	Capacité d'adsorption H ₂ O, % mass	Molécules adsorbés	Applications
3A	3	Poudre 1/16in bâtonné 1/8in bâtonné 8 x 12 granulé 4 x 8 granulé	23 20 20 20 20	Molécules avec un diamètre effectif <3 angströms, y compris H ₂ O et NH ₃	• Séchage des gaz craqués (séchage d'oléfines) • Séchage des liquids organiques
4A	4	Poudre 1/16in bâtonné 1/8in bâtonné 8 x 12 granulé 4 x 8 granulé 14 x 30 Mesh	28,5 22 22 22 22 22	Molécules avec un diamètre effectif <4 angströms, y compris éthanol, H ₂ S, C ₂ H ₄ , et C ₃ H ₆	• Séchage de l'hydrogène • Séchage de gaz d'hydrocraque • Séchage d'air à basse pression • Séchage de gaz naturel • Elimination de H₂S, CO₂ du gaz naturel • Séchage des liquides organiques
5A	5	Poudre 1/16in granulé 1/8in granulé	28 21,5 21,5	Molécules avec un diamètre effectif <5 angströms, y compris n-C ₄ H ₉ OH	• Séparation des n-paraffines des iso-paraffines et les hydrocarbures cycliques

				De C_3H_8 à $C_{22}H_{46}$	
10X	8	Poudre 1/16in bâtonné 1/8in bâtonné	36 28 28	Molécules avec un diamètre effectif <8 angströms, y compris les iso- parffines et les oléfines	• Séparation des hydrocarburesaro matiques
13X	10	Poudre 1/16in bâtonné 1/8in bâtonné 8 x 12 granulé 4 x 8 granulé	36 28,5 28,5 28,5 28,5	Molécules avec un diamètre effectif <10 angströms	• Séchage et purification de l'air (élimination simultanément de H_2O et CO_2)

5-11- Influence de quelques paramètres sur une unité d'adsorption :

Les performances d'une unité d'adsorption sont influencées par un certain nombre de facteurs. Certains de ces facteurs dépendent du système dans lequel évolue l'adsorbat, d'autres sont fonction de l'adsorbant lui-même. Cependant, ils exercent tous sans exception, une influence sur le phénomène de transfert de masse.

5-11-1- Zone de transfert de masse « ZMT » :

A l'intérieur de la colonne d'adsorption contenant du tamis moléculaire, la quantité de matière pouvant être adsorbée du fluide porteur au lit de tamis moléculaire, s'effectue au sein d'une zone appelée : zone de transfert de masse.

Par définition, cette zone est la partie du lit dans laquelle la teneur en adsorbat diminue de la concentration initiale (à l'entrée) à la concentration finale (à la sortie).

La zone de transfert de masse est influencée par :

- La vitesse superficielle du fluide à traiter
- La concentration de l'adsorbat dans la charge
- Pureté attendue de la charge (présence de molécules concurrentes)

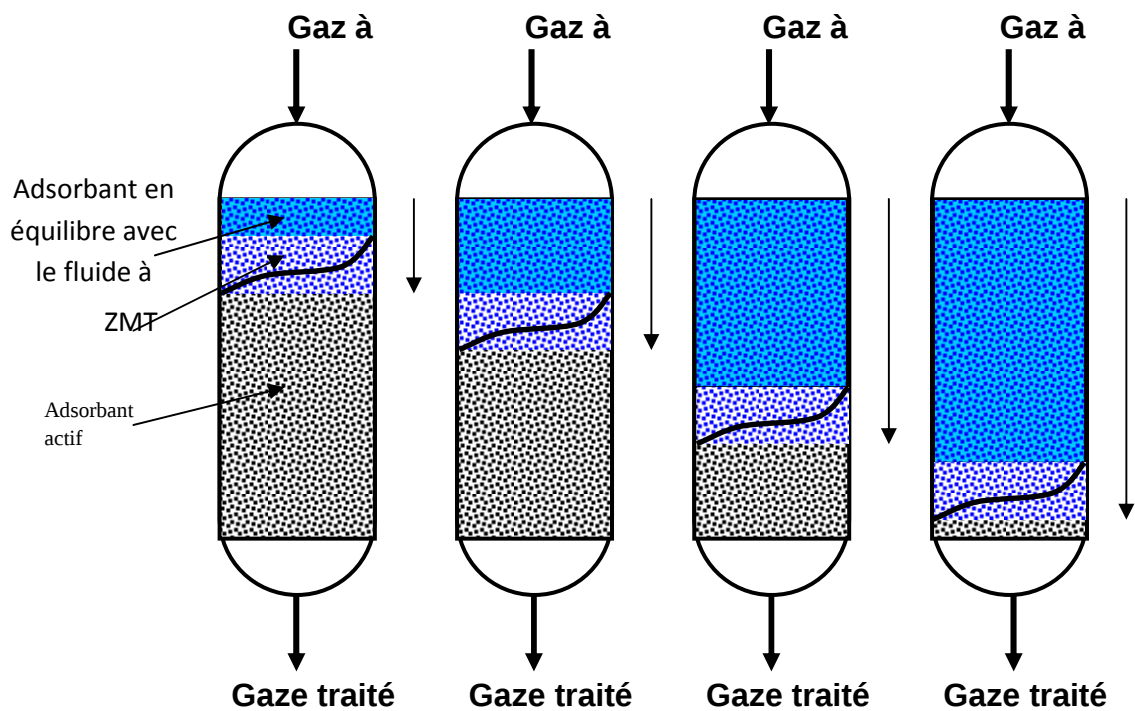


Fig. III -6 : Evolution de la zone de transfert de matière au cours du temps

5- 11-2- Evolution de la concentration de l'adsorbat au cours de l'adsorption :

La zone de transfert de masse subit une variation, les couches de l'adsorbant se saturent, ceci s'accompagne d'un déplacement de la ZMT jusqu'à atteindre la sortie de la colonne.

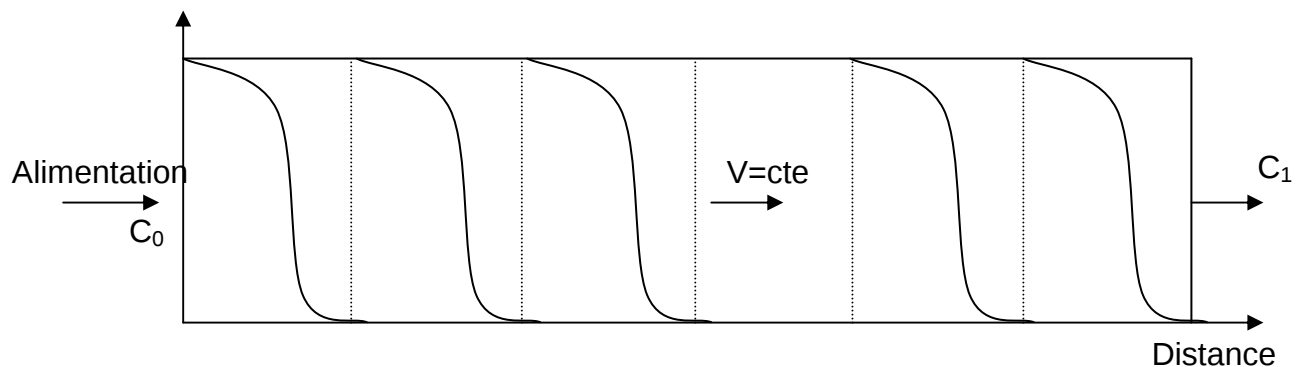


Fig. III – 7 : Evolution de la concentration de l'adsorbat au cours de l'adsorption

A l'instant où l'eau apparaît dans la charge à la sortie de la section de déshydratation s'appelle temps de rupture et il s'obtient quand le rapport $C1/C0 = 5\%$.

Si la charge continue son passage à travers le lit, on arrive à un instant où la concentration de l'eau dans l'effluent est presque égale à celle contenue dans la charge ($C1/C0 = 95\%$), c'est temps de saturation.

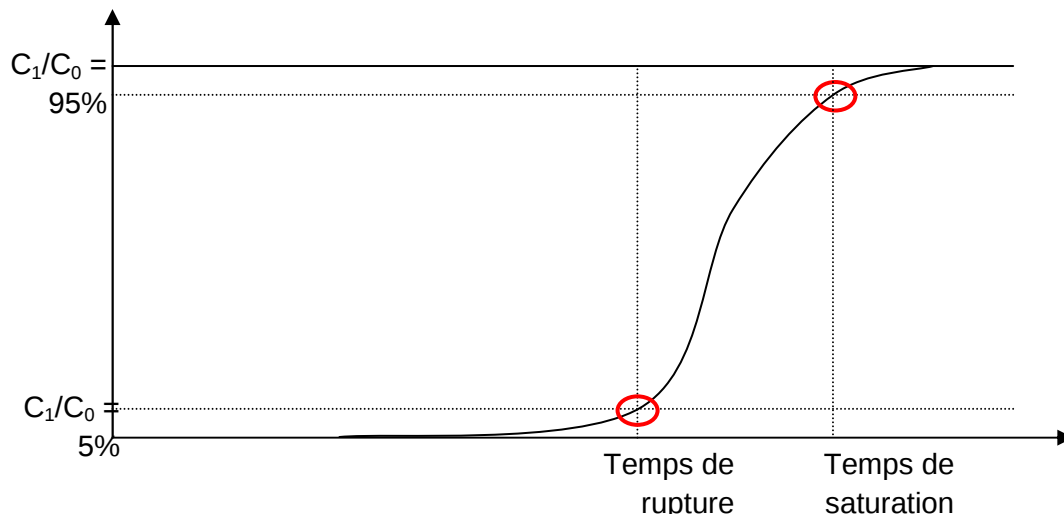


Fig. III -8 : Représentation d'une courbe de perçage

a. Température :

La capacité à l'équilibre des tamis moléculaires décroît au fur et à mesure que la température augmente. Tout phénomène d'adsorption s'accompagne d'un dégagement de chaleur (chaleur d'adsorption) et il en résulte une élévation de température. A cause de cet effet thermique, la capacité utile de l'adsorbant se trouve donc réduite.

b. Pression :

La pression de service n'a pas une grande importance en ce qui concerne le comportement des tamis moléculaires, à partir du moment où elle se situe dans la gamme des valeurs habituellement utilisées dans les installations industrielles de traitement de gaz et de liquides. Toutefois, une augmentation de la pression globale du système provoque un accroissement de la pression partielle du produit à adsorber, et l'on prévoit dans ce cas une capacité d'adsorption plus élevée.

c. Concentration :

La capacité d'adsorption des tamis moléculaires augmente si la concentration du produit à adsorber croît. Le plus grand avantage des tamis moléculaires réside dans l'obtention de capacités d'adsorption élevées pour de faible concentration du produit à adsorber.

d. Phase :

La phase (liquide ou gazeuse), dans laquelle les tamis moléculaires opèrent influence très largement la hauteur de la zone de transfert de masse. La vitesse d'adsorption en phase liquide est pratiquement égale à 1/10 de la vitesse d'adsorption en phase gazeuse. Ceci signifie que la vitesse de passage d'un système liquide doit être relativement faible pour maintenir la hauteur de la zone de transfert de masse, et par conséquent celle de la colonne, dans un ordre de grandeur raisonnable.

e. Vitesse de passage :

La possibilité de compenser une vitesse de transfert de masse faible par un temps de contact prolongé est applicable dans certaines limites. Une vitesse de passage trop faible pourrait soulever des problèmes de distribution. En phase gazeuse, les vitesses superficielles les plus favorables varient entre 5 et 15 mètres par minute. Par ailleurs, on ne doit pas descendre en dessous de limite correspondant au régime turbulent, car au régime laminaire, le transfert de masse s'effectue dans de mauvaises conditions. Par contre, une vitesse de passage trop élevée pourrait entraîner la formation de tourbillons.

6- Déshydratation par absorption : [10] [12]

Elle est réalisée afin d'éliminer l'eau se trouvant à l'état vapeur dans le gaz et pouvant subir un changement de phase avec le changement de la pression ou la température.

Pour ce, on injecte en continu un produit chimique ayant le pouvoir d'absorber l'eau, ce produit qui est le diéthylène Glycol. Cette injection se fait dans différents points des circuits pour éviter la formation de givre (hydrates) au niveau des sections de refroidissement du procédé.

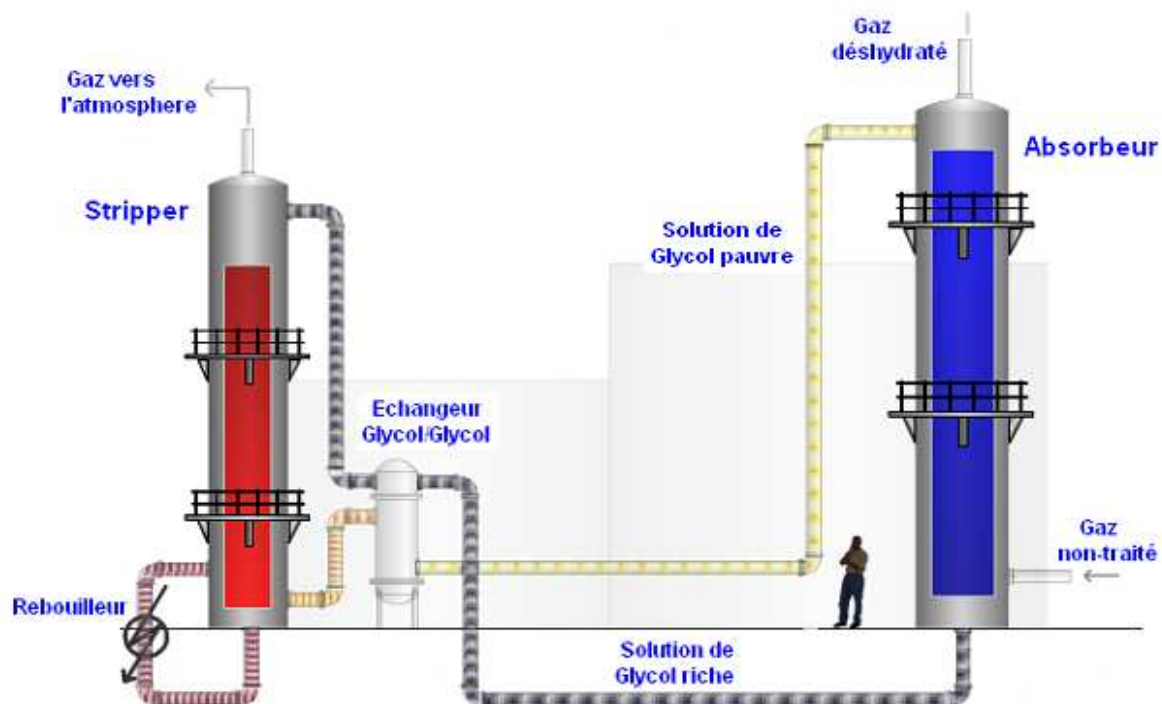


Fig. III-9 : Déshydratation par absorption avec une solution de glycol

6-1- Principe :

Le séchage du gaz naturel est assuré dans ce cas par un lavage à contre-courant avec un solvant présentant une forte affinité pour l'eau, cette solution est le plus souvent un glycol.

Les propriétés recherchées pour le solvant sont les suivantes :

- Grande affinité pour l'eau.
- Caractère non corrosif.
- Stabilité à l'égard des hydrocarbures.
- Stabilité thermique.
- Régénération facile.
- Viscosité réduite.
- Faible tension de vapeur.
- Solubilité dans les hydrocarbures réduite.
- Faible tendance au moussage et à la formation d'émulsion.

6-2- Type d'absorbants :

1. Ethylène glycol (MEG) $C_2H_6O_2$.
2. D'éthylène glycol (DEG) $C_4H_{10}O_3$.
3. Tri éthylène glycol (TEG) $C_6H_{14}O_4$.
4. Méthanol CH_3OH .
5. Ammoniac NH_3 .

6-3- Utilisation du glycol :

Le choix de la solution de glycol est lié directement à son hygroscopicité « sa tendance à absorber l'eau », qui dépend de sa concentration. La vapeur d'eau est absorbée par la solution glycol, cette absorption est réalisée dans le cas où la pression partielle de la vapeur d'eau dans le gaz en contact avec cette solution est supérieure à celle de l'eau dans la solution.

La compatibilité moléculaire du solvant et de soluté (glycol –eau) joue également un rôle important pour la détermination de l'hygroscopicité. En général la grande attraction moléculaire entre le solvant et le soluté ; (le glycol avec leurs éthoxy et leur groupes d'hydroxydes), ont une forme intermoléculaire similaire avec l'eau, par conséquent, ils ont une haute affinité pour l'eau et hautement associés avec les liaisons hydrogène.

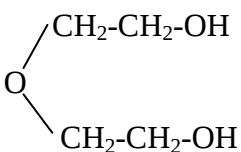
Le mono éthylène glycol (MEG), diéthylène glycol (DEG), et le tri éthylène glycol (TEG) sont les principaux produits utilisés pour la déshydratation du gaz naturel. Les facteurs qui ont amené à leur emploi sont leur stabilité excellente à la chaleur ainsi que leur basse tension de vapeur.

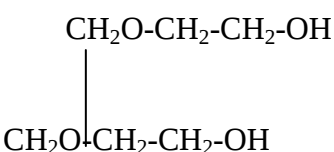
6-3-1- Les différents types de glycol :

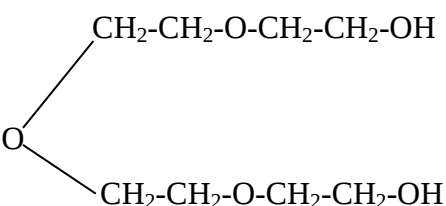
La forme générale des glycols est : $(C_2H_4O)_n HOH$.

Il existe plusieurs types de glycol :

❖ Le mono éthylène glycol (MEG) : $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$.

• Le d'éthylène glycol (DEG) 

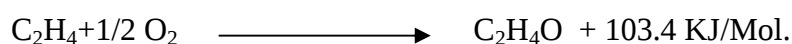
❖ Le triéthylène glycol (TEG) 

❖ Le tirtaéthylène glycol (T4EG) 

6-3-2- Fabrication des glycols :

L'oxydation de l'éthylène se fait directement en présence d'un catalyseur à l'argent, à température élevée.

La réaction est la suivante :



L'énergie thermique est récupérée pour produire de la vapeur. Le principal sous-produit est le dioxyde de carbone obtenu selon la réaction :



Une faible partie de l'oxyde d'éthylène se transforme également en acétaldéhyde $\text{CH}_3\text{-CHO}$, décomposé par la suite en CO_2 et H_2O il n'en reste que des traces (de l'ordre de ppm)

Les glycols sont ensuite obtenus à partir de l'oxyde éthylène selon les réactions suivantes :

1. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-OH (MEG)}$
2. $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{H(OCH}_2\text{-CH}_2\text{)}_2\text{OH (DEG)}$
3. $\text{H(OCH}_2\text{-CH}_2\text{)}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{H(OCH}_2\text{-CH}_2\text{)}_3\text{OH (TEG)}$.

Toutes ces réactions ont lieu en phase liquide, à haute pression.

Matière première :

Ethylène à 99.9% (en mole) de pureté minimale.

Oxygène à 99.5% (en mole) de pureté minimale. [10]

6-3-3- Propriétés Physico-chimiques des glycols :

Le tableau suivant résume les propriétés physico-chimiques de différents types de glycols qui peuvent être utilisés :

Tableau. III -7 : Propriétés Physico-chimiques des glycols

	Mono éthylène glycol	Di éthylène glycol	Tri éthylène glycol	Tetra éthylène glycol
SIGLE	MEG	DEG	TEG	T4EG
Formule chimique globale	$C_2H_6O_2$	$C_4H_{10}O_3$	$C_6H_{14}O_4$	$C_8H_{18}O_5$
Masse molaire (Kg/K Moles)	62.068	106.122	150.175	194.228
Point de fusion °C	-13	-10.45	-07.35	-5
Point d'ébullition °C	197.3	245	277.85	307.85
TVR à 25°C	12.24	0.27	0.05	0.007
DENSITE à 25 °C (Kg/m ³)	1.110	1.113	1.119	1.120
Viscosité absolue 25°C (pa.s)	0.07771	0.03021	0.03673	0.04271
Viscosité absolue à 60°C (pa.s)	0.00522	0.00787	0.00989	0.01063
Chaleur spécifique j/kg °k	2395	2307	2190	2165
Point d'éclair °C	111.1	123.89	176.67	196.11

7- Déshydratation par refroidissement :

La condensation de l'eau est liée au refroidissement du gaz obtenu par simple détente du fait de l'effet Joule-Thomson. Cette opération est réalisée sur certains gisements à pression élevée (GRONINGUE...) et est précédée d'une injection d'inhibiteur de formation d'hydrates (glycol) qui est recyclé.

Ce traitement condense également la fraction lourde des hydrocarbures du gaz brut (dégazolinage) et permet d'ajuster simultanément le « point de rosée hydrocarbures ».

Le procédé IFPEXOL fait appel également à ce principe, mais il utilise du méthanol qui est injecté comme anti-hydrates et antigel dans le gaz avant refroidissement. [7]

Le méthanol et l'eau sont mélangés dans la phase liquide condensée issue d'un séparateur. Le méthanol est ensuite recyclé en majeure partie par un stripping au gaz brut de l'eau condensée. Le gaz traité contient cependant du méthanol résiduel qu'il convient de compenser par un appoint pour maintenir la quantité de méthanol nécessaire au bon fonctionnement du procédé.

7-1- Le principe :

Ce principe, illustré par l'encadré ci-dessous correspondant au procédé IFPEXOL (IFP), consiste à refroidir le gaz pour retirer les espèces indésirables par condensation puis Séparation liquide/gaz. [7]

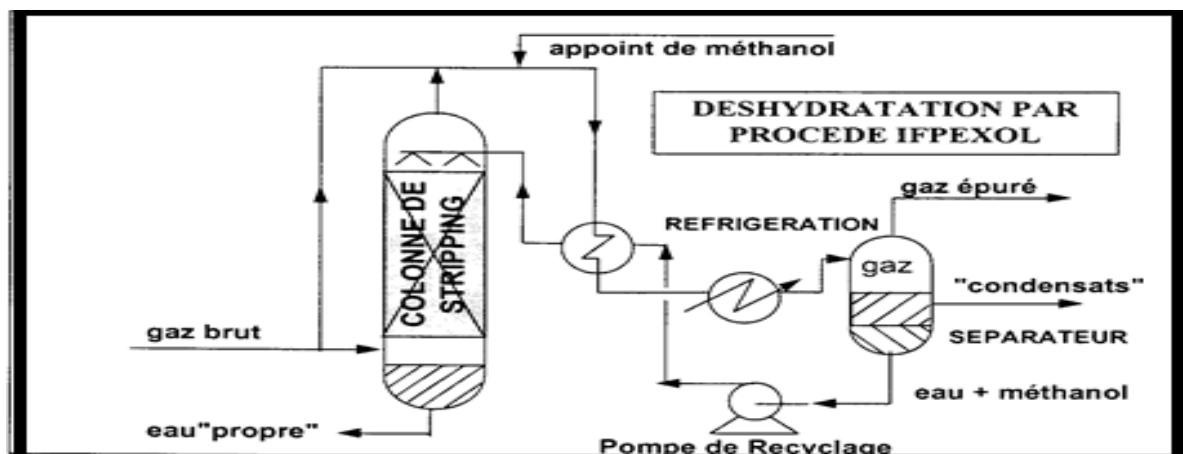


Fig. III -8 : Représentation d'une courbe de perçage

7-2- Densité de vapeur :

Les vapeurs sont plus lourdes de 3 à 4 fois supérieures en termes de densité par rapport à l'air.

8- Déshydratation par membranes:

8-1- Techniques de séparation des gaz par membranes :

Il est possible de fractionner un mélange gazeux en mettant à profit l'inégale diffusivité de ses constituants à travers une membrane convenablement choisie selon la nature et la structure de la membrane, plusieurs procédés de séparation peuvent être envisagés dont les principaux sont la diffusion gazeuse et la perméation gazeuse, procédés qui seront les seuls à être considérés dans cet article.

Les autres mécanismes de séparation de gaz par membranes sont basés sur le transfert transméallique à travers des feuilles métalliques non poreuses, sur les différences d'affinités d'adsorption ou de condensation capillaire dans des films microporeux et sur le transport facilité dans des liquides immobilisés dans des parois poreuses. [9] [8]

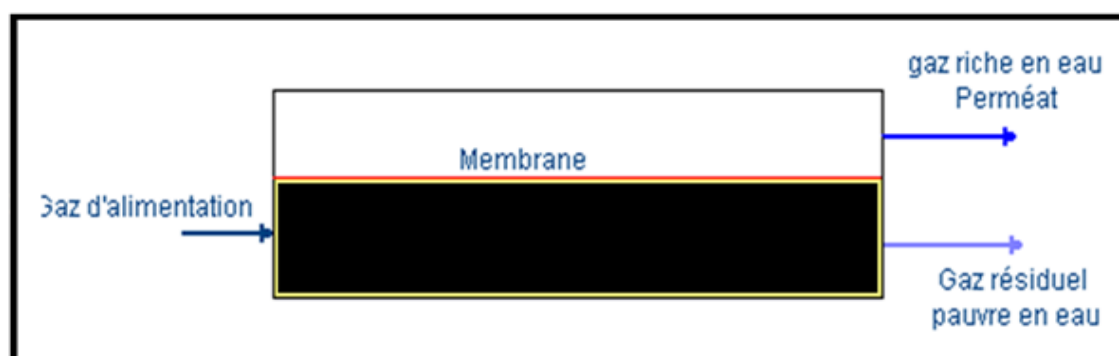


Fig. III -10 Techniques de séparation des gaz par membranes

8-2- Caractéristiques du gaz à déshydrater et de la membrane utilisée :

Tableau. III-8 : Caractéristiques du gaz à déshydrater et de la membrane utilisée

Constituant du gaz	Alimentation		Performances de la membrane		
	Débit (Nm ³ /h)	Fraction molaire (%)	Perméabilité		Sélectivité par rapport à CH ₄
			[Ncm ³ /(cm ² · s · cmHg)]	[mol/(h · m ² · bar)]	
H ₂ O	2 599,3	0,623 34	0,030 00	36 169,20	300,0
N ₂	4 144,0	0,993 77	0,000 09	108,51	0,9
CO ₂	20 720,0	4,968 83	0,000 20	241,13	2,0
H ₂ S	414,4	0,099 38	0,000 30	361,69	3,0
CH ₄	364 672,6	7,451 46	0,000 10	120,56	1,0
C ₂ H ₆	12 639,2	3,030 99	0,000 09	108,51	0,9
C ₃ H ₈	4 144,0	0,993 77	0,000 08	96,45	0,8
C ₄ H ₁₀	4 144,0	0,993 77	0,000 08	96,45	0,8
C ₅ H ₁₂	3 522,4	0,844 70	0,000 08	96,45	0,8
TOTAL	417 000,0				

8-3- Mise en œuvre membranes :

Modules, étages, cascades Tout comme l'osmose inverse et l'ultrafiltration (Techniques séparatives à membranes : Considérations théoriques [J 2 790] et Osmose inverse et ultrafiltration. Technologie et applications [J 2 796]), les membranes de perméation nécessitent, pour être utilisées, d'être montées dans des appareils appelés modules ou perméateurs. Un ou plusieurs modules assemblés entre eux d'une certaine façon constituent un étage. Plusieurs étages en série constituent une cascade. Pour la perméation, au niveau des appareils de taille industrielle significative, il n'y a guère que deux types de modules sur le marché : [9]

- ❖ les modules spiraux.
- ❖ les modules à fibres creuses.

8-3-1- Modules spirales

Les modules spirales utilisés en perméation ont une structure) qui, naturellement, rappelle celle des modules spirales utilisés en osmose inverse ou en ultrafiltration. Ils sont essentiellement constitués par l'empilement de quatre membranes planes enroulées en spirales autour d'un tube central creux, destiné à collecter le gaz basse pression qui a pénétré. Cet empilement comporte par spire :

- ❖ un espaceur pour le compartiment HP situé entre deux spires consécutives ;
- ❖ une membrane de perméation qui délimite la frontière entre compartiments HP et BP
- ❖ un collecteur plan pour drainer dans le compartiment BP le gaz pénétré et l'amener dans le tube collecteur central ;
- ❖ une deuxième membrane de perméation. Les rouleaux de membranes sont insérés dans des corps de pression cylindriques, dotés d'un système de joints aux extrémités.

Ce type de module a surtout été développé, pour la perméation, par des petites sociétés américaines comme Separex et Envirogenics Systèmes. Son principal avantage est la simplicité (membranes planes de conception relativement artisanale) ; son principal inconvénient réside dans le fait que sa compacité (surface de membrane mise en œuvre rapportée au volume de l'installation) est 10 à 100 fois plus faible que celle des modules à fibres creuses. [9] [8]

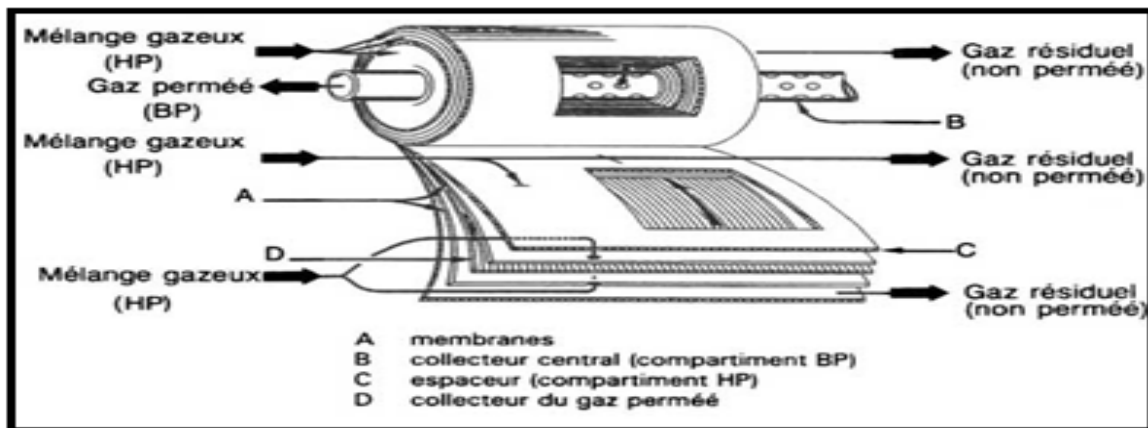


Fig. III -11 : schéma de principe Module spirale

8-3-2- Modules à fibres creuses :

Ce sont eux qui, pour la perméation, font l'objet des réalisations industrielles les plus importantes. Leur compacité est de l'ordre de quelques milliers de mètres carrés de membrane par mètre cube d'installation. De façon générale, ces modules sont constitués d'un faisceau de fibres creuses capillaires (de diamètre externe inférieur à 1 mm), placé à l'intérieur d'une enceinte cylindrique en métal. Le mélange gazeux à séparer (haute pression) circule à l'extérieur des fibres, le gaz perméé circule à l'intérieur des fibres et est collecté à une ou aux deux extrémités des fibres. Il existe plusieurs variantes possibles de modules à fibres creuses.

Parmi les principales, citons celle mise au point par Monsanto où les fibres creuses sont bouchées à une extrémité, et celle de Dow Chemical où les fibres creuses sont ouvertes à leurs deux extrémités. La nature des écoulements internes correspondant à ces diverses variantes sera détaillée dans le paragraphe. [9]

8-3-3- Étages :

8-3-3-1- Un étage de perméation peut être représenté par une Boîte avec :

- une entrée haute pression : le mélange à fractionner.
- une sortie moyenne pression : le débit « appauvri » en constituant le plus perméante.
- une sortie basse pression : le débit « enrichi » en constituant le plus perméante.

L'étage le plus simple sera bien évidemment constitué d'un module unique (quel que soit le type de ce module) ou de plusieurs modules identiques mis en parallèle. Le calcul des performances d'un tel étage se ramènera donc au calcul des Performances d'un module.

Il est possible que les performances séparatrices d'un seul module ne permettent pas d'atteindre l'appauvrissement ou l'enrichissement souhaités pour le procédé. On est amené, dans ces conditions, à envisager des étages doubles. Il y en a deux types, Décrits ci-après. [9]

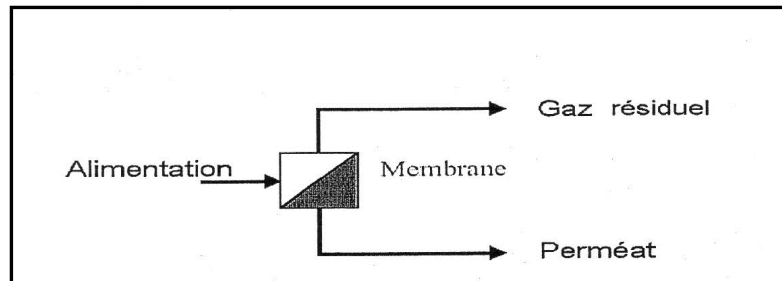


Fig. III -12 : Étage de permutation

8-3-3-2- L'étage double appauvrissant :

Les deux modules que comporte l'étage sont montés comme indiqué, leurs capacités à appauvrir sont mises en série. La sortie BP de l'étage est la sortie BP du premier module ; la sortie MP de l'étage est la sortie MP du second module. Le calcul des performances d'un tel étage (détermination de ses deux sorties connaissant son alimentation) nécessite une itération par suite du bouclage BP2-HP1. Il est à noter que les coefficients de partage des flux (rapport du débit perméat au débit d'alimentation) étant relativement faibles pour les modules de permutation, les deux modules d'un tel étage seront de dimensions très voisines, car leurs flux HP sont du même ordre de grandeur. [9]

8-3-3-3- L'étage double enrichisseur :

Les deux modules que comporte l'étage sont montés comme indiqué ; leurs capacités à enrichir sont mises en série. La sortie BP de l'étage est la sortie BP du second module ; la sortie MP de l'étage est la sortie MP du premier module. Le calcul des performances d'un tel étage nécessite

Une itération par suite du bouclage MP₂-HP₁. Il est à noter (pour des considérations de même nature que précédemment) que les deux modules de ce type d'étage seront de dimensions sensiblement différentes. Qu'ils soient appauvrissants ou enrichisseurs, les étages doubles ont certes des performances séparatrices supérieures à celles d'un étage simple ; par contre, dans la plupart des cas, un compresseur est nécessaire, dont le coût grève considérablement l'économie du procédé. [9]

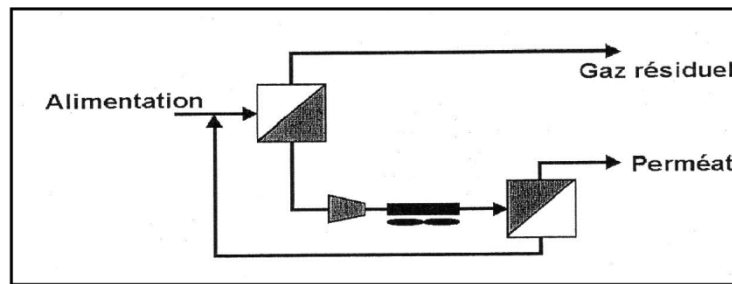


Fig. III -13 : L'étage double enrichisseur

Le coefficient de partage des flux (rapport du débit perméat au débit entrant) qui permet d'estimer la quantité de gaz perdue lors de l'opération. C'est à l'aide de ces indicateurs que nous nous proposons de mesurer la sensibilité à différents paramètres du procédé de séparation par Perméation, et ce avec des valeurs numériques correspondant au cas particulier de la déshydratation des gaz d'hydrocarbures.

Les paramètres dont nous allons étudier l'influence sont de différents types :

- ✓ paramètres géométriques ou de structure (nature des écoulements, longueur et diamètre des fibres) .
- ✓ paramètres opératoires (pressions haute et basse) .
- ✓ coefficient de contre-diffusion et débit de balayage du gaz porteur BP.

Pour les deux premiers types de paramètres (géométriques et opératoires), nous utiliserons une membrane sans contre-diffusion et quel que soit le paramètre dont nous analyserons l'influence, nous ferons l'étude, tout autre paramètre ayant sa valeur nominale indiquée ci-après :

- ✓ composition et débit du gaz à traiter d'une part, caractéristiques séparatrices de la membrane
- ✓ température de préchauffage : 70 °C
- ✓ haute pression : 5 MPA (50 bar) à l'entrée
- ✓ basse pression : 0,15 MPA (1,5 bar) à la sortie
- ✓ teneur en eau requise après traitement : 145 ppm
- ✓ 0,50 mm de diamètre et épaisseur 0,10 mm
- ✓ coefficient de contre-diffusion $k = 0$
- ✓ pas de gaz porteur en BP.

8-4- Sensibilité aux grandeurs géométriques :

8-4-1- Influence de la nature des écoulements et de la longueur de la fibre :

On voit clairement sur la figure 13 qu'il n'y a pratiquement pas de différence entre les écoulements parallèles à Co-courant et ceux à contre-courant. En effet, la notion classique en génie chimique de réacteurs à Co-courant ou à contre-courant perd ici toute sa signification, par suite de l'hypothèse fondamentale faite sur la loi de transfert au niveau local pour un coefficient de contre-diffusion nul.

La petite différence constatée entre Co-courant et contre-courant résulte directement de la différence de variation, le long des fibres, du gradient total des pressions HP et BP. En fait, la caractéristique de ces deux types d'écoulement est avant tout qu'il n'y a qu'une seule extrémité des fibres ouverte à l'écoulement basse pression (sortie du gaz périmée). L'augmentation rapide de la surface de Membrane et du coefficient de partage des flux avec la longueur des fibres ne font que traduire l'importance considérable des pertes de charge à l'intérieur des fibres (côté BP).

C'est l'importance de ce phénomène qui permet de comprendre pourquoi l'écoulement à courants croisés (caractérisé surtout par le fait que les fibres sont ouvertes aux deux extrémités) a des performances nettement meilleures, qu'il s'agisse de la surface de membrane nécessaire ou du coefficient de partage des flux.

Nous ne nous intéresserons désormais qu'à ce type d'écoulement : courants croisés, fibres à deux sorties BP. [9]

8-4-2- Influence du diamètre des fibres

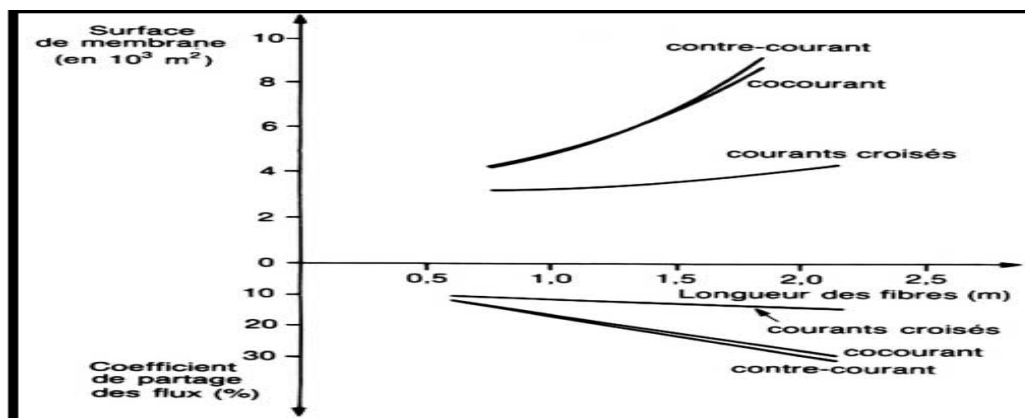


Fig. III -14 : Influence de la longueur des fibres et de la nature des écoulements HP et BP sur les performances du procédé.

Là encore les variations constatées sont directement interprétables par les variations concomitantes des pertes de charge BP.

Notons par ailleurs que, pour cette étude, nous n'avons pas pris en compte la résistance mécanique des fibres à la pression.

Rappelons enfin que, lorsque le diamètre des fibres augmente, la compacité de l'installation (surface de membrane par unité de volume) diminue. [9]

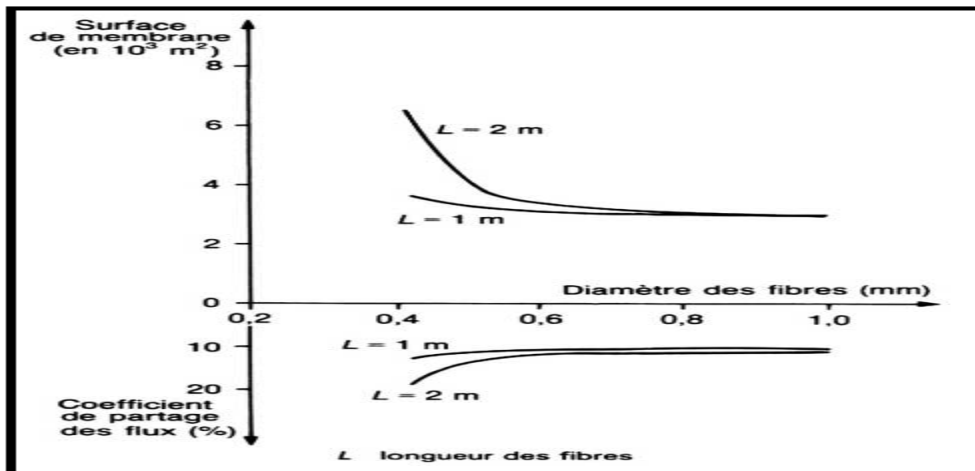


Fig. III -15 : Influence du diamètre des fibres sur les performances du procédé

8-5- Influence de la pression :

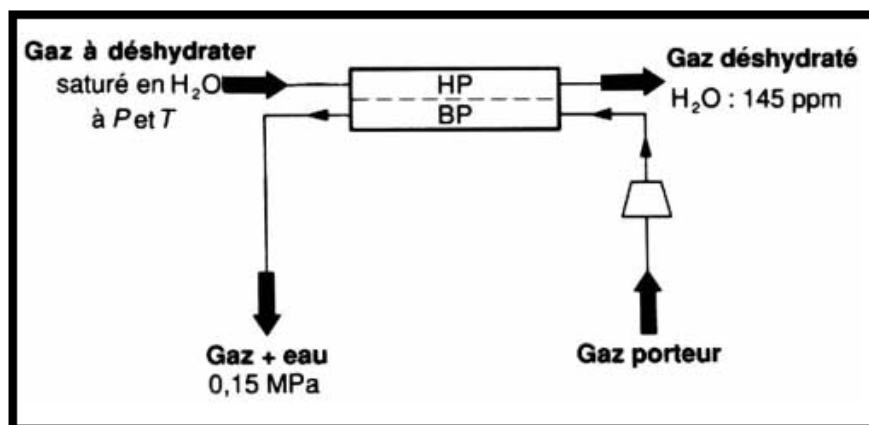


Fig. III – 16 : Schéma du procédé de déshydratation avec des membranes à contre-diffusion

8-5-1- Influence de la haute pression :

En même temps que la HP, nous avons fait varier la température à seule fin de pouvoir maintenir la teneur en eau du gaz à traiter à sa valeur nominale ($\approx 6\,000$ ppm), sans risquer de condensation.

La gamme de température T ainsi couverte s'étend de 50 à $70\,^{\circ}\text{C}$. Nous n'avons pas pris en compte l'effet de la variation de température sur la perméabilité de la membrane. Comme précédemment, nous n'avons pas tenu compte de la résistance mécanique des fibres à la pression. Dans ces conditions, la figure 15 montre bien qu'une augmentation de la HP est

toujours bénéfique. Le fait que les courbes deviennent moins pentues dans la zone des hautes pressions traduit l'importance croissante

Des pertes de charge BP (le flux périmée étant de plus en plus important). [9]

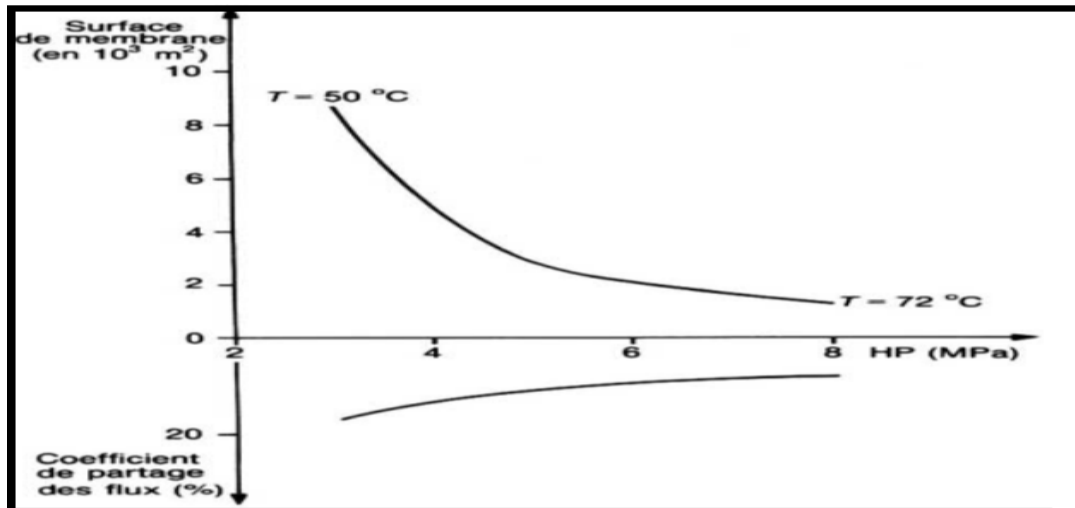


Fig. III -17 : Influence de la haute pression (courants croisés) Sur les performances du procédé

8-5-2- Influence de la basse pression :

Il s'agit naturellement de la valeur de la basse pression à la sortie des fibres. On constate qu'augmenter cette basse pression se traduit toujours par une chute des performances, plus importante d'ailleurs en surface d'échange qu'en coefficient de partage des flux [9]

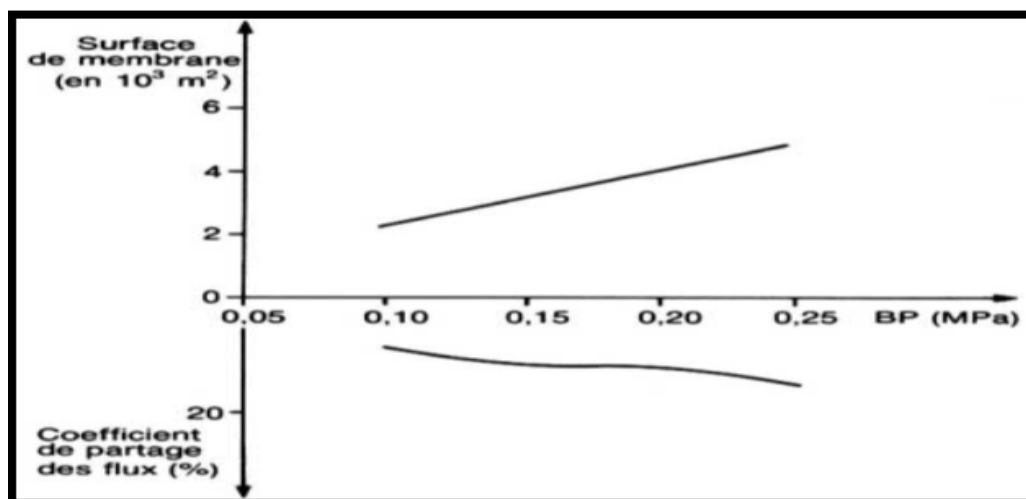


Fig. III -18 : Influence de la basse pression (courants croisés) Sur les performances du procédé

8-6- Sensibilité au coefficient de contre-diffusion et au débit de balayage :

Une telle étude de sensibilité n'a évidemment d'intérêt que pour des membranes dont le coefficient de contre-diffusion k est différent de zéro. La loi de transfert fait alors intervenir les pressions partielles amont et aval sur l'axe de la fibre et l'on retrouve les notions classiques en génie chimique : dans ces conditions, les modes d'écoulement les plus performants en séparation sont les écoulements à contre-courant et, par ailleurs, tout ce qui peut augmenter le facteur potentiel de transfert est bénéfique. C'est le cas, en particulier, d'une dilution BP. Nous nous intéressons donc ici exclusivement à des écoulements parallèles à contre-courant et opérons la dilution BP en utilisant un gaz porteur. La composition et le débit du gaz à traiter sont les mêmes que précédemment, les caractéristiques opératoires (température, pression, teneur en H_2O requise) sont également les mêmes, les fibres sont identiques. Par contre, pour les caractéristiques de membrane, nous prendrons des valeurs du même ordre de grandeur que celles que nous déterminerons comme pouvant être considérées comme un « objectif » pour des membranes à contre-diffusion utilisables en déshydratation, en l'occurrence ici :

- perméabilité au méthane : $G_{CH_4} = 10^{-5} \text{ Ncm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg})$
- sélectivité vapeur d'eau /méthane : $\alpha_{H_2O/CH_4} = 500$.

8-6-1- Influence du coefficient de contre-diffusion :

Bien que nous ne sachions pas agir sur ce coefficient, il importera toujours d'en déterminer rapidement la valeur pour une séparation donnée car, est considérable. Dans le cas présent, la surface de membrane nécessaire et le coefficient de partage des

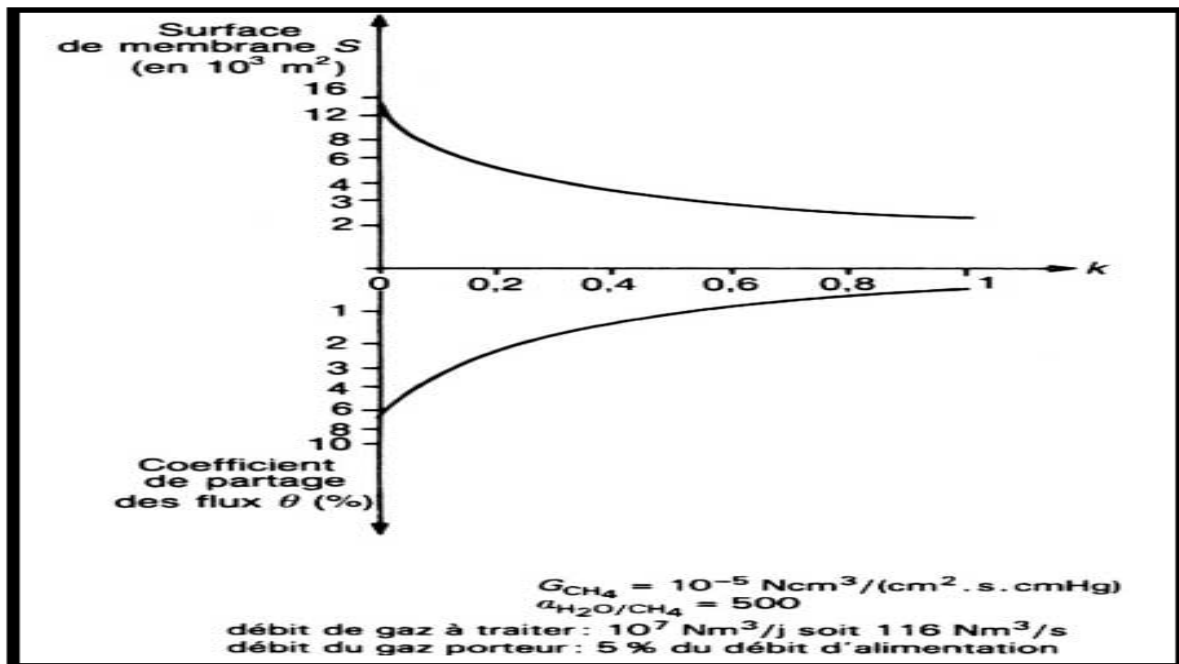


Fig. III -19 : Membranes à contre-diffusion : influence du coefficient de contre-diffusion sur les performances

8-6-2- Influence du débit de gaz porteur :

- lorsque le débit de gaz porteur croît de 0 à 5 % du débit d'alimentation, le gain sur S et θ est notable
- au-delà de 5 %, il y a encore un gain en θ , mais relativement faible
- au-delà de 5 %, jusqu'à environ 8 %, il y a encore un léger gain en S ; au-delà de 8 % du débit d'alimentation, un accroissement du débit de gaz porteur devient pénalisant pour S (ce phénomène est lié à l'accroissement concomitant des pertes de charge BP).

C'est pourquoi, dans tout ce qui suit, nous prendrons un débit de gaz porteur égal à 5 % du débit d'alimentation. [9]

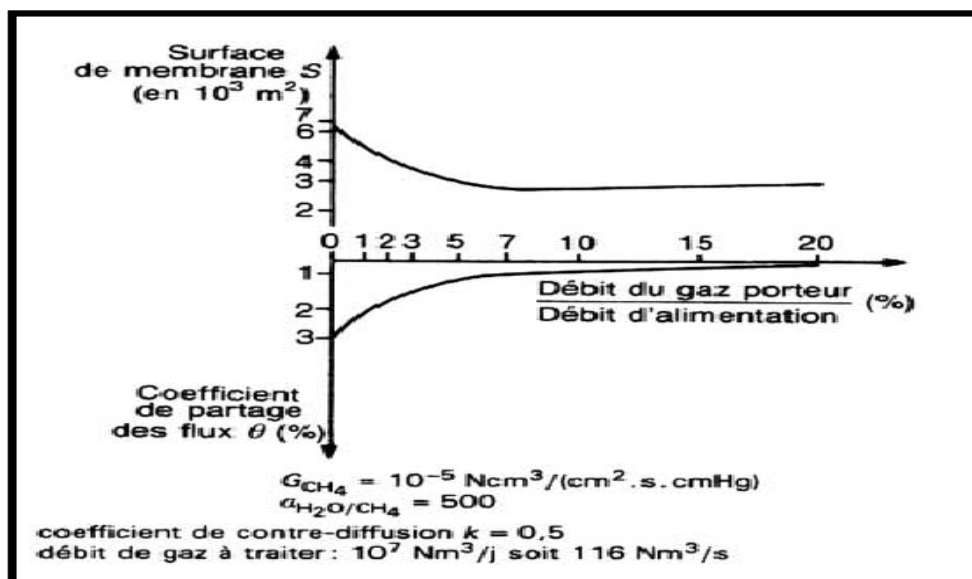


Fig. III -20 : Membranes à contre-diffusion : influence du débit de gaz porteur sur les performances.

CHAPITRE

IV

PARTIE SIMULATION

1- simulation des procédés industriels :

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Un modèle n'est pas une représentation exacte de la réalité physique, mais il est seulement apte à restituer les caractéristiques les plus importantes du système analysé. Il existe plusieurs types de modèle d'un système physique : allant du modèle de représentation qui ne s'appuie que sur des relations mathématiques traduisant les grandes caractéristiques de son fonctionnement, jusqu'au modèle de connaissance complexe issu de l'écriture des lois physiques régissant les phénomènes mis en jeu. Le choix du type de modèle dépend principalement des objectifs poursuivis. [13]

Les simulateurs de procédés chimiques utilisés classiquement dans l'industrie chimique ou para chimique, peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. Ils sont basés sur la résolution de bilans de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques, ... et sont à même de fournir l'information de base pour la conception. Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement d'appareil, analyse du fonctionnement pour différentes conditions opératoires, optimisation), pour l'optimisation de procédés existants et l'évaluation de changements effectués sur les conditions opératoires.

Ces simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres des lois de tension de vapeur, ...). Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour des modules suivants :

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité PFD (Process Flow Diagram).

- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.
- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles.

2- Simulation statique et dynamique

Il y a deux modes de fonctionnement dans un simulateur : statique (ou stationnaire) et dynamique (transitoire). Les simulateurs statiques résolvent des équations statiques qui traduisent le fonctionnement en régime permanent (à l'équilibre), tandis que les simulateurs dynamiques permettent d'évaluer l'évolution des variables dans le temps à partir de la résolution de systèmes d'équations différentielles. Les simulateurs commerciaux les plus connus sont Aspen Plus (Aspen Technologies), Design II (de WinSim), HYSYS (Hyprotech), PRO/II (Simulation Sciences), Prosim et CHEMCAD. [16]

3- Concepts et Caractéristiques du simulateur HYSYS [13]

HYSYS est un simulateur de conception orientée-objets. Tout changement spécifié sur un élément est répercuté dans tout le modèle. Dans ce qui suit, on définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur HYSYS:

- « Fluid Package » : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leurs affecte les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs. Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.
- « Process Flow Diagram » : ce diagramme permet de visualiser les courants et les opérations unitaires, représentées par des symboles dans le « Flowsheet », ainsi que la connectivité entre les courants, les opérations unitaires et les tableaux des propriétés des courants.
- « Workbook » : il permet d'avoir accès à l'information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.
- « Desktop »: c'est l'espace principal de HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception.
- « Property view » : il contient l'information décrivant un objet (opération ou courant)

- « Simulation Case » (fichier de simulation) : c'est l'ensemble des « Fluid Packages », « Flowsheets » et « Flowsheet Elements » qui constituent le modèle.

4- Les modèles thermodynamique de HYSYS :

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

La réussite de la simulation dépend du choix du modèle thermodynamique, parce que ce dernier est établi pour une classe de fluide et un domaine de conditions P et T recommandés en utilisant des hypothèses et des suppositions pratiques.

Les modèles thermodynamiques basés sur les équations d'état sont utilisés pour le calcul des systèmes d'hydrocarbure et des systèmes de faible non idéalité. Ils peuvent être utilisés pour calculer des propriétés thermodynamique tel que : le facteur de compressibilité, le volume molaire, la masse volumique, l'enthalpie résiduelle, l'énergie libre résiduelle, le coefficient de fugacité, la constante d'équilibre et l'ensemble des dérivées de ces propriétés par rapport à la température et aux fractions molaires.

Le modèle thermodynamique utilisé pour notre travail est basé sur l'équation de Peng-Robinson, ce dernier est le plus recommandé pour le domaine de gaz et de brut [14].

4-1 Equation de PENG-ROBINSON (PR) : [14]

Elle est très recommandée pour le traitement du gaz, notamment au voisinage du point critique.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+2bV-b^2} \quad \text{..... (1)}$$

L'équation cubique en Z (coefficient de compressibilité) s'écrit :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + Z(A-3B-2B) - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad \text{..... (2)}$$

Avec:

$$A = a \frac{P}{R^2 T^2}, B = b \frac{P}{R T}, Z = \frac{PV}{RT} \quad \text{..... (3)}$$

$$a = 0,45724 \left(\frac{R^2 T_C^2}{P_C} \right) \alpha \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + m \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$b = 0,0778 \left(\frac{RT_C}{P_C} \right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

5- But de la simulation :

Simulation par **Hysys** pour optimiser les paramètres de traitement et on à arriver aux résultats suivantes :

6- Composition de la charge d'alimentation :

Composition	% molaire
H ₂ O	0,0753
N ₂	2,6347
CO ₂	1,42
CH ₄	69,52
C ₂ H ₆	17,63
C ₃ H ₈	5,58
iC ₄ H ₁₀	0,51
nC ₄ H ₁₀	1,58
iC ₅ H ₁₂	0,28
nC ₅ H ₁₂	1,41
nC ₆ H ₁₄	0,26
nC ₇ H ₁₆	0,10
Total	1,0000

6-1- Condition opératoire d'alimentation :

- Débit de gaz de régénération : 4020 Nm³/h
- Température de service : 290°C
- Pression de service : 22bars
- Temps du cycle de régénération: (3heures de chauffage et 3heures de refroidissement)
- Temps de séchage : 12 heures

7- Les étapes des simulations :

7-1 -Cas (1):

La teneur en eau et un faible H₂O=0

Etape 1 : la teneur en eau avant la simulation.

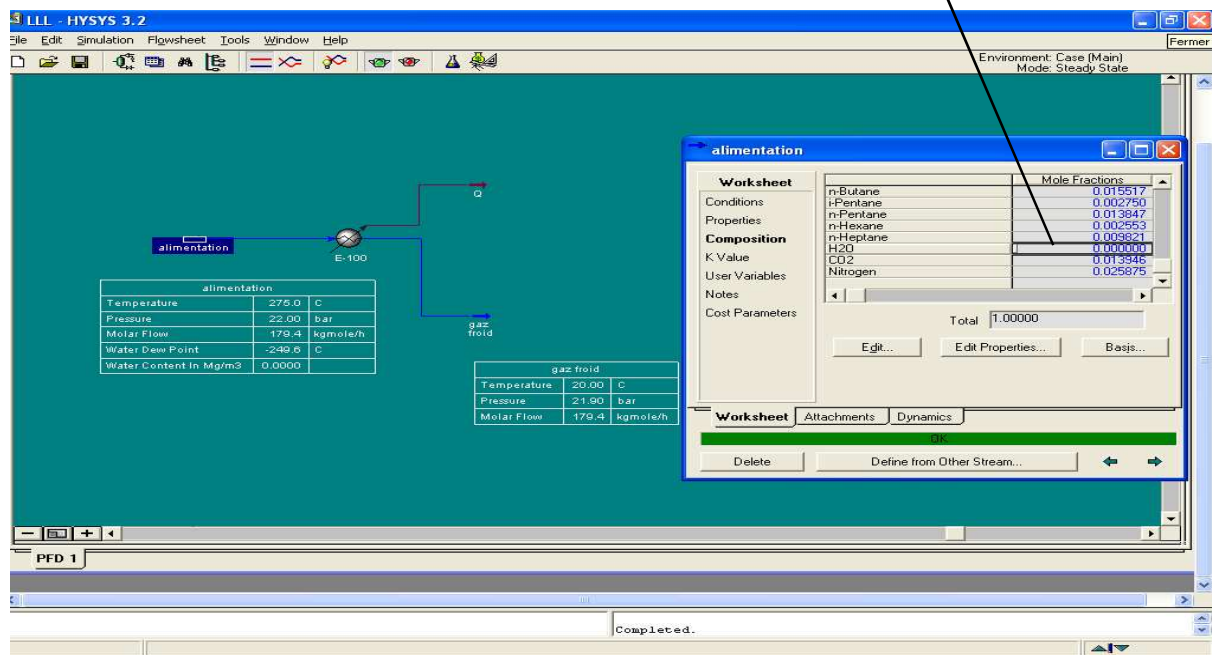


Fig. IV-1 : teneur en eau

Etape 2 : présentation de schéma de la simulation.

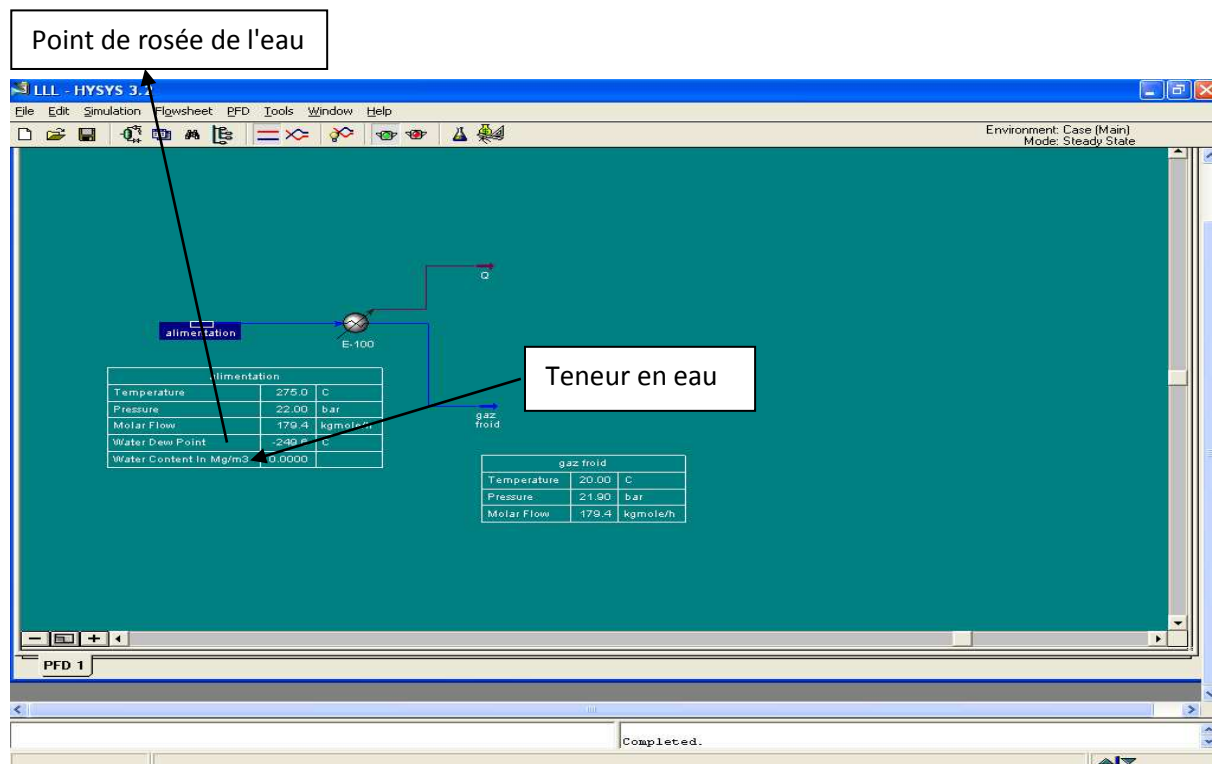


Fig. IV-2 : schéma de la simulation.

Etape 3 : en choisie l'instruction « Tools »

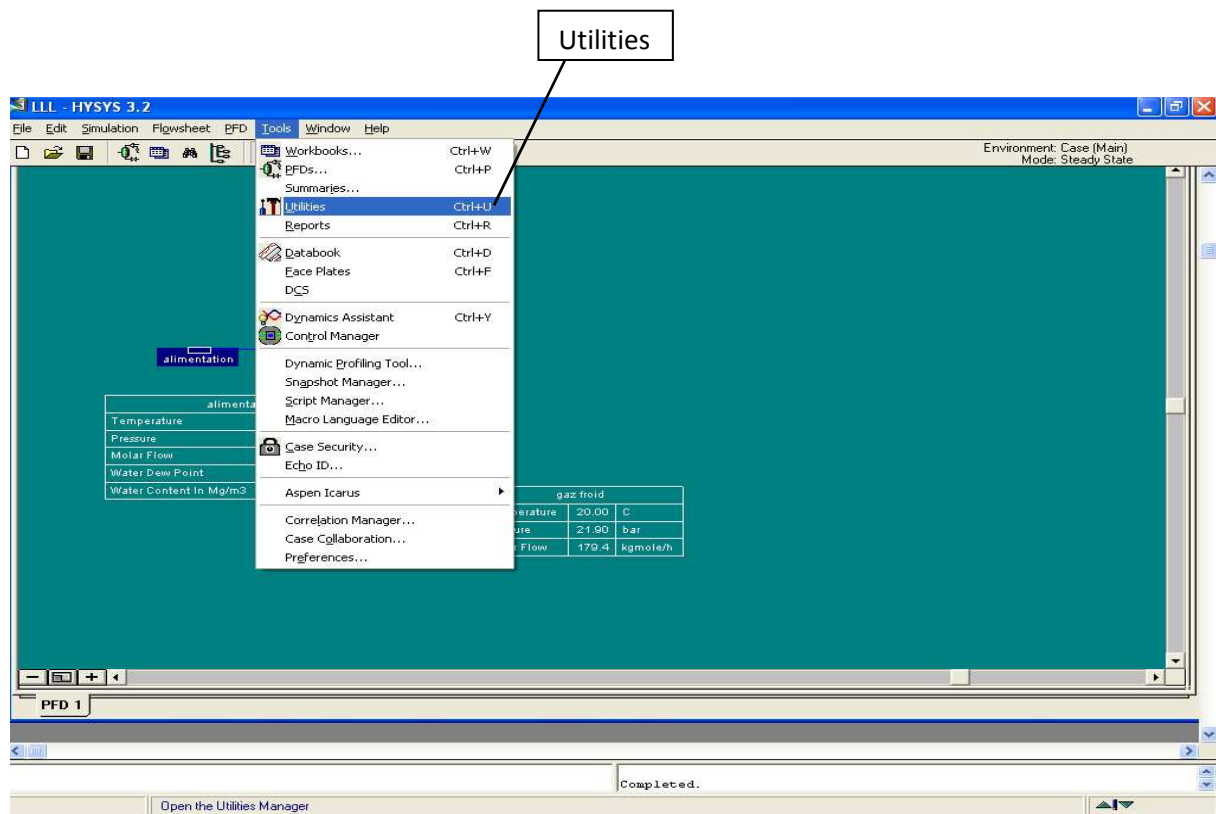


Fig. IV-3 : choisie l'instruction

Etape 4 : la formation Hydrate.

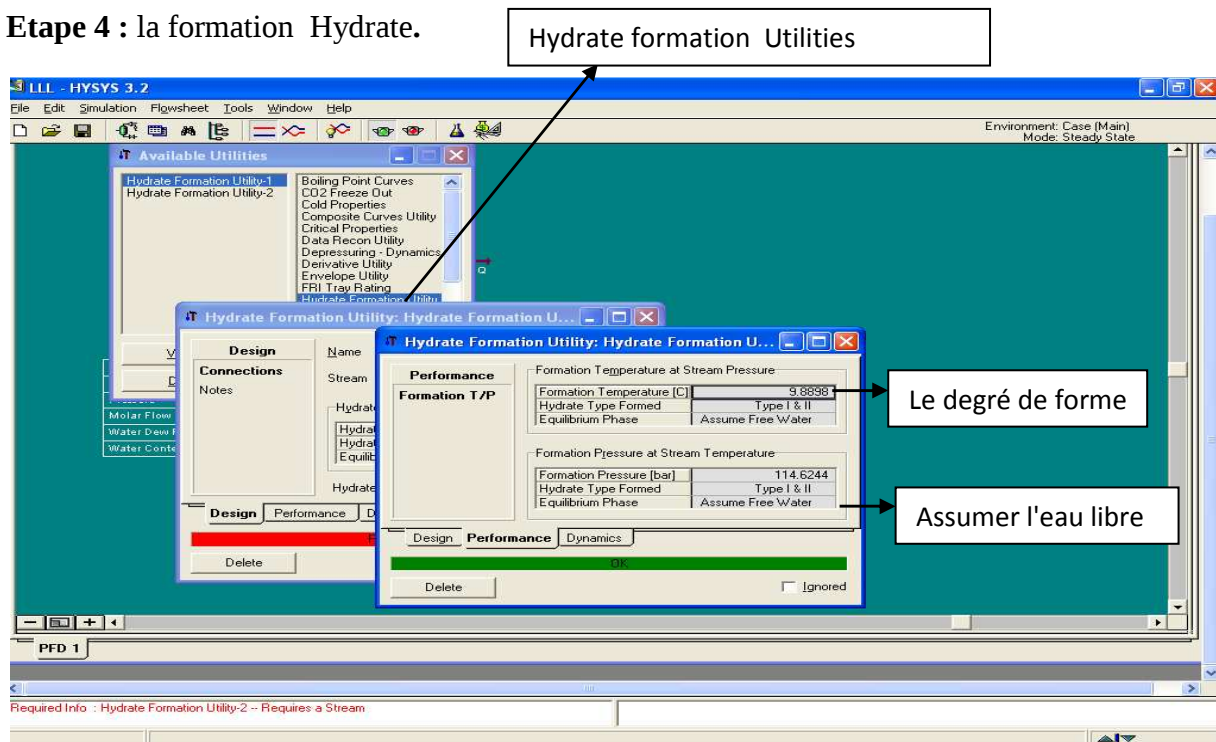
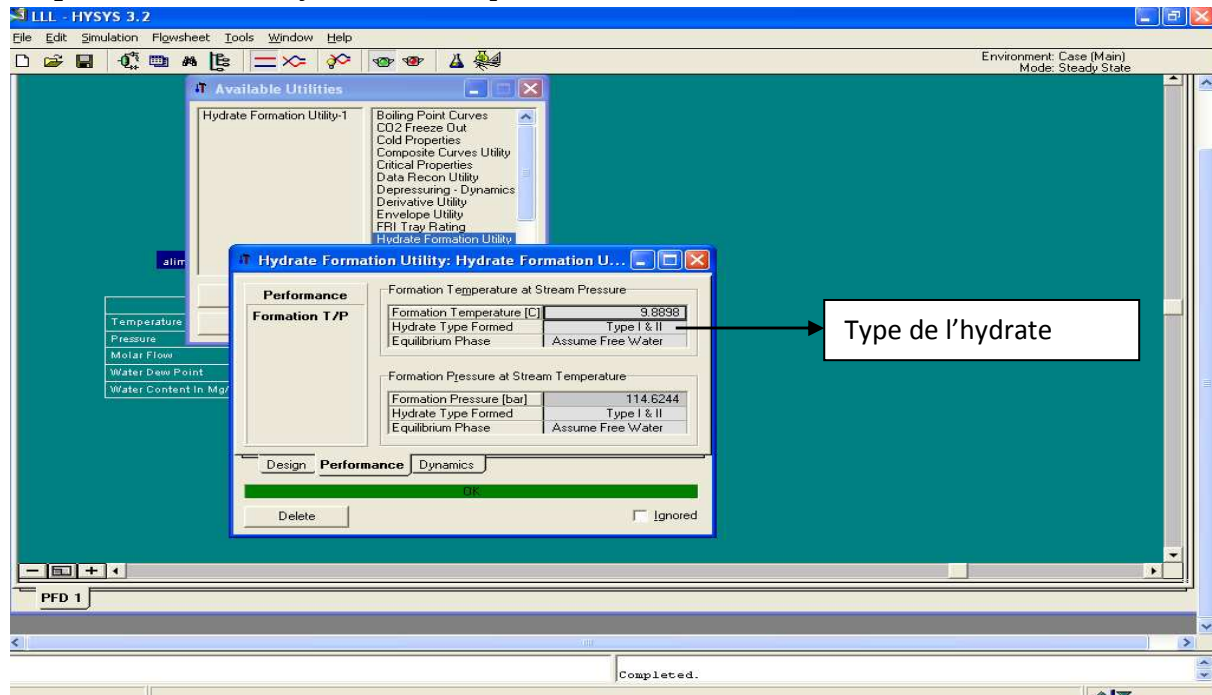
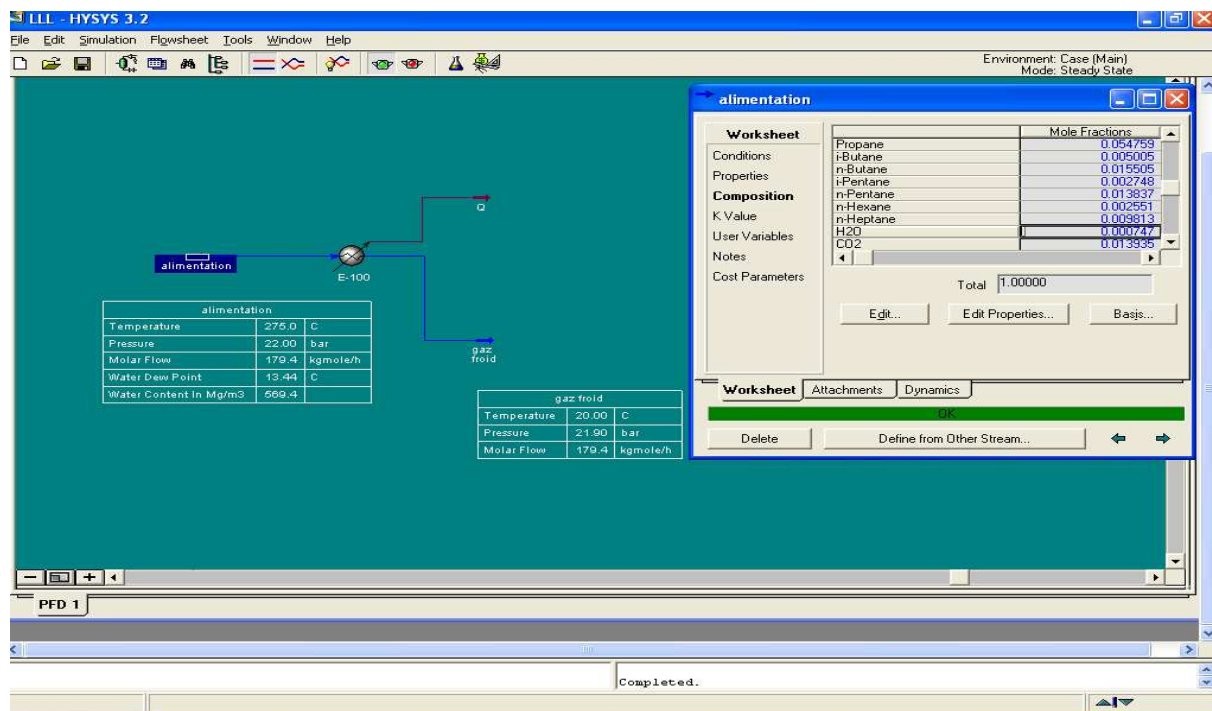
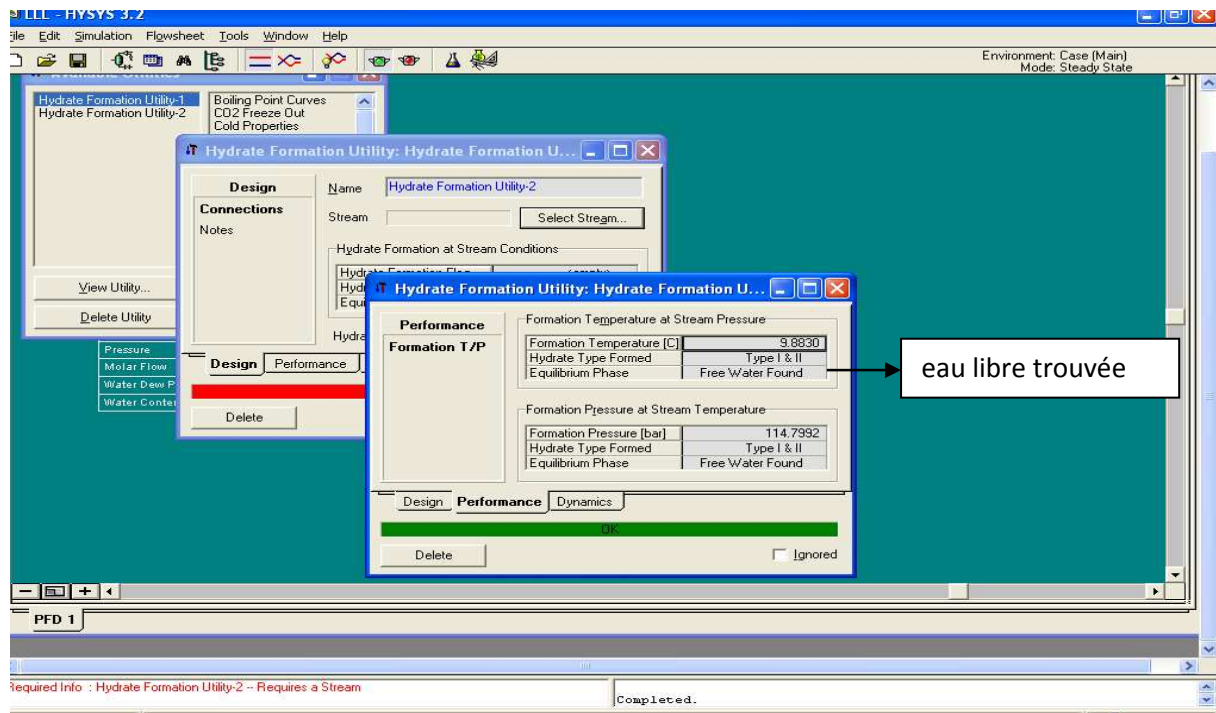


Fig. IV-4 : formation Hydrate.

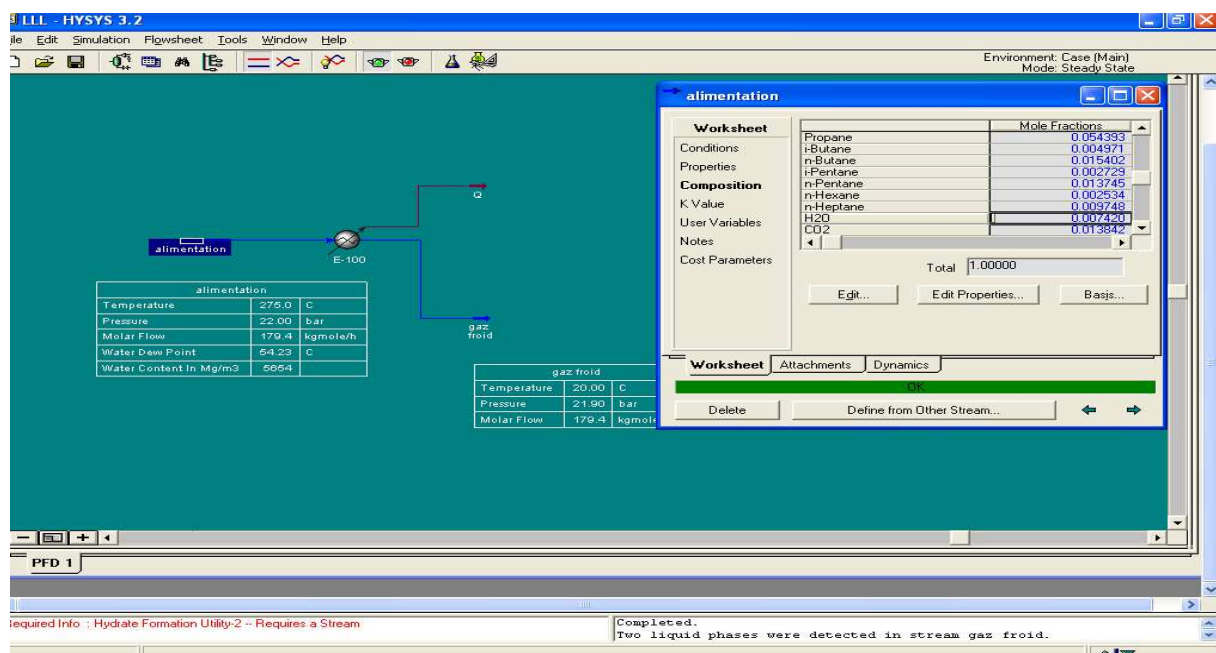
Etape 5 : la teneur d'hydrate entre le phase.**Fig. IV-5 : teneur d'hydrate entre le phase****7-2- Cas (2):**

La teneur en eau et un moyen : $H_2O=0.000758$

Etape 1 : les fractions primaire de composition avant la simulation.**Fig. IV-6 : teneur en eau**

Etape 2 : détection sur formation hydrate.**Fig. IV-7: détection sur formation hydrate.****7-3- Cas (3) :**

La teneur en eau tres haut : $H_2O = 0.007479$

Etape 1 : la fraction de composition.**Fig. IV-8 : fraction de composition**

Etape 2 : teneur d'hydrate pour deuxième cas

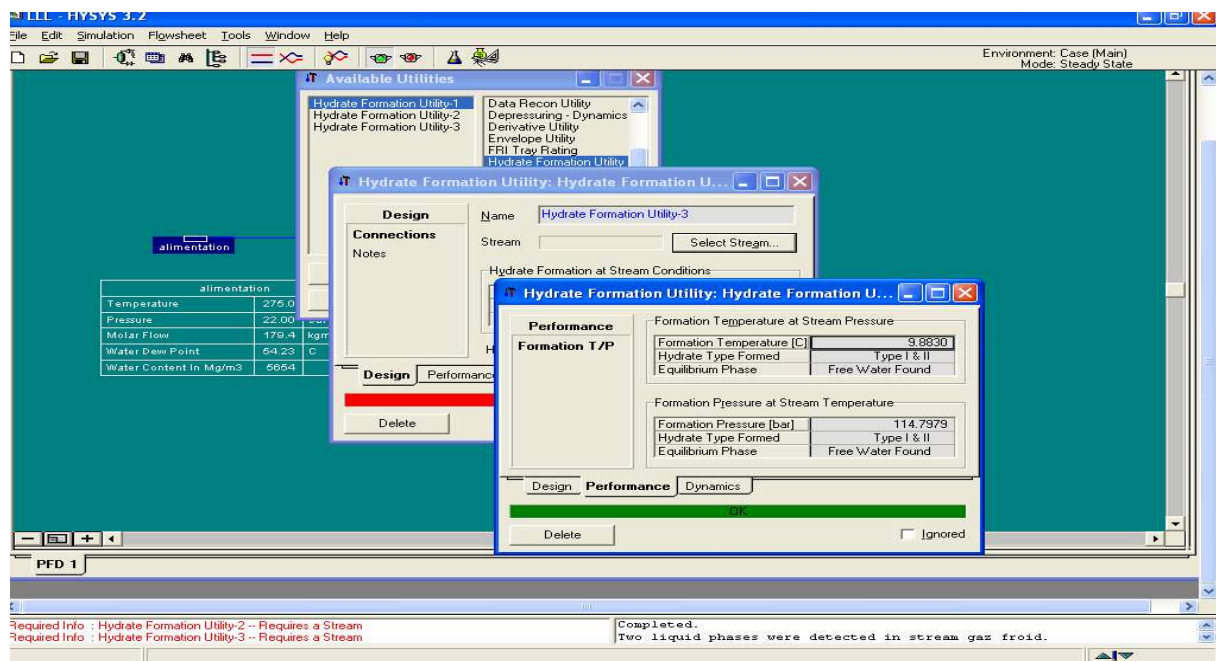


Fig. IV-9 : teneur d'hydrate pour deuxième cas

7-4- Cas (4) : trace le diagramme :

Etape 1 : en choisie l'instruction « Tools » et click l'instruction « Data book »

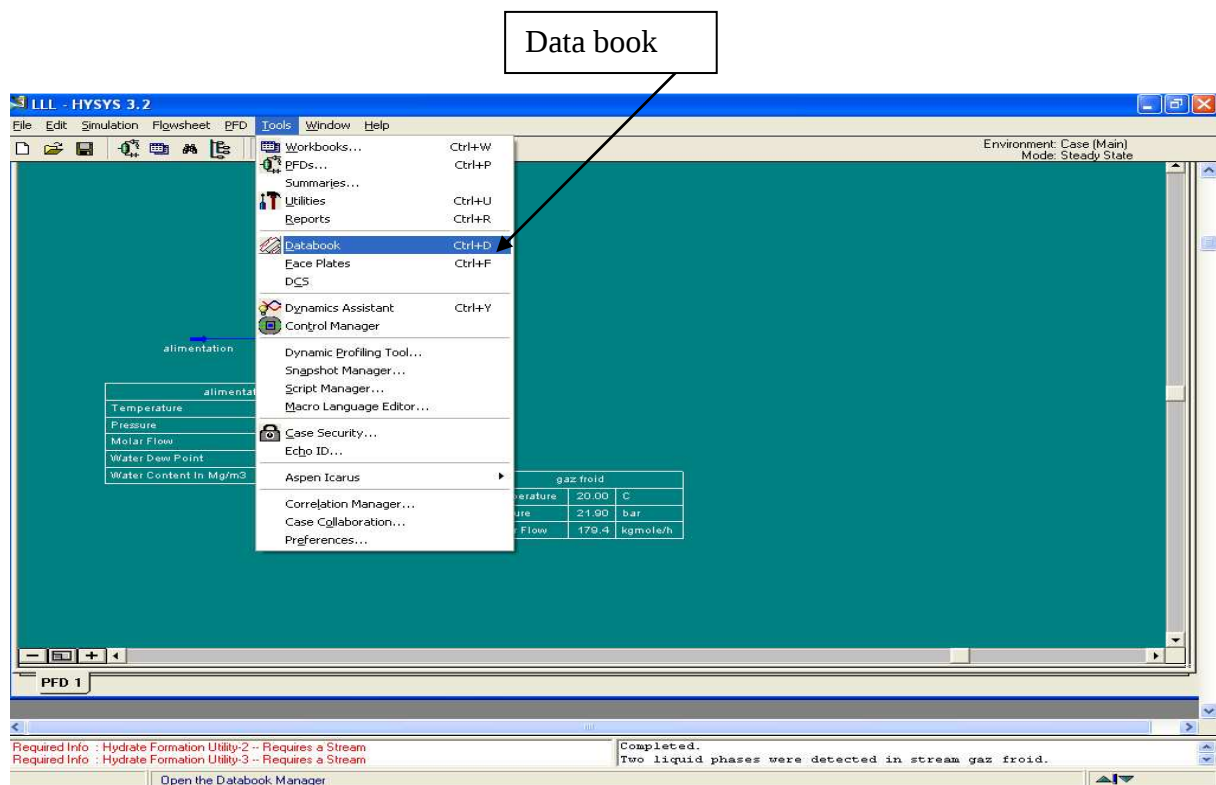
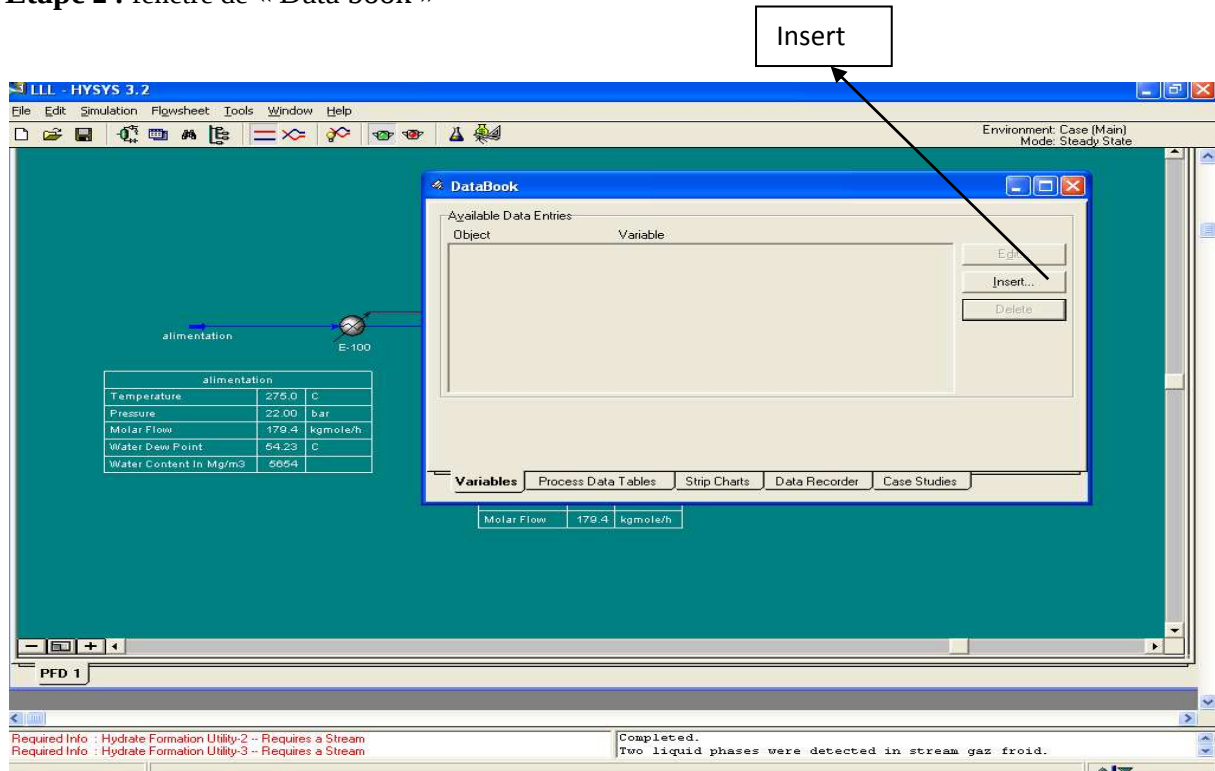
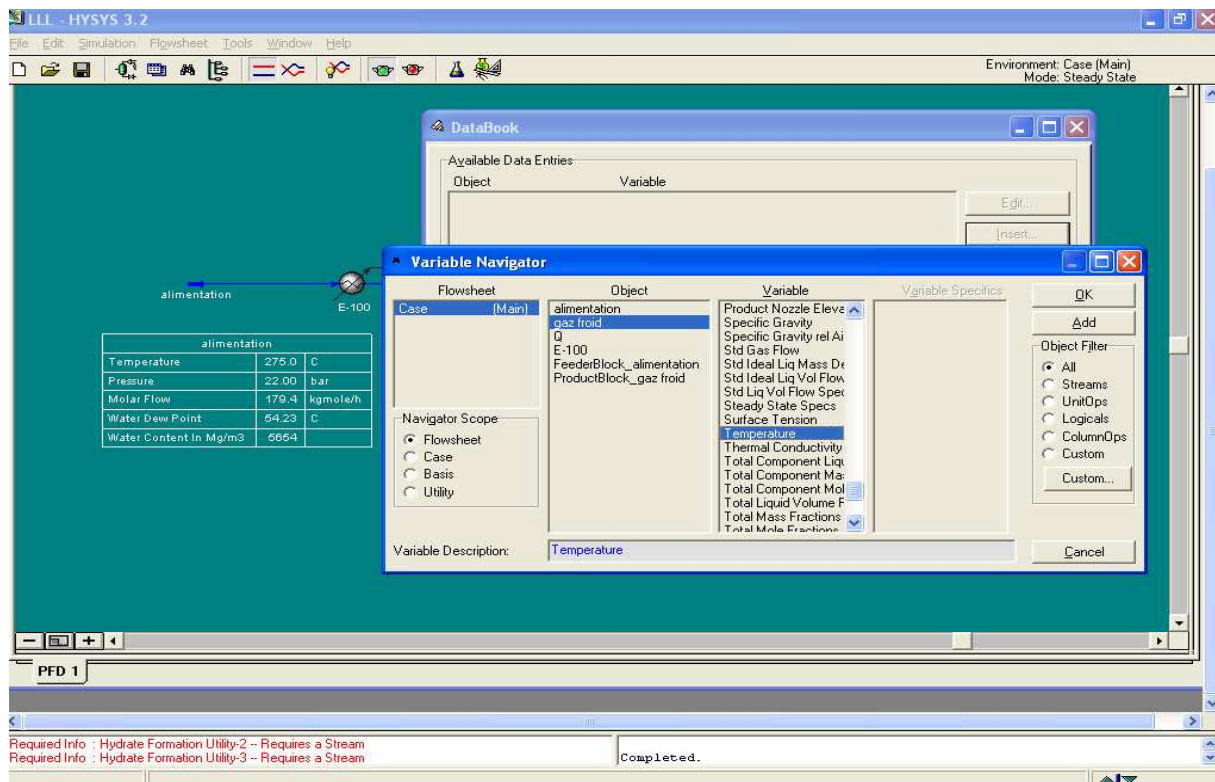
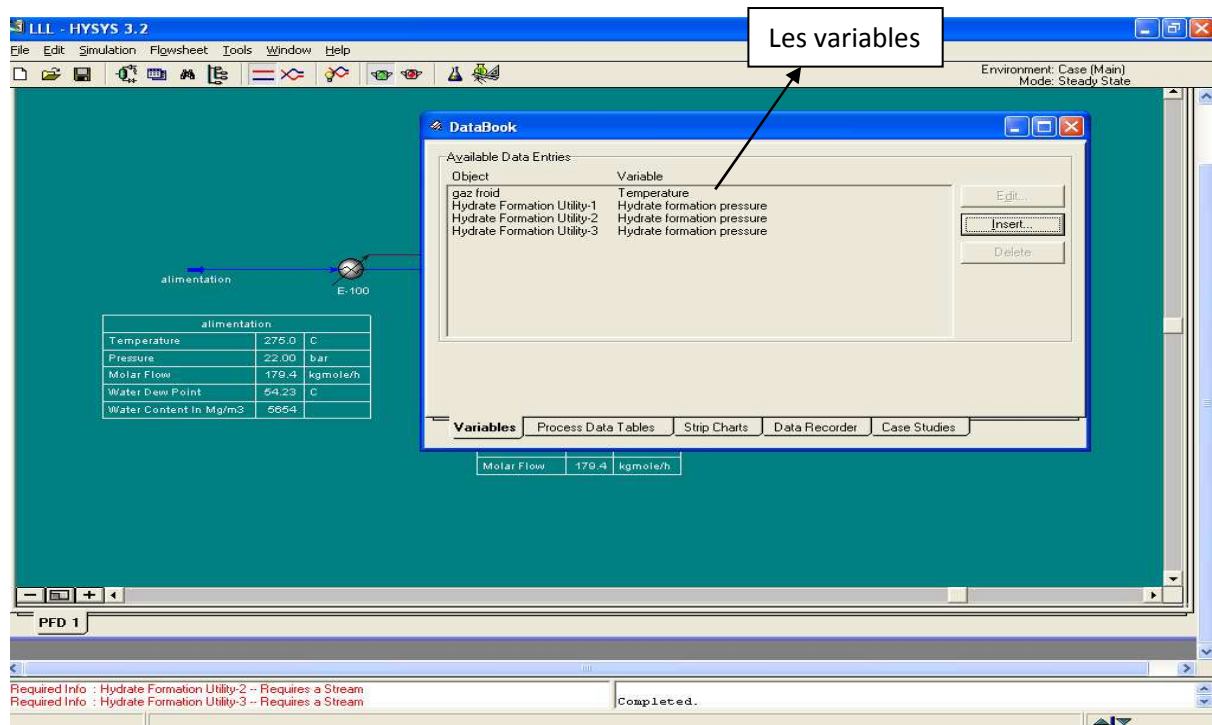
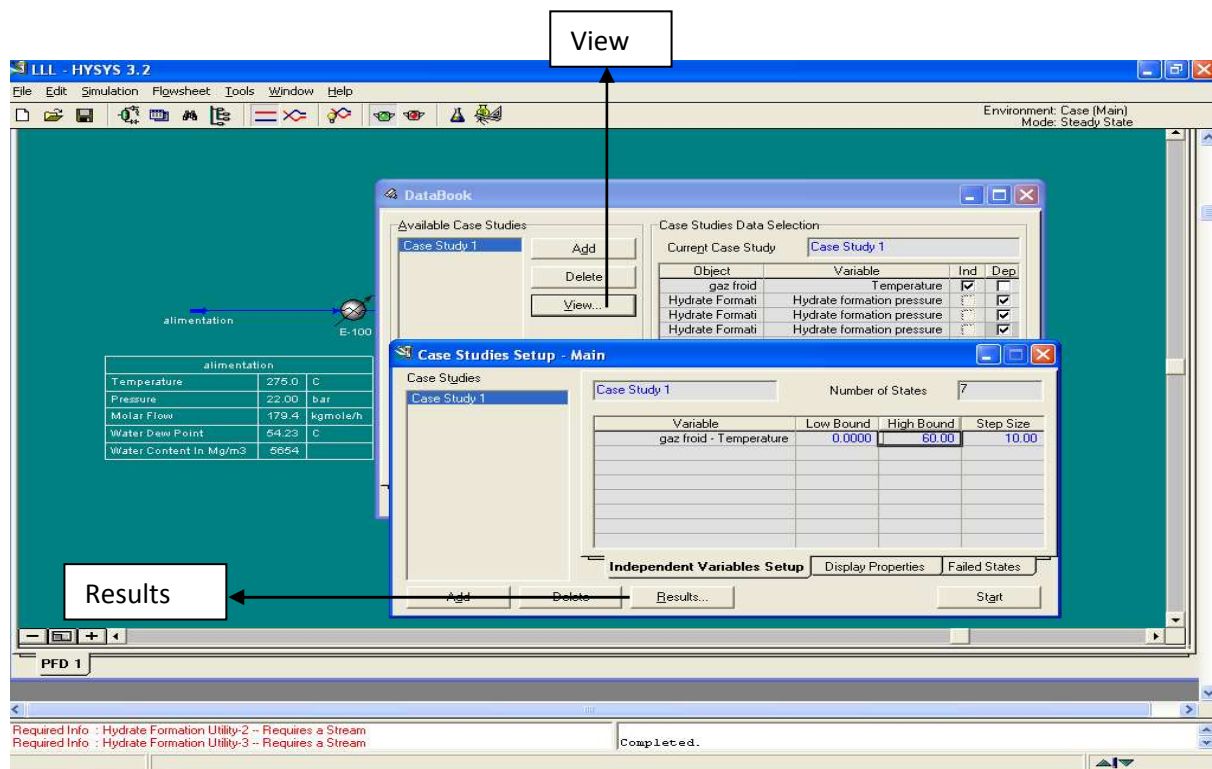


Fig. IV-10 : choisie l'instruction « Tools » et click l'instruction « Data book »

Etape 2 : fenêtre de « Data book »**Fig. IV-11 : fenêtre de « Data book »****Etape 3 : le paramètre de diagramme « Température, formation hydrate »****Fig. IV-12 : paramètre de diagramme « Température, formation hydrate »**

Etape 4 : le variation de hydrate et la température.**Fig. IV-13 : Les variables diagramme****Etape 5 : intervalle de variation de température.****Fig. IV-14 : intervalle de variation de température.**

Etape 6 : choisie de scalaire après cette dernière en click sur « **Start** et **résultat** » respectivement

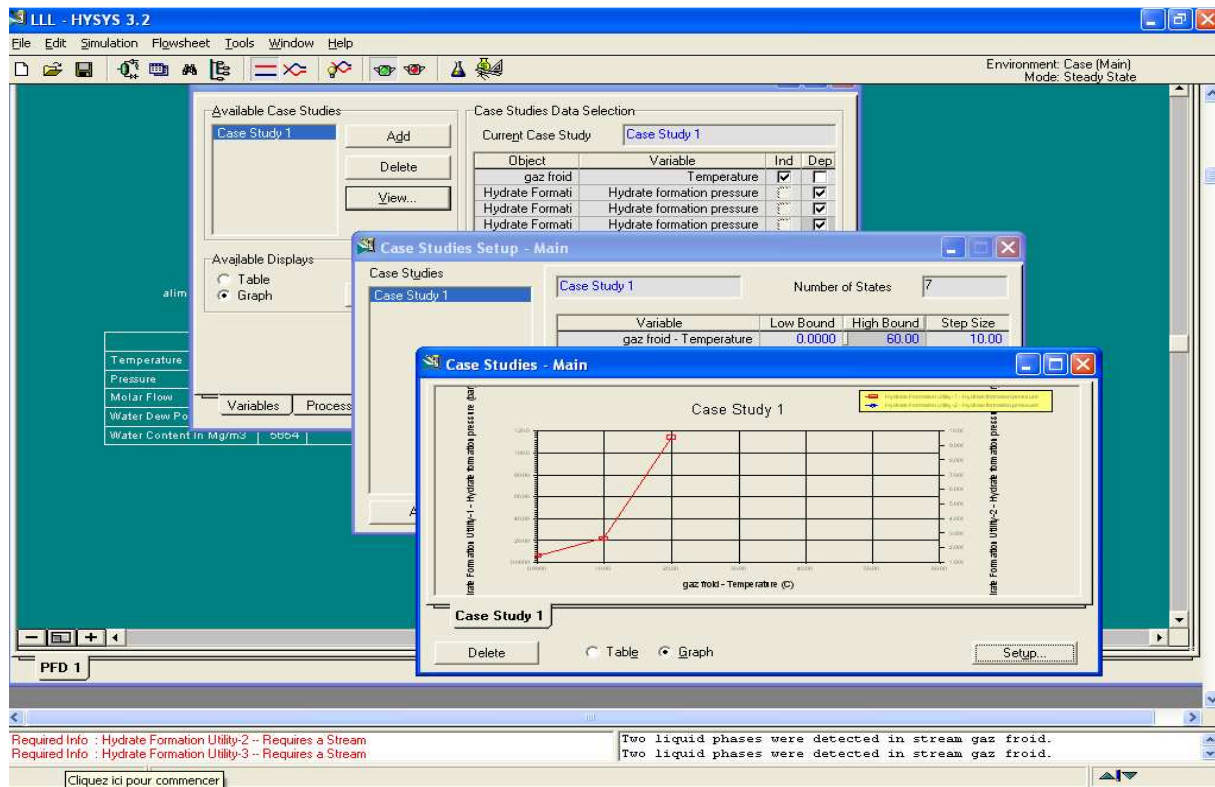


Fig. IV-15 : choisie de scalaire après cette dernière

Diagramme gaz froid –Teneur d’hydrate en fonction de température

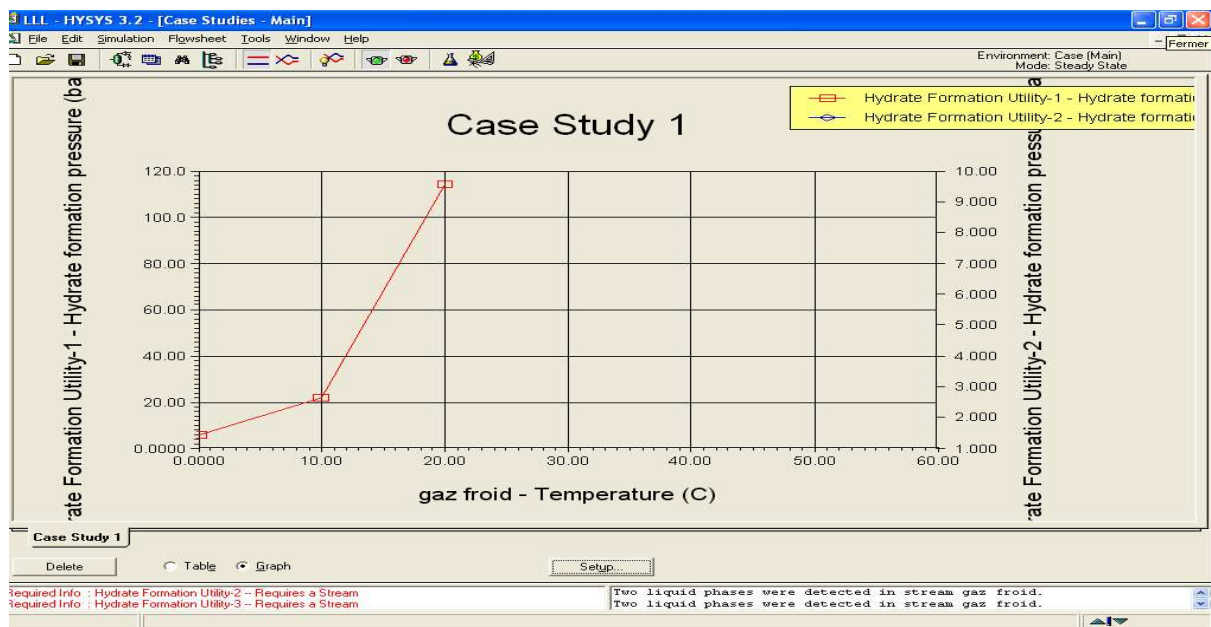


Fig. IV-16 : Diagramme

Conclusion :

La formation des hydrates est liée à la présence d'eau liquide dans le gaz naturel, il est impératif donc de minimiser la teneur en eau du gaz naturels, nombreux méthodes ou techniques sont utilisés :

Sont appelées techniques de déshydratation.

Dans ce modeste travail on à étude théoriquement quelques types de ces techniques et on à fini notre travail par une étude de simulation par **Hysys** pour optimiser les paramètres de traitement et on à arriver aux résultats suivantes :

- La formation des hydrates est favorisée par les basses températures.
- La pression de formation des hydrates est directement liée par la teneur en eau.
- Le traitement du gaz nécessite le travail à basse température et pression ces conditions déclenchent la formation des hydrates

Il faut jouer sur le troisième paramètre : minimiser la teneur en eau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Revue trimestriel de Sonatrach. Revue n°15.Décembre 2002
- [2] Gaz naturel, production, traitement et transport. « Publication IFP, édition technip 1995 »
- [3] Gaz naturel, production, traitement et transport. Publication de IFP.Edition Technique.
- [4] A.POJEY. Le gaz naturel production traitement transport, édition technip, 1994.
P- Wuithier : Raffinage et génie chimie « Edition technip1972, Paris».
- [5] Revue Sonatrach. « Gaz en Algérie. »
- [6] Secrétariat de la CNUCED selon les données de BP Amoco, Statistical Review of World Energy juin 2005.
- [7] Le GAZ NATUREL - Production Traitement Transport,
Alexandre ROJEY,
Editions Technip, Paris, 1994.
- [8] Publications de l'institut français .du pétrole , 2 procedes de séparations
J.P.wauquier
- [9] Perméation gazeuse
Par Jean CHARPIN
Conseiller Scientifique au CEA Centre d'Études Nucléaires de Saclay et
Jean-Pierre AGOSTINI Ingénieur au CEA
- [10] Les hydrates dans la production et le transport des gaz naturel, P.CHABRETTE
- [11] Groupement (institut algérien du petrole, corporate university)

Les adsorbants dans l'industrie pétrolière et gazière (Animé par : Mme N.Bouazabia)
{Du 18 au 20 juin 2006}
- [12] P.wuithier, raffinage et génie chimique, TOMES 1 et 2 technip 1972.
- [13] B. Kalitventzeff, G. Heyen« Simulation et optimisation statique des systèmes industriels» Cours SYST004 de LASSC Université de Liège décembre 2005.
- [14] GPSA. Engineering Data Book 11Th Edition. Volume I & II. Section 25