



République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE EL-OUDE

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS ET RAFFINAGE



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

LICENCIE

Spécialité Raffinage

Présenté par :

Boussalem slimane

Hammoudi mohamed bachir

Laib nouh

Thème

Décarbonatation du gaz naturel

Encadre par:

LAMI Nassima

Année Universitaire : 2012-2013

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord a remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail . louange et remerciements a **ALLAH** qui nous rassembler pour soutenir ce modeste travail

C'est pour nous un honneur , un privilège, en même temps un devoir et une dette de reconnaissance méritée de rendre hommage a travers ce manuscrit a notre encadreur **LAMI Nassima**

Nous la remercions tout d'abord pour ses ombreuses écures et relectures attentive de notre Mémoire et aussi pour la patience et la méticulosité dont elle a fait preuve . Ses conseils judicieux , les innombrable corrections qu'elle a apportées a nos écrits , ses encouragements , et sa grande disponibilité et ouverture d'esprit nous ont énormément aidées a mener ce projet a bien .

Nous exprimons une grande gratitude aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous n'oublions pas nos parent pour leur contribution , leur soutien et leur patience . Enfin , nous adressons nos plus sincères remerciement a tous nos ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci a tous et a toutes.

Sommaire

Remerciements

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Symboles

Introduction.....I

CHAPITRE I :Généralités Sur Le Gaz Naturel.

I-1. Introduction.....	01
I-2. Structure du gaz naturel.....	01
I-3. Propriétés physico-chimique	01
I-4. La liquéfaction du gaz naturel.....	03
I-5. Spécifications typiques pour un gaz de vente	05
I-6. Spécifications applicables pour un gaz avant liquéfaction.....	06
I-7. Les différents contaminants dans le gaz naturel.....	06
I-8. Filière du gaz naturel.....	08
I.8.1.Description des opérations de transformation	08
I.8.2. Secteurs d'utilisation.....	10
I-9.Gaz naturel dans le monde.....	12
I.9.1. Réserves de gaz.....	12
I.9.2. Durée de vie des réserves gazières.....	12

I.9.3. Demande mondiale en gaz naturel.....	13
I-10.Le gaz naturel en Algérie.....	15
I.10.1. Richesse Algérienne en gaz naturel.....	16
I.10.2. Les réserves gazières en Algérie.....	16

CHAPITRE II : Le dioxyde de carbone.

II-1- propriétés physiques et utilisation de CO ₂	17
II-2-Caractéristiques physico-chimiques.....	17
II-3- Utilisations.....	19
II -4- Gaz à effet de serre.....	20
II-4-1-Le mécanisme de l'effet de serre.....	20
II-4-2- Émission.....	20
II-5- L'impact économique de l'effet de serre.....	22

CHAPITRE III :Les différents procédés de décarbonatation.

III-1- Introduction.....	24
III-2-méthodes utilisés pour la capture de dioxyde de carbone	24
III-2-1. Séparation par absorption physique.....	24
III-2-2.Séparation par absorption chimique.....	27
III-2-3.Séparation par absorption hybride	33
III-2-4. Séparation par adsorption.....	34
III-2-5. Séparation par Membranes	38
III-2-6. Autres procédés.....	40

CHAPITRE IV : Monoéthanolamine(MEA).

IV-1. Propriétés de la MEA.....	42
IV-2. Utilisation de la solution MEA.....	43
IV.3. Décarbonatation du gaz naturel.....	43
IV.3.1. Caractéristiques de la réaction chimique.....	43
IV.3.2. Description de la section de décarbonatation.....	44
IV.3.3. Description du procédé d'absorption du CO ₂	44
IV-3-4. Problèmes rencontrés dans la section de décarbonatation.....	51
IV-3-5. Pertes de la solution de MEA	54
IV-3-6. Engorgement de la colonne.....	55
IV-3-7. Stockage et manutention de la MEA.....	55
Conclusion.....	III
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure (I.1) : La liquéfaction du gaz cycle à cascade classique.....	04
Figure (I.2) : Schéma de liquéfaction de gaz naturel.....	08
Figure (I.3) : production de gaz naturel en Algérie.....	16
Figure (II-1) : Diagramme de phase du CO ₂	18
Figure (II.2) : Le Augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère.....	21
Figure (III.1) : schéma de la section d'absorption des gaz acides GL ₂ /Z.....	29
Figure(III.2) : zéolithe de type A.....	36
Figure(III. 3) : Procédé PSA Pressure Swing Adsorption.....	37
Figure (III.4) : Schéma représentation de membrane contacteur pour séparation de CO ₂ et CH ₄	39
Figure (IV-1) : Schéma de la section de décarbonatation.....	45

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Demande mondiale de gaz par région (Cas de base).....	14
Tableau (I.2) : Demande mondiale de gaz par région (Scénario Alternatif).....	14
Tableau (II-1) : Caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de carbone.....	17
Tableau (II-2) : Masse volumique et viscosité du CO ₂	18
Tableau (II.3) : Evolution des émissions de GES des pays du G8.....	22
Tableau(III.1) : Solvant d'absorption physique.....	25
Tableau(III.2) : Solubilité relative en volume par volume à 298,15 K et 0,1 MPa,.....	27
Tableau(III.3) : Etudes dédiées à l'absorption du CO ₂ dans les solvants hybrides.....	32
Tableau(III.4) : Enthalpie de réaction en fonction du taux de charge.....	34
Tableau(III.5) : Principales zéolithes industrielles, d'après Mersmann (1993).....	35
Tableau(IV-1) : Propriétés physico-chimiques de MEA	41

Symbole

PCS : Pouvoir calorifique supérieur

PCI : Pouvoir calorifique inférieur

GNL : La liquéfaction du gaz naturel

LGN : liquides de gaz naturel

TEG : tri éthylène glycol

THT : Tétra HydroTyophène

GNC : gaz naturel comprimé

HR1 : Hassi R'Mel

GES : Les gaz à effet de serre

OMM : l'Organisation Météorologique Mondiale

ppm : parties par million

NMP : N-Méthyl-Pyrrolidone

DMEPG : DiMéthyl Ether de Polyéthylène Glycol

NFM : N-Formyl-Morpholine

MEA : monoéthanolamine

DEA : diéthanolamine

COS : sulfure carbonyle

TEA : triéthanolamine

DIPA : DiIsoPropanolAmine

MDEA : Méthyl Di Ethanol Amine

TSA : Température Swing Adsorption

PSA : Pressure Swing Adsorption

PTSA : Pressure and Température Swing Adsorption

INTRODUCTION

Le gaz naturel est un combustible idéal à haut pouvoir calorifique et une grande pureté. En outre, c'est une matière de choix pour la pétrochimie qui l'utilise pour ces fabrications d'ammoniac, d'engrais, de méthanol ...etc.

Le gaz naturel à ses conditions géologiques dans quelques dépôts contiennent un certain nombre de contaminants tels que : le CO_2 , H_2S , CO , mercaptan (gaz acide), qui constituent un grand dangers pour l'environnement dans le cas d'évacuations à l'atmosphère.

La liquéfaction de gaz naturel est un procédé de base qui a pour objectif de transporter le maximum de GNL en diminuant son volume d'environ 600 fois et cela pour pouvoir faciliter son déplacement. Le procédé de liquéfaction ou d'une autre manière la transformation du gaz naturel à sa forme liquide comporte l'opération à une très basse température ($- 161^\circ\text{C}$) et pression réduite. ^[1]

À ces conditions le CO_2 existant dans le gaz naturel peut se solidifier au niveau des échangeurs de chaleur utilisés pour le refroidissement du gaz traité , par conséquent, il est très important de procéder à l'élimination de ce contaminant susceptible à provoquer la corrosion et le colmatage de l'équipement de procédé appliqué

Il existe plusieurs procédés d'élimination du CO_2 du gaz naturel tels que les procédés de séparation physique et chimique dont l'adsorption par solvant fait partie de ces méthodes, c'est la méthode la plus appliquée industriellement en utilisant divers solvant chimiques et physiques ou le mélanges des deux solvant à la fois.

L'Étude de la capacité d'absorption des gaz acides '' consiste à trouver des solutions aux problèmes des fortes teneurs du gaz naturel en CO_2 et cela par: ^[2]

- La vérification de la capacité des équipements existants à traiter la charge du gaz naturel avec une teneur en CO_2 importantes.
- La détermination des paramètres de fonctionnement adéquats à chaque teneur en CO_2 .
- Choisir le bon solvant susceptibles a éliminer le maximum de CO_2 existant dans la charge initiale.
-

La simulation des procédés est presque universellement identifiée comme outil essentiel dans les industries de transformation. En effet, le logiciel de simulation joue un rôle

principal dans le développement du procédé pour étudier la praticabilité et le cout économiques des procédés et interprètent des données d'installation pilote ; la conception du procédés nécessite l'optimisation du matériel, ainsi que la détermination des équipements utilisés et leurs frais d'exploitation dans le but d'étudier la flexibilité de matière de base. Cette étude est faite à pour but de réduire les couts énergétiques du procédés et d'augmenter son rendement vis-à-vis les conditions d'exploitation.

A cette fin, notre objectif de travail est focalisé sur l'étude théorique des différents procédés de décarbonatation du gaz naturel, ce mémoire est structuré de façon à atteindre l'objectif fixé.

Après une introduction générale dans le premier chapitre nous présenterons une mise au point bibliographique sur le gaz naturel.

Le deuxième chapitre porte sur une vue générale sur le dioxyde de carbone et ses propriétés physico-chimiques.

Le troisième chapitre traite des différents méthodes et types de décarbonatation du gaz naturel en s'intéressant à l'élimination du CO_2 par absorption avec le solvant monoéthanolamine (MEA).

Ensuite le quatrième chapitre expose la description de l'unité industrielle de décarbonatation par MEA .

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion qui synthétisera les points essentiels que nous aurons traités.

CHAPITRE I:

Généralités Sur Le Gaz Naturel

❧ Généralités Sur Le Gaz Naturel ❧

I.1. Introduction

Le gaz naturel est la source d'énergie fossile qui a connue la plus forte progression depuis les années 70. 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 qui le caractérise, ont fait l'une des sources d'énergie les plus fiables connue à ce jour. Il représente la deuxième source d'énergie la plus utilisée après le pétrole.

Le gaz naturel est considéré comme un combustible plus propre et plus respectueux de l'environnement que la plupart des autres combustibles fossiles. Son avantage comparatif en matière d'environnement par rapport au charbon ou au pétrole réside dans le fait que les émissions de dioxyde de soufre sont négligeables et que les niveaux d'oxyde d'azote et de dioxyde de carbone sont plus faibles. Un plus grand recours à cette source d'énergie permettrait notamment de limiter les impacts négatifs sur l'environnement tels que : les pluies acides, la détérioration de la couche d'ozone ou les gaz à effet de serre.

Le gaz naturel est également une source d'énergie très sûre tant en ce qui concerne son transport et son stockage, que son utilisation. ^[1]

I.2. Structure du gaz naturel

Le constituant principal du gaz naturel est le méthane CH_4 et on peut le trouver en quantité extrêmement variable d'un gisement à un autre:

- ✓ Des hydrocarbures plus lourds que le méthane (de C_2 à C_8).
- ✓ Du dioxyde de soufre SO_2 .
- ✓ Du sulfure d'hydrogène appelé aussi gaz acide H_2S .
- ✓ Du dioxyde de carbone CO_2 .
- ✓ De l'azote N_2 .
- ✓ Parfois de petites quantités d'Hélium (He) et de Mercure (Hg). ^[1]

I.3. Propriétés physico-chimique

- État physique: gaz

- **Odeur et apparence:** le gaz naturel dans son état d'origine est incolore et inodore. Un odorant, à base de mercaptan est ajouté avant que le gaz naturel ne soit introduit dans un système de distribution pour la consommation utilitaire de gaz. l'odeur est très forte et ressemble à celle des œufs pourris.
- **Seuil d'odeur:** moins de 10 000 ppm dans l'air.
- **Point d'ébullition (°C):** -161,5 (comme le méthane).
- **Point de congélation (°C):** -182,6 (comme le méthane).
- **Température d'auto-inflammation (°C):** 538°C (1 000°F) (environ).
- **Produits de combustion dangereux:** Oxyde de carbone, gaz carbonique, oxydes d'azote, anhydride sulfureux, aldéhydes

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

a) 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 d'hors 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.

b) Volume massique

La masse volumique 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.

c) 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:

$$\text{densité du gaz} = \frac{\text{masse moléculaire}}{28.966}$$

d) 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 Joule /m³. On distingue deux pouvoirs calorifiques:

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.

2. Pouvoir calorifique inférieur PCI

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

e) 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 fractions volumiques ou moléculaires.

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.

f) Composition du gaz naturel

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

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.

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 côté des hydrocarbures, une large gamme de composés non hydrocarbonés.

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. ^[1]

I.4. La liquéfaction du gaz naturel

Le gaz naturel liquéfié doit être stocké et transporté à la pression atmosphérique. En effet, le transport sous pression a été écarté pour des raisons économiques et de sécurité. La

température à laquelle le gaz naturel est stocké sous forme de GNL est voisine de la température d'ébullition du méthane ($-161,49^{\circ}\text{C}$).

Le gaz est liquéfié sous pression, puis sous-refroidi de manière à pouvoir circuler maintenu liquide à la pression atmosphérique.

La liquéfaction est opérée à une pression dont le choix résulte d'une optimisation technico-économique. Une augmentation de la pression permet de réduire l'énergie dépensée pour liquéfier le gaz naturel, du fait que les températures requises au cours du processus de liquéfaction sont plus élevées, la température finale restant toutefois constante.

La liquéfaction du gaz naturel s'effectue sur un intervalle de température en raison de la présence d'hydrocarbures autres que le méthane. Elle commence à un niveau de température d'autant plus élevé que la teneur en hydrocarbures lourds est importante. Elle peut débuter par exemple vers -10°C et se poursuivre jusqu'à une température voisine de la température d'équilibre liquide-vapeur du méthane sous pression vers -100°C . La phase liquide obtenue est ensuite sous-refroidi jusqu'à la température d'ébullition du GNL à la pression atmosphérique.

Les premières expériences de liquéfaction du gaz naturel datent de 1934 en URSS et de 1940 aux États-Unis, mais c'est en 1961 que fut entreprise la réalisation du projet CAMEL, premier projet de transport de GNL au monde en vue d'exporter le gaz du gisement de Hassi R'Mel en Algérie. Le contrat de réalisation de cette usine fut confié à une association Technip/J.F. Pritchard, Technip ayant la charge des unités de liquéfaction et de fractionnement (Bourguet, 1973).

Le procédé adopté pour l'usine de la CAMEL est basé sur le principe du cycle à cascade classique (fig. I.1).

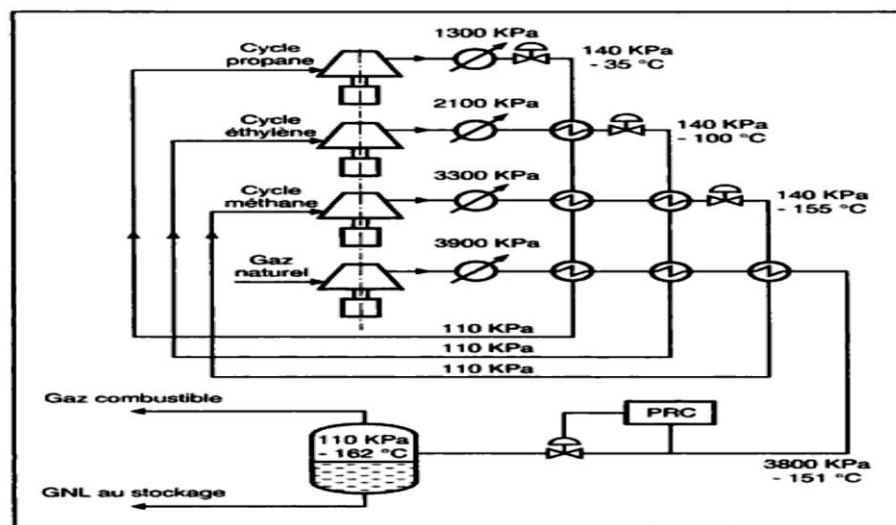


Figure (I.1): Liquéfaction du gaz « cycle à cascade classique ».

Dans ce procédé, la température est abaissée par paliers successifs selon le profil enthalpie-température. Le procédé met en œuvre trois cycles en cascade, le réfrigérant utilisé dans chacun des cycles étant constitué par un corps pur : le propane utilisé dans le premier cycle permet d'atteindre -35°C . Le gaz naturel est liquéfié sous pression à -100°C au moyen d'un cycle fonctionnant avec de l'éthylène et il est sous-refroidi jusqu'à -155°C à l'aide du cycle au méthane. Dans chacun des cycles, la pression de vaporisation la plus basse est fixée à une valeur légèrement supérieure à la pression atmosphérique de manière à éviter, pour des raisons de sécurité, tout risque d'entrée d'air.

Pourquoi liquéfier le gaz naturel

Le gaz naturel est liquéfié pour réduire son volume (d'un facteur de 600) et pour le transporter par bateau sur de très grandes distances, ou à travers des mers profondes (lorsque le transport par gazoduc n'est pas économique). Une fraction de plus en plus importante du gaz naturel est transportée ainsi, au fur et à mesure que les ressources locales et proches s'épuisent chez les gros consommateurs, aussi bien aux États-Unis qu'en Europe.

Cette proportion, de l'ordre du quart aujourd'hui, pourrait passer à plus du tiers d'ici 15 ans, alors que la quantité totale échangée va aussi augmenter de 50 % ou plus. Le transport par bateau permet également de s'affranchir des contraintes géostratégiques et de ne pas dépendre d'un fournisseur unique. En 2008, environ 200 millions de tonnes de gaz naturel ont été liquéfiés, dont 40 % dans des unités démarrées dans les années 2000. Les unités actuellement en construction permettront de produire 100 millions de tonnes supplémentaires. La construction de terminaux de réception explose également – 280 millions de tonnes installés.

La liquéfaction est également employée – en plus petite capacité – pour faire face aux variations saisonnières de consommation, en stockant une partie du gaz sous forme liquide en période de plus faible consommation, pour le vaporiser lorsque la demande est forte. Dans certains pays, le gaz naturel liquéfié GNL est livré par camion aux consommateurs éloignés des réseaux de distribution du gaz. ^[2]

I.5. Spécifications typiques pour un gaz de vente

Avant commercialisation Le gaz naturel brut doit être purifié pour réduire les teneurs des éléments indésirables et répondre aux normes de qualité spécifiées dont les teneurs exigées sont:

- ✓ $\text{CO}_2 < 2.5\%$
- ✓ $\text{H}_2\text{S} + \text{COS} < 5 \text{ mg /Nm}^3$
- ✓ Mercaptans $< 6 \text{ mg/Nm}^3$
- ✓ Soufre total $< 30 \text{ mg/Nm}^3$
- ✓ $\text{H}_2\text{O} \leq -8^\circ\text{C à } 70 \text{ bar}^{[1]}$

I.6. Spécifications applicables pour un gaz avant liquéfaction

Avant liquéfaction le gaz naturel doit subir des traitements aussi pour rendre les teneurs suivantes:

- ✓ $\text{H}_2\text{S} \leq 4 \text{ ppm}$
- ✓ $\text{CO}_2 \leq 100 \text{ ppm}$
- ✓ $\text{H}_2\text{O} \leq 1 \text{ ppm}$
- ✓ $\text{Hg} \leq 0.01 \mu\text{g /Nm}^3^{[1]}$

I.7. Les différents contaminants dans le gaz naturel

Le gaz naturel brut se compose principalement de méthane (CH_4), la molécule d'hydrocarbure le plus léger et plus courte. Il contient aussi des quantités variables suivantes:

- ♣ Les hydrocarbures : l'Ethane (C_2H_6), Propane (C_3H_8), le Butane normal ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$), de l'Isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$), pentanes et d'hydrocarbures de poids moléculaire élevé, même en cas de transformation en produits finis et purifié sous-produits, tous ces éléments sont désignés collectivement sous le nom de **LGN** (*liquides de gaz naturel*).
- ♣ Les gaz acides: le dioxyde de carbone (CO_2), l'hydrogène sulfuré (H_2S) et de mercaptans tels que le méthanethiol (CH_3SH) et éthanethiol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$).
- ♣ D'autres gaz: l'azote (N_2) et d'hélium (He).
- ♣ L'eau: la vapeur d'eau et de l'eau liquide. En outre des sels dissous et des gaz dissous (acides).
- ♣ Hydrocarbures liquides: peut-être certains condensats de gaz naturel (également appelés essence casinghead ou d'essence naturelle) et / ou du pétrole brut.
- ♣ Mercure: de très petites quantités de mercure principalement sous forme élémentaire, mais les chlorures et les autres espèces sont éventuellement présents.
- ♣ Gaz radioactif: le radon. Aussi, lorsque le radon est présent les produits de désintégration, de radon, comme le polonium, peuvent s'accumuler dans des endroits spécifiques dans l'équipement de traitement.

Le gaz naturel brut doit être purifié pour répondre aux normes de qualité spécifiées par le transport par pipeline de grandes sociétés de distribution. Ces normes de qualité varient d'un pipeline à l'autre et sont généralement en fonction de la conception d'un système de canalisation et les marchés qu'elle dessert. En général, les normes précisent que le gaz naturel:

- ✓ Soit au sein d'une gamme spécifique de la valeur de chauffage (valeur calorique). Par exemple, aux États-Unis, il devrait être d'environ $1035 \pm 5\%$ par *BTU* pieds cubes de gaz à 1 atmosphère et 60 degrés Fahrenheit ($41 \text{ MJ} \pm 5\%$ par mètre cube de gaz à 1 atmosphère et 0 degrés Celsius).
- ✓ Être livré au-dessus d'un point de rosée des hydrocarbures spécifiés (en dessous de laquelle certains des hydrocarbures dans le gaz peut se condenser à la pression prévue formant bouchons de liquide qui pourrait endommager le pipeline). L'ajustement du point de rosée sert à la réduction de la concentration de l'eau et des hydrocarbures lourds dans le gaz naturel à un point tel qu'aucune condensation ne se produit pendant le transport qui en découlent dans les canalisations.
- ✓ Soit déshydraté de vapeur d'eau suffisante pour empêcher la formation d'hydrates de méthane dans l'usine de traitement du gaz ou par la suite dans le pipeline des ventes de transport de gaz. Une spécification typique de l'eau contenu dans les États-Unis est que le gaz ne doit pas contenir plus de sept litres d'eau par million de mètres cubes de gaz.
- ✓ Ne contiennent pas plus que des traces de composants tels que le sulfure d'hydrogène, dioxyde de carbone, mercaptans, et de l'azote. La spécification la plus courante pour la teneur en sulfure d'hydrogène est de $0,25 \text{ H}_2\text{S}$ grain par 100 mètres cubes de gaz, soit environ 4 ppm. Spécifications pour le CO_2 en général limiter le contenu à plus de deux ou trois pour cent.
- ✓ Maintenir le mercure à moins de limites de détection (environ 0,001 ppb en volume), principalement pour éviter d'endommager l'équipement dans l'usine de traitement du gaz ou du système de transport par pipeline à partir d'amalgamation au mercure et à la fragilisation de l'aluminium et autres métaux. ^[3]

I.8. Filière du gaz naturel

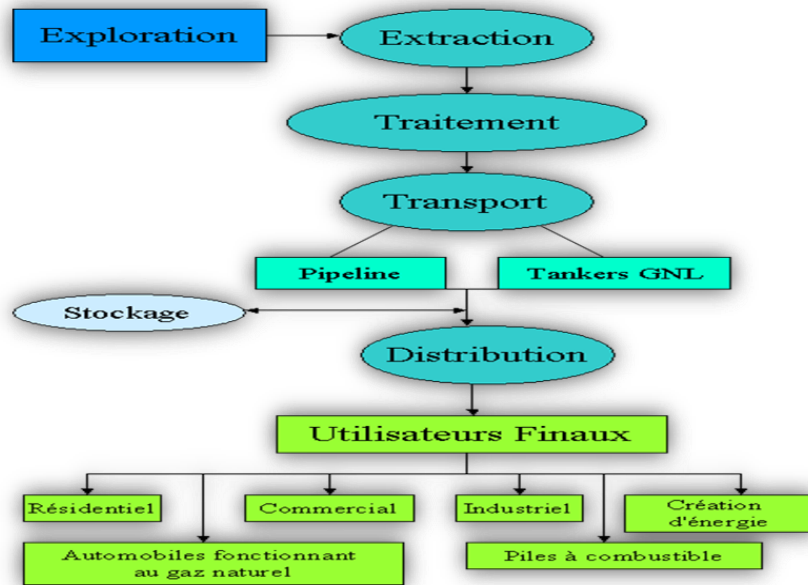


Figure (I.2): Schéma de liquéfaction de gaz naturel.

I.8.1. Description des opérations de transformation

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 (gazoducs) ou maritime jusqu'à une installation de nettoyage et de transformation pour être ensuite acheminé vers une zone de stockage et de traitement, puis envoyé vers des cavités creusées dans le sol ou des installations de stockage.

A. 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.

B. 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.

Une fois le gaz naturel localisé, il doit être extrait efficacement. Le taux de recouvrement le plus efficace est donné par la quantité maximale 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 puits sans intervention extérieure. Toutefois, il est parfois nécessaire de faire appel à des pompes ou à d'autres méthodes plus complexes. La méthode d'extraction la plus répandue est basée sur le recours à des équipements de pompage. ^{[4], [5]}

C. Traitement

À sa sortie du gisement, le gaz naturel est inutilisable en l'état. Le gaz brut extrait est composé essentiellement de méthane, mais contient une quantité variable d'autres composants dont certains sont impropres à la consommation.

Le gaz naturel subit une série d'opérations de traitement pour éliminer les éléments nocifs, conserver ceux qui peuvent être commercialisés et donner au gaz son odeur caractéristique, et ces opérations consistent à:

- Détente

Pour pouvoir être transporté dans de bonnes conditions, il faut réduire la pression et la température du gaz naturel. Il sort du puits à une pression de plusieurs centaines de bars et à plus de 100°C, on lui fait donc subir une détente qui ramène sa pression de l'ordre de 80 bars et à une température de 50°C.

- Séchage

On sèche le gaz naturel en éliminant l'eau qu'il contient naturellement. Lors de sa combustion, la vapeur d'eau se dégage sous cette forme et elle n'est pas gênante. En revanche, à l'état liquide elle provoque la corrosion des canalisations, le bouchage des détendeurs par la formation du givre ou d'hydrates de gaz qui risquent de colmater les conduites.

On élimine l'eau du gaz par les procédés :

- Détente du gaz où son refroidissement abaisse sa température : l'eau se condense.
- Lavage sélectif du gaz par un liquide hygroscopique: tri éthylène glycol (TEG).
- Adsorption de l'eau par des tamis moléculaires.

- Extraire les gaz acides

L'extraction se fait essentiellement pour le sulfure d'hydrogène H_2S qui est à la fois toxique et corrosif, et le dioxyde de carbone CO_2 qui est également corrosif et de valeur thermique nulle. ^[2]

- **Séparation des hydrocarbures (dégazolinage)**

Cette opération permet de récupérer les hydrocarbures lourds présents dans le gaz naturel: C_2 , C_3 et C_4 .

- **Odorisation**

Le gaz naturel est inodore, incolore et sans saveur donc indétectable par les sens humains. L'odorisation est une mesure de sécurité qui consiste à communiquer au gaz naturel une odeur caractéristique qui ne puisse être confondue avec aucune autre et qui soit détectable par tous. Cette odeur varie selon les pays, en France elle provient de l'addition de **THT** (*Tétra HydroTyophène*) C_4H_8S . ^[6]

D. Transport et stockage

- **Par gazoduc**

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.

- **Par Tankers GNL**

Le gaz naturel peut également être transporté par mer. Dans ce cas, il est transformé en gaz naturel liquéfié ou gaz naturel liquide (GNL). Le procédé de liquéfaction permet d'extraire l'oxygène, le dioxyde de carbone, les composés sulfuriques et l'eau. Les principaux composants de ce processus sont : une usine de liquéfaction, des bateaux de transport pressurisés et à température faible et des installations de regazéification.

- **Le stockage**

Avant d'arriver chez le consommateur, le gaz naturel passe parfois par une phase de stockage (dans des réservoirs souterrains). De ce fait, l'industrie du gaz naturel peut faire face aux fluctuations saisonnières de la demande. Ces réservoirs sont habituellement situés à proximité des marchés finaux afin de permettre aux compagnies de distribution de gérer les pics de consommation et d'approvisionner leurs clients sans délai. ^{[2], [7]}

1.8.2. Secteurs d'utilisation

Le gaz naturel est une source d'énergie polyvalente qui peut être employée dans des domaines très variés. Traditionnellement, la fourniture de chauffage et d'électricité en sont les principaux débouchés. En outre, les préoccupations grandissantes liées à la protection de l'environnement devraient conduire à accroître encore le recours au gaz naturel dans les transports.

- Utilisateurs domestiques

Les applications domestiques sont les principaux débouchés du gaz naturel. Ce dernier peut être utilisé pour cuisiner, laver, sécher, faire chauffer de l'eau, chauffer une maison ou la climatiser.

- Applications commerciales

Les principaux utilisateurs commerciaux de gaz naturel sont les fournisseurs de services (restaurants, hôtels, services médicaux, bureaux, etc.). Les applications commerciales du gaz naturel incluent la climatisation (air conditionné et réfrigération), la cuisson et le chauffage.

- Industrie

Le gaz naturel entre dans la fabrication de la pâte à papier, du papier, de certains métaux, produits chimiques, pierres, argile, verre et dans la transformation de certaines denrées. Il peut également être employé pour le recyclage des déchets, pour l'incinération, le séchage, la déshumidification, le chauffage, la climatisation et la cogénération.

- Production d'électricité

Les installations électriques et les fournisseurs d'énergie indépendants emploient de plus en plus le gaz naturel pour alimenter leurs centrales du fait de son coût d'exploitation. En général, les centrales fonctionnant au gaz naturel sont moins coûteuses, plus rapides à construire, plus productives et moins polluantes que des centrales utilisant d'autres combustibles fossiles.

- Industrie automobile

Le gaz naturel peut être utilisé comme combustible pour les véhicules à moteur de deux manières: En tant que gaz naturel comprimé (*GNC*), qui est la forme la plus répandue ou en tant que gaz naturel liquéfié (*GNL*).

- Piles à combustible

La pile à combustible est un dispositif électrochimique qui permet de combiner l'hydrogène et l'oxygène contenus dans l'air afin de produire de l'électricité, de la chaleur et de

l'eau. Le gaz naturel est un des multiples combustibles à partir desquels les piles à combustible peuvent fonctionner. ^[8]

I.9. Gaz naturel dans le monde

I.9.1. Réserves de gaz

La comparaison des taux d'épuisement des ressources d'hydrocarbures constate que le gaz naturel est une ressource énergétique relativement peu exploitée par rapport au pétrole brute.

En janvier 2004 les réserves totales de gaz dans le monde sont estimées à 202.404 Gm³ 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.

La plus forte part (40%) des réserves totales se trouve en Europe de l'Est, Asie du Nord. En ce qui concerne les réserves prouvées, elles se situent pour 38% en Europe de l'Est, Asie du Nord et 31% au Proche-Orient, les parts des autres régions étant toutes inférieures à 10%.

Par comparaison avec le pétrole brut, dont les deux tiers des réserves prouvées se trouvent au Proche-Orient, le gaz naturel représente une diversification géographique des sources d'énergie dans le monde.

Après trois années de production, les réserves estimées ont encore augmenté de 4% rapport à celles du janvier 1999. L'augmentation est particulièrement importante dans les régions d'Europe de l'Est Asie du Nord et d'Amérique du Nord.

Cette augmentation suit et confirme celle de 22% constatée en 1996 et 1999 et tient en grande partie à l'impact des nouvelles technologies sur le niveau de récupération des réserves avec des prix des énergies quasiment stables : l'essentiel de l'évolution est dû à de nouvelles estimations des ressources des champs de gaz déjà connus.

I.9.2. Durée de vie des réserves gazières

La durée de vie (rapport des réserves à la production d'une année donnée) des réserves totales mondiales de gaz est actuellement de 187 ans. Elle est de 68 ans sur la base des seules réserves prouvées, chiffre sensiblement supérieur à celui de 45 ans pour le pétrole. Les réserves mondiales de gaz sont donc abondantes; leur accroissement a couvert deux fois la

production intervenue ces trois dernières années. Elles permettront de fournir les quantités de gaz nécessaires durant le siècle prochain et au-delà.

I.9.3. Demande mondiale en gaz naturel

I.9.3.1. Demande actuelle de gaz

Entre 1985 et 1995, la demande mondiale d'énergie a augmenté à un rythme moyen de 1,6 % par an pour atteindre 338 EJ. Durant la même période, la croissance a été de 2,2% par an pour le gaz naturel dont la consommation a atteint 2120 Gm³ (78 EJ) en 1996, soit presque 23 % de la demande d'énergie. Cette croissance de la demande de gaz est proche des prévisions à court terme des études réalisées au triennat précédent. Elle est observée en toutes régions, sauf toutefois en Europe de l'Est Asie du Nord où une diminution importante a été enregistrée durant le dernier triennat. ^{[7], [8]}

I-9-3-2. Demande potentielle d'énergie et de gaz

La consommation mondiale d'énergie continuera de croître pour atteindre 475 EJ en 2010 et 680 EJ vers 2030, soit plus de deux fois le niveau actuel. La croissance sera modérée dans les pays développés qui continueront à investir pour améliorer l'efficacité des usages de l'énergie. Au contraire, une forte augmentation est attendue dans les nouveaux pays industrialisés et les pays en voie de développement, en particulier en Asie et en Afrique, en raison de la croissance de la population et de l'implantation d'activités grosses consommatrices d'énergie aujourd'hui localisées dans les pays développés.

Le scénario de référence pour la demande potentielle de gaz se place dans ce contexte. Selon ce scénario, la demande mondiale atteint 2550 Gm³ (93 EJ) en 2000, 3200 Gm³ (117 EJ) en 2010 et atteindra 4100 Gm³ (150 EJ) en 2030.

La part du gaz dans la demande mondiale d'énergie a dépassé 24 % en 2010. Les estimations sont très proches des prévisions de l'étude précédente pour l'an 2000. Elles sont par contre plus optimistes pour le long terme (supérieures à 10% en 2030).

L'Amérique du Nord, l'Europe et l'Asie du Nord resteront les principaux marchés gaziers, mais la demande de gaz croîtra plus modérément dans ces régions que dans d'autres. Le gaz sera néanmoins l'énergie ayant la plus forte croissance dans ces régions avec de nouvelles perspectives notamment dans les domaines de la production d'électricité et du transport (GNV). Dans tous les secteurs de consommation, le gaz naturel contribuera à l'amélioration de l'environnement.

C'est dans les autres régions du monde, et en particulier dans les régions Afrique, Asie Centrale & de l'Est et Proche-Orient que les taux de croissance les plus élevés seront observés. Ces régions verront leur part dans la demande mondiale de gaz passer de 16 % aujourd'hui à 26 % en 2030. Ces prévisions sont en évolution par rapport à celles de 1994.

La croissance attendue en Europe Centrale & Occidentale est légèrement plus modérée alors qu'elle est au contraire revue nettement à la hausse au Proche-Orient, en Asie Centrale et de l'Est.

Tableau (I.1): Demande mondiale de gaz par région (Cas de base).

Unité : Gm³ (10⁹m³)	Réalisé	Potentiel				
Année	1994	1995	2000	2010	2020	2030
Afrique	43	49	68	105	145	177
Asie Centrale & de l'Est	139	145	233	342	441	526
Asie du Sud Est & Océanie	68	74	103	132	157	185
Europe de l'Est - Asie du Nord	548	522	614	740	812	883
Proche-Orient	128	144	203	278	337	388
Amérique du Nord	698	727	760	899	980	1,082
Amérique du Sud	68	75	99	134	164	197
Europe Centrale & Occidentale	356	384	467	560	614	650
Monde	2,048	2,120	2,547	3,190	3,650	4,088

Tableau (I.2): Demande mondiale de gaz par région (Scénario Alternatif).

Unité : Gm³ (10⁹m³)	Réalisé	Potentiel/TD>				
Année	1994	1995	2000	2010	2020	2030
Afrique	43	49	64	98	138	168
Asie Centrale & de l'Est	139	145	201	265	322	373
Asie du Sud Est & Océanie	68	74	89	103	115	131
Europe de l'Est - Asie du Nord	548	522	570	652	685	720
Proche-Orient	128	144	191	247	283	313
Amérique du Nord	698	727	730	755	773	784
Amérique du Sud	68	75	96	121	141	163
Europe Centrale & Occidentale	356	384	437	494	524	543
Monde	2,048	2,120	2,378	2,735	2,981	3,195

La sensibilité de ces prévisions au jeu d'hypothèses est importante. En Amérique du Nord notamment, l'hypothèse d'une croissance économique réduite pèse fortement sur la demande d'énergie; dans ce cas, la consommation de gaz croît très lentement au-dessus du niveau actuel. En Europe de l'Est Asie du Nord, le potentiel du marché gazier est réduit de presque **20%** si l'on suppose que l'évolution économique générale conduira à une stagnation de la production industrielle. ^[7]

I.10. Le gaz naturel en Algérie

L'Algérie a une importante industrie du gaz naturel, et 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 les viciés 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.

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 trans-méditerranéen qui relie l'Algérie à l'Italie et la Slovénie via la Tunisie.

I.10.1. 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 (voir *figure I.3*). Autrement dit l'Algérie deviendra le premier exportateur dans ce secteur. ^[9]

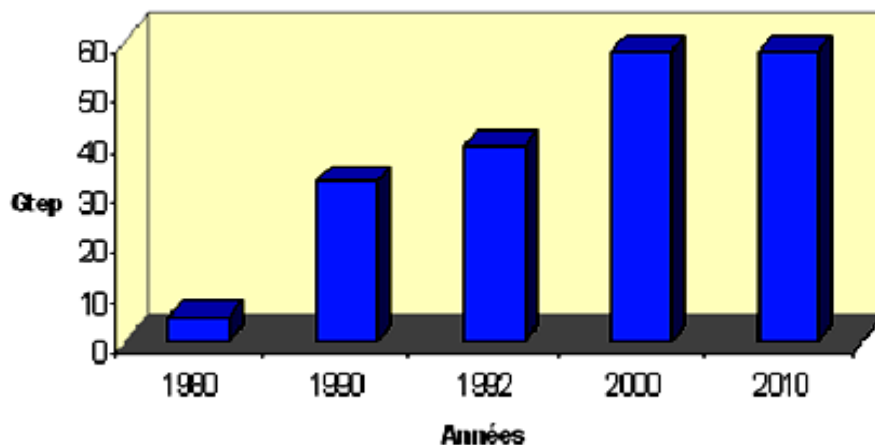


Figure (I.3): Production de gaz naturel en Algérie.

I.10.2. Les réserves gazières en Algérie

En janvier 2003 les réserves prouvées de gaz naturel sont estimées à $4,077.10^9 \text{m}^3$. Au cours des dix dernières années les bassins de Berkine et d'Ilizi 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 d'Oued Mya ou 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 tous les découverte réalisées. ^[10]

CHAPITRE II:

Le dioxyde de carbone

❧ Le dioxyde de carbone ❧

II.1. Propriétés physiques et utilisation de CO₂

À température ambiante, le dioxyde de carbone (CO₂) est un gaz inodore, incolore, plus lourd que l'air, ininflammable, non conducteur d'électricité. À forte concentration, il prend une saveur légèrement piquante dont les propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau suivant. ^{[12], [13]}

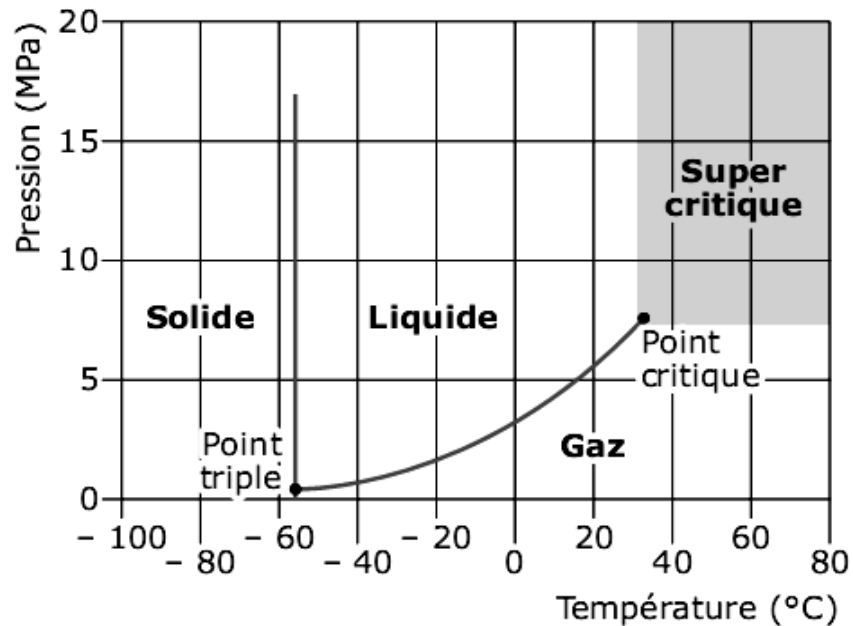
Tableau (II.1): Caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de carbone.

Formule chimique	CO ₂
Masse moléculaire	44.01 g.mol ⁻¹
Pression critique	7,4 MPa
Point triple	-56,6°C à 416 kPa
Chaleur latente de vaporisation (0°C)	234,5 kJ.kg ⁻¹
Chaleur latente de vaporisation (-16.7°C)	276,8 kJ.kg ⁻¹
Chaleur latente de vaporisation (-28.9°C)	301.7 kJ.kg ⁻¹
Chaleur latente de fusion (à -56,6°C)	199 kJ.kg ⁻¹
Point critique C	TC = 31,3 °C, PC = 73 atm
Pression de vapeur à 21 °C	59 atm
Température de sublimation	- 78,5 °C
Densité à 0 °C et 1 atm	1,98 kg/m ³
Densité relative par rapport à l'air	1,52
Solubilité dans l'eau	2 000 mg/l
Stabilité	Jusqu'à 900 °C environ (sa décomposition thermique produit du CO)
Molécule	Linéaire et symétrique dans les trois états de la matière

II.2. Caractéristiques physico-chimiques

De part leurs propriétés physico-chimiques, les fluides supercritiques présentent à la fois les avantages des fluides à l'état liquide et ceux des fluides à l'état gazeux. En effet, un corps pur à l'état supercritique présente une masse volumique voisine de celle de l'état liquide, une viscosité proche de celle de l'état gazeux et une diffusivité mutuelle intermédiaire. Ces

caractéristiques confèrent aux fluides supercritiques un pouvoir solvant lié à de très bonnes propriétés de transport, permettant ainsi d'atteindre des cinétiques de nettoyage beaucoup plus rapides qu'avec les solvants liquides classiques. ^[12]



Point triple :
 $T = -56,57\text{ °C}$
 $p = 0,518\text{ MPa}$

Point critique :
 $T = 31,06\text{ °C}$
 $p = 7,38\text{ MPa}$

Figure (II.1): Diagramme de phase du CO₂

Tableau (II.2): Masse volumique et viscosité du CO₂

état	Masse volumique $\rho\text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$	Viscosité $\eta\text{ (cP) (I)}$
Gazeux $15\text{ °C} \leq T \leq 30\text{ °C}$ $p = 105\text{ Pa}$	0,6 à 2	$1 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-2}$
Super critique (T_c, p_c) $(T_c, 4 p_c)$	200 à 500 400 à 900	$1 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-2}$ $3 \cdot 10^{-2}$ à $9 \cdot 10^{-2}$
Liquide	600 à 1600	0,2 à 3
$1\text{ (I) cP} = 10^{-1}\text{ Pa} \cdot \text{s}$		

II.3. Utilisations

Le dioxyde de carbone peut être utilisé selon ses trois états physiques:

a) Forme gazeuse

Sous forme gazeuse, il est utilisé pour:

- Carbonater des boissons (soda ou eau).
- Créer une couche isolante (flux) dans l'industrie alimentaire ou pour la soudure.
- Stimuler la croissance des plantes.
- Soutirage des boissons (bière à la pression).

b) Forme liquide

Sous forme liquide, il est utilisé comme:

- Réfrigérant pour congeler certains aliments.
- Réfrigérant dans l'industrie électronique.
- Agent d'extinction dans les extincteurs dits « au dioxyde de carbone », on parle parfois de neige carbonique parce que le CO₂ liquide se solidifie immédiatement à la sortie de l'extincteur en produisant une poudre blanche.
- Agent propulseur (et parfois également carbonatant) pour les boissons servies à la pression.
- Conservation et conditionnement de produits alimentaires (jus de fruits, vins) et pharmaceutiques
- Accélérateur de croissance de cultures maraîchères dans les serres.
- Agent extincteur gazeux (dans les installations fixes d'extinction automatique procédant par noyage total, sur des sites à haut risque d'incendie et de feux «de surface»; «étouffement du feu» par réduction de la teneur en oxygène de l'atmosphère ; production de neige carbonique et de gaz par distension du CO₂ liquide à la pression atmosphérique) Détergent pour les machines à laver au gaz carbonique dans les teintureries (remplacement du perchloroéthylène depuis 1996).

c) Forme solide

Fabrication de carboglace (secteur le plus sensible en matière de sécurité dans l'industrie du CO₂) et utilisation Essais climatiques Réfrigération et surgélation de tous produits alimentaires «Sablage» avec des billes de glace carbonique (en chantier de retrait d'amiante, par exemple, avec un risque majoré par le confinement).

Le dioxyde de carbone sous forme solide ou glace carbonique appelée aussi Carboglace ou glace sèche est issue du CO_2 liquide sous forme de neige carbonique qui est ensuite compactée pour devenir glace carbonique. Cette glace carbonique se sublime en ne laissant aucun résidu et produit très rapidement une grande quantité de froid (150 fr/h/kg à -78,5 °C), l'homme lui a donc rapidement trouvé de multiples utilisations. ^[13]

II.4. Gaz à effet de serre

Les gaz à effet de serre (**GES**) sont des gaz dont les propriétés physiques sont telles que leur présence dans l'atmosphère terrestre contribue à un effet de serre à la surface de la Terre. Les principaux gaz à effet de serre sont:

- La vapeur d'eau (H_2O),
- Le méthane (CH_4),
- Le protoxyde d'azote (N_2O)
- L'ozone (O_3).

Les gaz à effet de serre industriels incluent les halocarbones lourds tels que:

- Les chlorofluorocarbones (**CFC**) et **HCFC-22** comme le fréon,
- Le perfluorométhane.
- L'hexafluorure de soufre (SF_6).

II.4.1. Le mécanisme de l'effet de serre

Les **GES** sont transparents à certaines longueurs d'onde des rayonnements solaires, ce qui permet à ces derniers de pénétrer profondément dans l'atmosphère ou jusqu'à la surface du globe. La partie du rayonnement absorbée par la Terre lui apporte de la chaleur, qu'elle restitue à son tour en direction de l'atmosphère sous forme de rayons infrarouges. Les **GES** et les nuages empêchent une partie des rayonnements infrarouges de s'échapper, emprisonnant ainsi la chaleur près de la surface du globe, où elle réchauffe l'atmosphère basse. L'altération de la barrière naturelle des gaz atmosphériques peut augmenter ou réduire la température moyenne de la Terre.

II.4.2. Émission

La concentration de certains gaz à effet de serre a augmenté au fil des années, principalement à la suite d'activités humaines, comme:

- Utilisation de combustibles fossiles, ce qui augmente les concentrations en dioxyde de carbone;

- Elevage de bovins et d'ovins, ce qui augmente la production de méthane ;
- Utilisation des CFC dans les systèmes de réfrigération et climatisation (réglementé par le Protocole de Montréal).
- Le dioxyde de carbone est le sujet du Protocole de Kyoto.
- Le protoxyde d'azote et le méthane sont également pris en compte dans les accords internationaux, mais pas l'ozone.
- L'ozone stratosphérique a un rôle complexe, elle filtre les ultraviolets. La diminution d'ozone jouerait un rôle mineur par rapport à son importance en tant que filtre.

Des quantités inattendues et préoccupantes de *GES* ont aussi été détectées à partir des estuaires par plusieurs études européennes, mais elles n'ont pas été prises en compte par le protocole de Kyoto.

Les variations de concentrations en CO₂ atmosphérique depuis 400 000 ans .

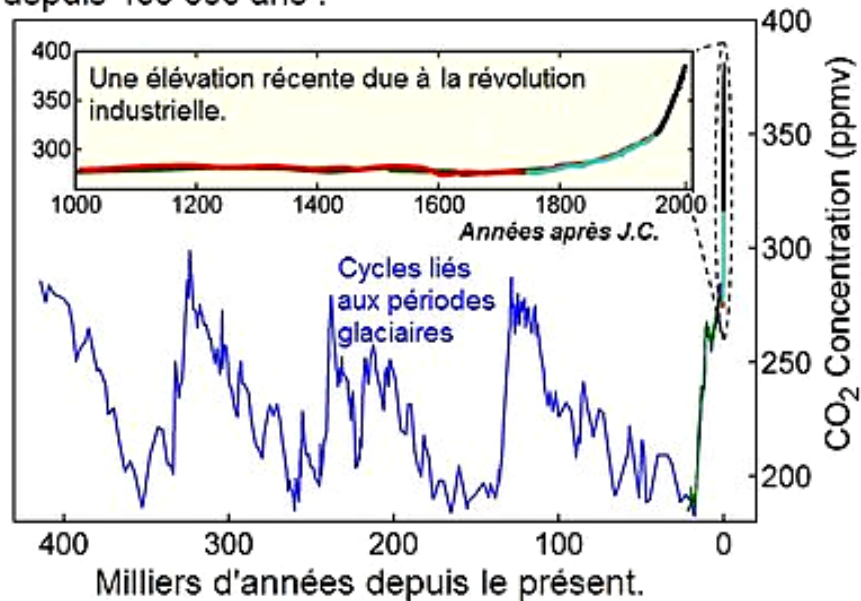


Figure (II.2): L'augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Depuis le début de la révolution industrielle, la concentration de nombreux *GES* a augmenté la concentration:

- Du dioxyde de carbone a augmenté de 37 %, passant de 278 à 382 ppm en volume en 2007;
- Du méthane est passé de 700 à 1721 ppb en volume;
- Du protoxyde d'azote a augmenté de 15 %, de 275 à 311 ppb en volume;
- Des CFC-12 sont passés de 0 à 0,503 ppb en volume;

- Des HCFC-22 sont passés de 0 à 0,105 ppb en volume;
- Du perfluorométhane est passé de 0 à 0,070 ppb en volume;
- De l'hexafluorure de soufre est passé de 0 à 0,032 ppb en volume;

Le 3 novembre 2006, l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) confirmait que les concentrations mondiales de CO₂, loin de diminuer, et en dépit du protocole de Kyoto, ont atteint de nouveaux records en 2005:

- La teneur moyenne de l'atmosphère en CO₂ était de 379,1 parties par million (ppm) (0,5% de plus qu'en 2004, et environ + 2,9% depuis 1993).
- Le protoxyde d'azote (N₂O) a également augmenté passant à 319,2 ppb, (0,2% de plus qu'en 2004, et 2,5 % de plus depuis 1993).

En 2007, la Chine a dépassé les États-Unis pour les émissions de gaz à effet de serre. Les émissions de dioxyde de carbone sont passées de 5,6 milliards de tonnes en 2006 à 6,02 cette année dans ce pays, ce qui représente environ 22 % du total mondial. ^[11]

Tableau (II.3): Evolution des émissions de GES des pays du G8.

<i>Pays</i>	<i>Evolution des émissions de GES (1990-2005)</i>
<i>Canada</i>	27 %
<i>États-Unis</i>	16,3 %
<i>Italie</i>	12,1 %
<i>Japon</i>	8 %
<i>Russie</i>	28,7 %

II.5. L'impact économique de l'effet de serre

Plus de 80 législateurs et responsables des 20 plus grands pays consommateurs d'énergie se sont réunis à Washington

L'Europe, les États-Unis, l'Inde, la Chine et 22 autres grands pays émetteurs de CO₂ doivent « agir ensemble » pour tenter de venir à bout de ce problème.

Une première analyse exhaustive de l'impact économique potentiel du changement climatique a été faite pour éviter l'accumulation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère : Si, au cours des deux prochaines décennies, les pays n'agissent pas pour arrêter l'accumulation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, les coûts et les risques globaux liés au changement

climatique équivaldraient à la perte d'au moins 5 % du *PIB* par an. En revanche, une intervention immédiate coûterait à peu près 1 % du *PIB* mondial chaque année.

D'autre part, les populations pauvres des pays en développement seraient les plus touchées par des problèmes tels que la sécheresse, les inondations, les ouragans ou l'élévation du niveau de la mer qui empireront sans doute considérablement pendant la deuxième moitié de ce siècle et durant le siècle suivant, à mesure que la planète continue de se réchauffer et que fond la glace polaire.

Cela entraînera de grandes migrations des populations. En effet, un nouveau rapport de la Banque mondiale estime qu'une élévation d'un mètre du niveau de la mer transformerait au moins 60 millions d'habitants de pays en développement, en réfugiés environnementaux. ^[11]

CHAPITRE III :

Les différents procédés de décarbonatation

≈ Les différents procédés de décarbonatation ≈

III.1. Introduction

L'élimination des gaz acides (CO_2 , H_2S et d'autres composants soufrés) à partir de gaz naturel est souvent désigné comme procédé d'adoucissement de gaz naturel. Le dioxyde de carbone présent dans le gaz naturel doivent être éliminés pour augmenter le pouvoir calorifique du gaz, de prévenir la corrosion des pipelines, équipements de traitement du gaz et de cristallisation de CO_2 au cours du procédé cryogénique (procédé de liquéfaction).

Alors que plusieurs procédés ont été développés dans le domaine de traitement du gaz naturel pour répondre aux spécifications du gaz à liquéfiée. Les principaux procédés disponibles peuvent être regroupés comme suit:

- les processus d'absorption (absorption chimique et physique).
- Processus d'adsorption (Solide Surface).
- Séparation physique (membrane, la séparation cryogénique).
- Solution hybride (mixte solvants physiques et chimiques). ^[15]

III.2.méthodes utilisés pour la capture de dioxyde de carbone

III.2.1. Séparation par absorption physique

III.2.1.1.Principe de l'absorption physique

Le gaz acide est absorbé dans un solvant physique du fait de la différence de solubilité par rapport aux autres constituants de la phase gazeuse. L'équilibre liquide-vapeur dépend de la pression partielle du composé dans la phase gazeuse. La désorption est réalisée dans le sens inverse, c'est à dire la séparation du composé volatil absorbé du solvant. Elle s'effectue simplement par abaissement de la pression, ou par un lavage avec un gaz inerte, sans qu'il soit absolument nécessaire d'apporter de la chaleur. La concentration du composant absorbé en phase liquide, à proximité de la surface, est élevée, donc elle limite la vitesse d'absorption, où l'importance du choix des internes (garnissage ou plateaux) de la colonne d'absorption a un effet sur la surface de transfert.

III.2.1.2.Les solvants physiques

Le premier solvant physique historique est l'eau, mais les gaz acides ont une trop faible solubilité dans l'eau pour que ce solvant puisse être efficace. Le méthanol et le carbonate de propylène sont les plus anciens solvants commercialisés. Les solvants physiques

les plus connus et les plus commercialisés ainsi que les procédés de décarbonatation par absorption physique les plus utilisés industriellement sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau (III.1): Solvant d'absorption physique.

Désignation commerciale du procédé	Selexol®	Purisol	Fluor solvent	Morphysorb®	Rectisol®
Solvant	DiMéthyl Ether de Polyéthylène Glycol DMEPG	N-Méthyl-Pyrrolidone NMP	Carbonate de propylène PC	N-Formyl-Morpholine NFM	méthanol
Formule chimique	$(\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_3)$ x entre 3 et 9	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$	CH_3OH
Licence	Dow Chemical	Lurgi	Fluor Daniel	Krupp	Linde et Lurgi
T maximale (K)	448		338		
Pv à 298,15 K(kPa) μ à 298,15 K (Pa s) Téb (K) Tf (K) M (g mol ⁻¹)	0,097 5,8 513 250 - 244 280	32 1,65 475 249 99	3 3 513 225 102	9 9,5 515 294 115,3	1,3 (à 293 K) 0,6 338 175 32

Le procédé *Rectisol* est l'un des plus anciens des procédés d'absorption physique pour la séparation des gaz acides. Ce procédé à base de méthanol a été développé par Linde et Lurgi pour la séparation du dioxyde de carbone dans les gaz de synthèse des unités de production d'hydrogène et d'ammoniac, ou bien pour la séparation des gaz acides de gaz de synthèse issu de la gazéification du charbon.

Le carbonate de propylène, de formule chimique $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, a été introduit sur le marché en 1960 par une licence Fluor Daniel. Ce fut un des premiers solvants permettant, grâce à un

procédé simple, la séparation du CO_2 en grande concentration, sans autre apport d'énergie que celui nécessaire à la pompe de recirculation du solvant, et au compresseur de recyclage du gaz. Vient ensuite le procédé *Purisol*, basé sur l'utilisation de la N-Méthyl-Pyrrolidone, *NMP*, puis le procédé *Selexol* qui utilise un mélange de DiMéthyl Ether de Polyéthylène Glycol, *DMEPG*, de masse moléculaire moyenne d'environ 272 g mol^{-1} .

Développé à l'origine par Allied Chemical Corporation puis par Norton. Le *Morphysorb* est un procédé qui permet de séparer les gaz acides à partir de gaz à forte concentration, jusqu'à 40 % mol en CO_2 par exemple, et d'obtenir des gaz purifiés jusqu'à des teneurs résiduelles inférieures à 2 % mol. Ce solvant physique, la N-Formyl-Morpholine, ou encore *NFM*, a fait l'objet, dans le début des années 1990 de projets de recherche à la fois sur les mesures expérimentales d'équilibre liquide vapeur, de mesures de propriétés physiques, de mesures de coefficients de transfert et de calcul de paramètres d'interactions binaires.

Citons également le solvant physique appelé Sulfolane, il s'agit du dioxyde de tétrahydrothiophène, (ou encore TMSO_2). Ce solvant physique est commercialisé surtout pour ses capacités de séparation des aromatiques.

III.2.1.3.Sélectivité des solvants

La capacité d'absorption ou solubilité d'un composant dans un solvant physique est le plus souvent exprimée en volume de gaz absorbé par volume de solvant, ou par la fraction molaire en soluté dans le solvant à température et pression partielle de CO_2 données. Les solvants physiques sont choisis en fonction de la nature du gaz (gaz naturel, ou gaz de synthèse), la capacité d'absorption des gaz acides doit être élevée, et leur sélectivité également. La solubilité de l'eau est très importante voire même infinie dans certains solvants physiques comme le *Selexol*, le *DMEPG* et la *NMP*, la présence d'eau dans la phase gazeuse entraîne son accumulation dans le solvant, ce qui peut finir par réduire les capacités d'absorption du solvant.

L' H_2S est souvent plus soluble dans les solvants physiques que le CO_2 , de même que les composés soufrés tels que le COS et les mercaptans. La *NMP* solubilise particulièrement bien l' H_2S , elle est utilisée pour sa sélectivité vis à vis du CO_2 . La *NFM* présente une grande solubilité du CO_2 et de l' H_2S et une faible solubilité des hydrocarbures. Le critère de la sélectivité des solvants physiques par rapport à l'hydrogène est intéressant, étant donné l'importance de la valeur de la concentration en hydrogène du gaz de synthèse dans le procédé

qui nous intéresse. La solubilité de l'hydrogène est bien supérieure dans le DMEPG, comme on peut le voir tableau (III.2), que dans la NMP ou le carbonate de propylène. ^[15]

Tableau (III.2): Solubilité relative en volume par volume à 298,15 K et 0,1 MPa.

<i>vol vol^{'1}</i>	<i>DMEPG</i>	<i>NMP</i>	<i>PC</i>
<i>H₂</i>	0,013	0,0064	0,0078
<i>co</i>	0,028	0,021	0,021
<i>CO₂</i>	1	1	1
<i>cos</i>	2,33	2,72	1,88
<i>H₂S</i>	8,93	10,2	3,29
<i>H₂O</i>	733	4000	300

III.2.2.Séparation par absorption chimique

III.2.2.1.Principes de l'absorption chimique

L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz et un liquide afin de solubiliser Préférentiellement un composé. Dans le liquide, ou solvant, le composé dissous s'appelle le soluté. Cette opération nécessite un transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide. La désorption de ce composé s'effectue quand le transfert se fait de la phase liquide à la phase gazeuse. La solubilité du gaz dans le liquide, à température et pression donnée, est la concentration du gaz dissous dans le liquide à l'équilibre. A une température fixée, la solubilité du composé s'accroît avec la pression. Dans le cas d'une solution idéale on écrit, à l'équilibre, que la pression partielle d'un composé A, P_A^* , est égal au produit de sa pression de vapeur P_v à la même température, par la fraction molaire en phase liquide x_A , il s'agit de la loi de Raoult :

$$P_A^* = P_v \cdot x_A$$

Dans le cas d'une solution non idéale, si la dilution est importante, ou la pression basse, la loi de Henry est généralement applicable. La pression partielle à l'équilibre P_A^* , du gaz dissous est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide:

$$P_A^* = H \cdot x_A$$

Où H est le coefficient de la loi de Henry, lequel dépend de la température.

Dans le cas où le gaz dissous réagit avec le solvant cette loi peut s'appliquer à la fraction dissoute n'ayant pas réagi. Dans le procédé d'absorption chimique se produit une réaction chimique entre le composé gazeux à séparer et un constituant de la phase liquide. Cette réaction est le plus souvent réversible. Le soluté absorbé réagit rapidement ce qui permet de réduire la pression partielle d'équilibre du soluté. La concentration du composé volatil dans le solvant dépend de l'avancement de la réaction, et de la concentration en soluté dans la solution (amines dans l'eau par exemple) et de la pression et de la température.

Dans le processus d'absorption il se produit un transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide. C'est la différence de potentiel définie comme écart à l'équilibre, exprimée en concentration (en mol.m^{-3}), qui crée le flux de transfert de matière à l'interface. On suppose que le gaz et le liquide sont à l'équilibre à l'interface liquide vapeur, et que la concentration C_A^* correspond à l'équilibre avec la pression partielle P_{Ai} . k_L est le coefficient de transfert au sein du liquide, (en m s^{-1}), k_G est le coefficient de transfert au sein du gaz (en $\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) et ϕ_A est le flux spécifique d'absorption par unité d'aire interfaciale:

$$\phi_A = k_G(P_A - P_{Ai}^*) = k_L(C_A^* - C_A)$$

P_{Ai}^* : pression partielle de A à l'interface à l'équilibre

C_A^* : concentration en gaz dissous A à l'interface à l'équilibre avec P_{Ai}^*

P_A : pression partielle de A dans le gaz

C_A : concentration en gaz dissous A dans le liquide ^[15]

III.2.2.2. Mise en œuvre industrielle

L'absorption chimique nécessite une colonne de séparation dans laquelle le transfert de matière est favorisé par une importante surface de contact entre le liquide et le gaz. Les colonnes d'absorption sont généralement des colonnes à plateaux ou à garnissage. Les plateaux permettent de diviser le gaz en petites bulles dans un flux ascendant vertical. Celles ci sont introduites dans la phase liquide laquelle circule horizontalement, le gaz et le liquide circulent donc à courant croisés. Les colonnes à garnissage permettent de diviser le flux de liquide en films fins à travers le gaz circulant à contre courant.

Le gaz à purifier est introduit en pied de colonne d'absorption, tandis que la solution est introduite en tête de colonne (figure III.1). La solution riche en soluté s'écoulant en pied de colonne est réchauffée, dans un échangeur croisé avec la solution pauvre, c'est à dire avec la solution régénérée. Cette solution riche est alors introduite dans la colonne de régénération.

Dans les unités traitant les gaz acides à pression élevée un ballon de détente maintenu à pression intermédiaire est parfois utilisé avant la colonne de régénération. Le solvant pauvre provenant de la colonne de régénération, après un premier refroidissement dans l'échangeur avec le solvant riche, puis refroidissement plus poussé avec de l'air ou de l'eau, est réintroduit dans la colonne d'absorption. Le gaz séparé sortant de la tête de la colonne de régénération contient de la vapeur d'eau, laquelle est condensée puis recyclée dans la colonne de régénération. Le gaz acide restant est envoyé vers un stockage.

La chaleur nécessaire pour la régénération est apportée par de la vapeur par l'intermédiaire d'un rebouilleur. Elle permet d'élever la température de la solution riche jusqu'à la température de bulle du solvant pauvre (sous forme de chaleur sensible), d'apporter la chaleur de dissociation des composés ayant réagi, de déplacer l'équilibre de réaction afin de libérer le gaz acide, et de vaporiser la solution aqueuse faisant office de reflux dans la colonne (sous forme de chaleur latente de vaporisation).

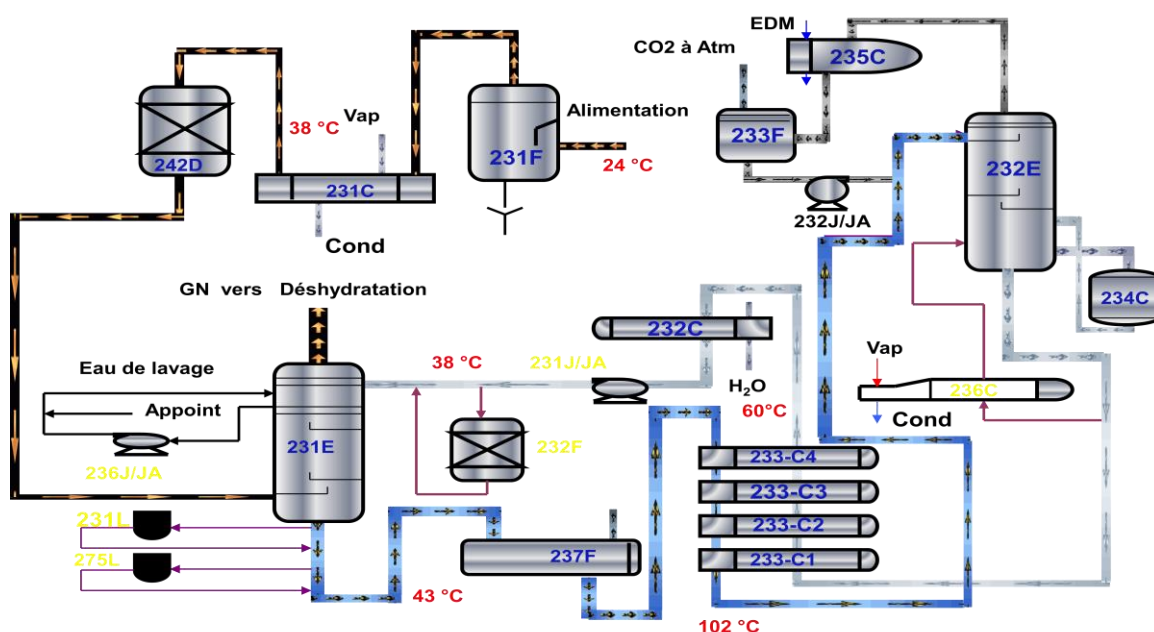


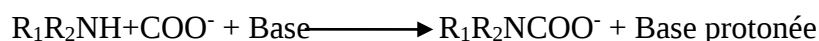
Figure (III.1): schéma de la section d'absorption des gaz acides GL_2/Z .

III.2.2.3. Mécanismes réactionnels

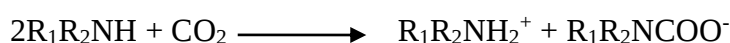
Dans ce qui suit nous noterons les amines primaires et secondaires sous la forme R_1R_2NH , où $R_1=H$ et $R_2=C_2H_5OH$ pour la MEA, et $R_1=R_2=C_2H_4OH$ pour la DEA, et les amines tertiaires sous la forme $R_1R_2R_3N$, avec $R_1=R_2=C_2H_4OH$ et $R_3=CH_3$.

Le mécanisme réactionnel d'absorption du CO_2 dans les amines primaires et secondaires en présence de H_2O comprend la formation d'un zwitterion par la réaction Rxn (I-

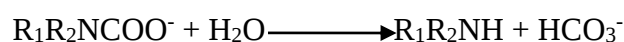
1), $R_1R_2NH^+COO^-$, suivi d'une protonation par une base ou une molécule d'eau pour produire un ion carbamate stable $R_1R_2NCOO^-$ et une base protonée. La réaction I est rapide mais de vitesse finie, la réaction d'échange de proton II est considérée comme étant instantanée. Les réactions dans les amines primaires et secondaires entraînent donc une dégradation par formation de sels stables, les carbamates.



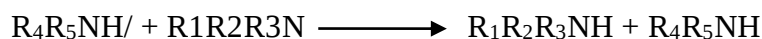
La réaction globale est:



La réaction Rxn (I-3) permet l'hydrolyse du carbamate et libère du bicarbonate. Cette réaction est lente.



La basicité des amines tertiaires en solution aqueuse permet l'hydrolyse du CO_2 et la formation de bicarbonate HCO_3^- et d'amines protonées $R_1R_2R_3NH^+$, ce qui revient à un simple échange de proton.



Par analogie avec le mécanisme de formation du carbamate, certains auteurs s'interrogent sur la possibilité de formation d'un alkylcarbonate $R_1R_2R_3N^+COO^-$ par réaction de l'amine et du CO_2 et qui produirait une amine tertiaire protonée et un bicarbonate HCO_3^- . Ou encore supposent que l'action d'un doublet électronique libre de l'atome d'azote de l'amine tertiaire sur une molécule d'eau forme un complexe activé $R_1R_2R_3, NH_2O$, lequel va ensuite réagir sur le CO_2 pour conduire à l'amine protonée et un ion hydrogénocarbonate $R_1R_2R_3N$.

Les réactions d'absorption dans les amines tertiaires sont plus lentes que celles des amines primaires ou secondaires, bases plus fortes. Ainsi la vitesse d'absorption du CO_2 dans la MEA est 30 fois plus rapide que dans la TEA et la vitesse d'absorption dans la DEA est 15 fois plus rapide que dans la TEA.

La solubilité du CO_2 est plus importante dans les solutions aqueuses d'amines tertiaires que dans les solutions aqueuses d'amines primaires ou secondaires. Il faut une mole d'amine tertiaire au lieu de deux moles d'amine primaire ou secondaire pour absorber une

mole de dioxyde de carbone. La capacité d'absorption dans l'AMP, est plus importante que dans la MEA à 313,15 K. Sa capacité d'absorption est comparable à celle de la MDEA et sa vitesse de réaction est plus élevée. Par contre à plus haute température sa capacité d'absorption est 2. ^[15]

III.2.2.4. Les solvants chimiques

Ces agents sont caractérisés par leur chaleur de dissolution relativement élevée et leur capacité d'absorber les gaz acides sans être trop sensibles à la pression. Les solvants sont sous forme aqueuse et la concentration de la solution constitue une variable importante, tant au niveau de la conception qu'à celui de l'exploitation. Une solution à 30% demandera un débit de circulation deux fois plus élevé que celui d'une solution à 60%.

Parmi les amines la MEA (monoéthanolamine) est la plus utilisée. Elle est le solvant préféré pour ramener le teneur en CO_2 et en H_2S à un niveau réduit en termes de ppm. Les systèmes à MEA sont caractérisés par une consommation élevée d'utilité en raison d'énorme chaleur d'absorption.

La corrosion constitue un des problèmes les plus fréquents rencontrés lors de l'utilisation d'une solution très chargée en MEA. La DEA (diéthanolamine) est similaire à la MEA, mais rarement à cette dernière lorsque le gaz d'alimentation contient de COS (sulfure carbonyle). En milieu neutre il est possible d'utiliser la DEA plus chargée que la MEA.

Les carbonates réagissent de manière réversible avec les constituants acides faibles tels que le CO_2 et le H_2S . Cependant, à température ambiante, leur vitesse d'absorption est réduite et ils demandent des débits de solution très élevés par rapport aux amines. Par conséquent, les carbonates n'étaient pas utilisés.

III.2.2.5. Comparaison entre les alkanolamines

Parmi les solvants chimiques, on peut distinguer les absorbantes amines suivantes :

- La solution aqueuse de monoéthanolamine (MEA) $OH-CH_2-CH_2-NH_2$.
- La solution aqueuse de diéthanolamine (DEA) $NH-(CH_2-CH_2-OH)_2$.
- La solution aqueuse de triéthanolamine (TEA) $N-(CH_2-CH_2-OH)_3$.

Le comportement des trois alkanolamines et leurs aptitudes à fixer le CO_2 diffère. Parmi ces absorbants, la TEA a été la première des alkanolamines à être utilisée pour l'élimination du composé des gaz acides dans le GN, et elle a été remplacée principalement à cause de sa faible réactivité et de sa stabilité assez faible.

En effet, si le gaz naturel ne contient pas de sulfure de carbone (COS) et de sulfure (CS_2), on utilise souvent de la *MEA* qui est très active, mais si le gaz naturel contient du COS il est préférable d'utiliser de la *DEA*, car la *MEA* réagit avec le COS pour donner des composés stables non régénérables. Industriellement, on rencontre toute une plage de concentration des alkanolamines utilisables dans une solution aqueuse afin d'éviter leurs effets sur les installations.

La plage normale pour la *MEA* est de 15 à 25% massique mais des concentrations faibles sont préférables, des solutions respectivement de 25 à 35% et de 30 à 40% massique pour la *DEA* et la *TEA*.^[4]

Tableau(III.3): Etudes dédiées à l'absorption du CO_2 dans les solvants hybrides.

Type de données	T(K)	Solvant
Mesures de solubilités	299-273	NMP-MEA Sulfolane - MEA PC-MEA NMP-DGA Sulfolane - DGA
Mesures de solubilités	298 et 323	NMP-MEA NMP-DEA PC-MEA
Mesures de solubilités	298-373	NMP-MEA NMP-DEA
Mesures de solubilités	313*373	MDEA - méthanol MDEA - méthanol - eau
Mesures de solubilités	298 – 333	DiMéthyl Ether de Polyéthylène Glycol et DIPA
Mesures de solubilités	298	MDEA - PC - eau
Étude cinétique	303	MEA - méthanol MEA – Ethanol MEA - 2 Propanol DEA - méthanol DEA - Ethanol DEA - 2 Propanol
Étude cinétique	293-313	Propylène glycol - DEA Propylène glycol - DIPA
Étude cinétique et mesures de solubilités	283-313	PC et TEA

III.2.3.Séparation par absorption hybride

Les solvants dits « hybrides » utilisés pour l'absorption des gaz acides sont constitués de mélanges de solvant chimique et de solvant physique. L'utilisation de ces mélanges permet de combiner leurs avantages. Ces mélanges peuvent être des solutions aqueuses d'alcanolamines dans lesquels l'eau est remplacée en partie ou complètement par un solvant physique. Le tableau suivant est intéressé à démontrer l'avantage de ces solvants hybrides par rapport aux solvants classiques pour l'absorption des gaz acides en considérant soit les études des cinétiques d'absorption, soit les mesures de solubilité.

Le procédé *Sulfinol* développé par Shell et largement utilisé pour le traitement du gaz naturel, et des gaz de synthèse est un exemple de procédé hybride. Le solvant est un mélange de Sulfolane, d'une alcanolamine la DiIsoPropanolAmine (DIPA) ou la Méthyl Di Ethanol Amine (MDEA), en solution aqueuse. Le mélange sulfolane (40 %) et DIPA (40 %) en solution aqueuse, *Sulfinol-D*, est préférentiellement utilisé pour une récupération complète d' H_2S et de CO_2 . Le mélange sulfolane (22 %) et MDEA (50 %) en solution aqueuse, *Sulfinol-M*, est utilisé pour une récupération sélective d' H_2S sur CO_2 .

Les pertes en solvants dues à des dégradations sont faibles avec le *Sulfinol-D* et les problèmes de corrosion sont rares.

Le procédé *Amisol*, a été créé par Lurgi GmbH, il est commercialisé depuis les années 1970 et utilise comme solvant hybride un mélange de méthanol et d'alcanolamine (MEA ou DEA). Ce procédé permet tout aussi bien d'assurer une absorption sélective de H_2S qu'une récupération totale des gaz acides, COS et autres composés organiques soufrés. Le procédé permet d'atteindre des concentrations inférieures à 5 ppm en CO_2 et à 1 ppm en soufre dans le gaz purifié. ^{[14], [2], [3]}

III.2.3.1.Régénération du solvant hybride

Comparée à la régénération des solvants physiques, la régénération des solvants hybrides est moins facile, elle nécessite une quantité de chaleur plus élevée du fait de la présence du solvant chimique. Pour un même temps de désorption par lavage avec un inerte la quantité de CO_2 résiduelle dans le solvant hybride est supérieure à ce qu'elle est dans le solvant physique seul. Ce phénomène se retrouve dans le cas de la régénération par détente sous vide. L'enthalpie de réaction du CO_2 dans un mélange hybride de NMP et de MEA ou de DEA dépend fortement du taux de charge de l'amine en CO_2 .

Elle est supérieure pour les mélanges avec les amines primaires qu'avec les amines secondaires, et elle s'accroît avec la concentration de l'amine ajoutée. Le tableau(III.4) donne

l'enthalpie de réaction en fonction du taux de charge α pour des températures entre 298 et 373 K. [14]

Tableau(III.4): Enthalpie de réaction en fonction du taux de charge

<i>a mol/mol amines</i>	<i>$-\Delta h$ (kJ mol⁻¹)</i>		
	<i>NMP+15 % mass MEA</i>	<i>NMP+15 % mass DEA</i>	<i>NMP + 30 %mass DEA</i>
0,1		71,7	113,2
0,2		66,7	88,8
0,3	121,7	59 ,0	70,1
0,4	89,1	50,6	53,1
0,5	67,5	42,3	40,3
0,6	49,4	35,8	31,7
0,7	36,1	32,5	28,0
0,8	26,9		
0,9	21,1		
1,0	17,9		

III.2.3.2. Les avantages et les inconvénients d'absorption hybride

III.2.3.2.1. Les avantages

- Faible énergie.
- Moussage faible et nature du solvant est non corrosif .
- Chargement de gaz à haute acide.

III.2.3.2.2. Les inconvénients

- Supérieur co-absorption des hydrocarbures lourds.
- Un récupérateur est nécessaire pour éliminer les oxazolidones produits dans une réaction secondaire de DIPA avec du CO₂.

III.2.4. Séparation par adsorption

III.2.4.1.Principe de l'adsorption

Les procédés d'adsorption consistent à exploiter la capacité de certains solides à concentrer sur leurs surfaces des substances, pour les extraire d'un mélange liquide ou gazeux. Un constituant du mélange, l'adsorbat, s'adsorbe sur un solide, l'adsorbant. Les procédés d'adsorption sont de deux types.

Le premier consiste en la chimisorption de l'adsorbat, ce qui consiste en la création de liaisons chimiques fortes avec la surface du solide. Ce procédé n'est pas toujours réversible.

Le second, la physisorption, met en jeu des forces de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques. Quand ces forces d'interactions sont plus importantes que celles existant entre les molécules du gaz, celui-ci peut se condenser à la surface du solide. Le phénomène est alors parfaitement réversible par augmentation de la température ou par

abaissement de la pression. C'est dans ce deuxième type d'adsorption que sont développés les principaux procédés industriels.

Les adsorbants sont des solides fortement poreux, fournis sous formes granulaires. Ils sont caractérisés par leur importante surface spécifique, (qui s'exprime en $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$), la taille des pores et leur distribution. Les adsorbants les plus utilisés industriellement sont de deux sortes, les composés contenant des atomes d'oxygène, et ceux contenant majoritairement du carbone.

Tableau (III.5): Principales zéolithes industrielles.

Type	Forme cationique	Diamètre de pore (nm)	Application
A	Na^+	0,38	Séparation du CO_2 du gaz naturel
	Ca^{2+}	0,44	Séparation de l'air
	K^+	0,29	Séchage
X	Na^+	0,84	Purification de l'hydrogène
	Ca^{2+}	0,8	Séparation des mercaptans du gaz naturel
	$\text{B}^{2+} \text{Sr}^{2+}$	0,8	Séparation du Xylène
Y	Na^+	0,8	Séparation du Xylène
	K^+	0,8	
Silicate	H	0,6	Séparation de composés organiques contenus dans l'eau
ZSM-5	Na^+	0,6	Séparation du Xylène

D'une part on distingue les oxydes d'aluminium Al_2O_3 , le gel de silice SiO_2 , et les tamis moléculaires zéolithes. Celles-ci sont des aluminosilicates, arrangées en structures cristallines et poreuses, résultat des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Elles se distinguent par le type de cation qu'elles contiennent, et par la dimension de leurs pores.

D'autre part on distingue les adsorbants contenant majoritairement du Carbone, ce sont le charbon, le charbon actif, et les tamis moléculaires à base de Carbone. Les tamis moléculaires sont caractérisés par la distribution fine des tailles de leurs micropores, ce qui permet de séparer les molécules dans les mélanges de gaz par différence de leurs dimensions. L'imprégnation des adsorbants exemple (le charbon actif) permet la combinaison à la fois de phénomènes de chimisorption et de physisorption, l'ajout d'une réaction chimique permet d'augmenter la capacité d'adsorption.

Les adsorbants finissent par se dégrader avec le temps par changements irréversibles de leur structure, par effet de la température, par bouchage des pores par des impuretés, ou

par des produits de réactions secondaires. De faibles quantités d'acides peuvent endommager les oxydes d'aluminium, par contre les adsorbants à base de carbone sont très résistants aux acides, ainsi que les zéolithes pour un entre pH 5 et 12. Il convient de s'assurer qu'aucun gaz ne se condense pendant les opérations, qu'aucun composé ne se décompose ni ne polymérise au contact du solide. Enfin les tamis moléculaires ont une capacité d'adsorption de l'eau importante dont il faut tenir compte.



Figure(III.2): Zéolithe de type A.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont souvent caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. L'adsorption est un phénomène exothermique. ^[14]

III-2-4-2.Mise en œuvre industrielle

Les procédés d'adsorption consistent à faire entrer en contact le gaz à traiter avec le solide. La régénération du solide peut être effectuée par augmentation de la température soit par baisse de la pression. Dans le premier cas on parle de procédé *TSA* (Température Swing Adsorption), dans le second cas de procédé *PSA* (Pressure Swing Adsorption). Dans le procédé *PTSA* (Pressure and Température Swing Adsorption) l'adsorption s'effectue sous pression, et la désorption par baisse de pression et augmentation de la température. Le procédé *PSA* permet de réduire les consommations énergétiques dues aux montées et descentes de température dans le réacteur, et il est également plus rapide. C'est ce procédé qui fait l'objet de la description qui suit :

Le procédé *PSA* est un procédé adiabatique, il s'effectue généralement à la température ambiante. L'adsorbant solide est contenu dans un lit fixe à travers lequel circule

le gaz à traiter l'adsorption s'effectue à pression élevée.

La régénération s'effectue par dépressurisation et purge du lit. Le lit est alors balayé avec du gaz traité pour achever la régénération. Deux réacteurs au moins sont utilisés en parallèle pour assurer le fonctionnement continu du processus. Le premier réacteur est en phase d'adsorption tandis que le deuxième est en phase de dépressurisation, purge et remise en pression.

Les cycles sont très rapides, et ce procédé ne nécessite pas d'apport de chaleur. Les pertes en gaz à traiter apparaissent pendant les phases de dépressurisation et de purge. Les techniques d'adsorption dans l'industrie sont largement répandues, notamment pour la production d'hydrogène, où des puretés élevées sont recherchées, dans le domaine du séchage de l'air ou de la séparation de l'air:

- Purification de l'hydrogène obtenu par reformage à la vapeur. Le procédé *PSA* est utilisé avec des charbons activés pour éliminer l'eau et le CO_2 , et des zéolithes 5A pour le CO et le CH_4 .
- Séparation du CO_2 de l'air des unités de production de gaz cryogénique. L'air est comprimé à 0,8 MPa, et refroidi à 281 K avant d'entrer dans la colonne d'adsorption. La régénération est réalisée par balayage à l'azote à 373 K et dépressurisation à la pression atmosphérique.

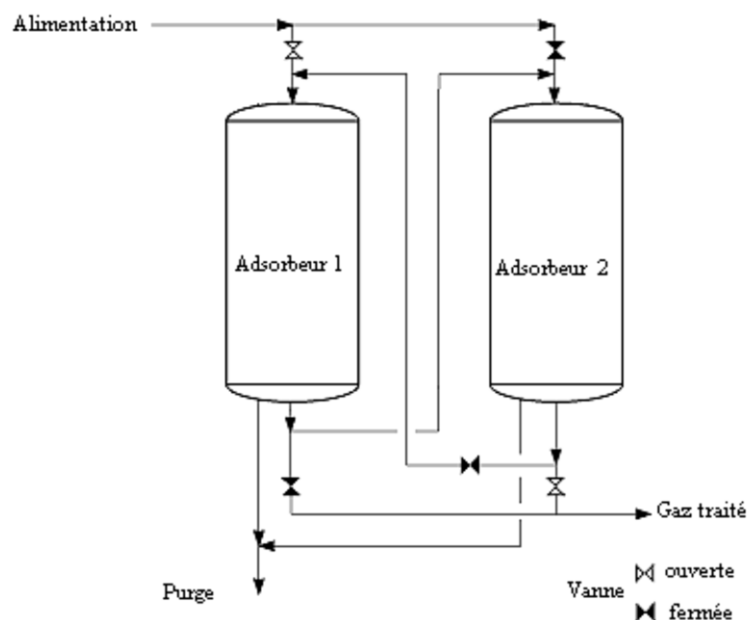


Figure (III. 3): Procédé PSA Pressure Swing Adsorption.

➤ **Avantages de procédé d'adsorption**

- Lit de tamis moléculaire ne subit aucune dégradation mécanique
- Le fonctionnement du processus est simple.
- Déshydratation simultanée du gaz et élimination de l'acide est possible.

➤ **Inconvénients de procédé d'adsorption**

- Le procédé est limité à petit courant de gaz fonctionnant à une pression modérée.
- Son est impropre à la circulation continue due à l'attrition.^[2]

III.2.5. Séparation par membranes

Une membrane est une barrière physique sélective de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, qui sous l'effet d'une force de transfert (gradient de pression ou de concentration) va permettre ou pas le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare.

Les mécanismes de séparation d'un gaz par ce type de procédé sont liés à des phénomènes de diffusion. L'espèce diffusante doit être mobile dans le matériau qui constitue la membrane.

Les membranes sont très généralement assemblées sous forme de fibres creuses et encollées aux extrémités dans un carter afin de former un contacteur membranaire également appelé module.

Le principe repose sur les différences dans les interactions chimiques ou physiques entre le gaz et le matériau membranaire.

Les types de membranes disponibles sont de type « inorganiques poreuses », au palladium, polymériques, ou encore à base de zéolithes. Les membranes n'ont pas des taux de séparation très élevés, on doit pour pallier à cela en installer plusieurs d'affilée ou effectuer un recyclage temporel des flux. La complexité, la consommation d'énergie et les coûts de ce type de procédé de captation s'en trouvent donc rehaussés.

Pour séparer le CO_2 de manière optimale, il peut falloir installer plusieurs membranes de caractéristiques différentes, celles-ci peuvent être installées en amont ou en aval du process, suivant la technique de pré/post/oxy-combustion.

Il existe également des membranes pour les échanges gaz/liquide, qui peuvent être employées avec une solution aminée. Dans ce cas-là, c'est le liquide et non la membrane qui impose la sélectivité du procédé.

Selon le type de combustible ou les procédés de captage utilisés, certaines impuretés peuvent se retrouver dans le gaz à comprimer:

Si le captage se fait en postcombustion, le CO_2 peut contenir des oxydes d'azote et de soufre en faible concentration dans le cas de l'oxycombustion, on y retrouve de l'oxygène et de l'azote en précombustion, de l'hydrogène et du gaz naturel viennent s'ajouter au CO_2 . D'autres impuretés, comme des traces d'hydrocarbures ou de solvants, peuvent encore perturber le comportement du fluide. En moyenne, la pureté du CO_2 capté se situe entre 95 et 99%.

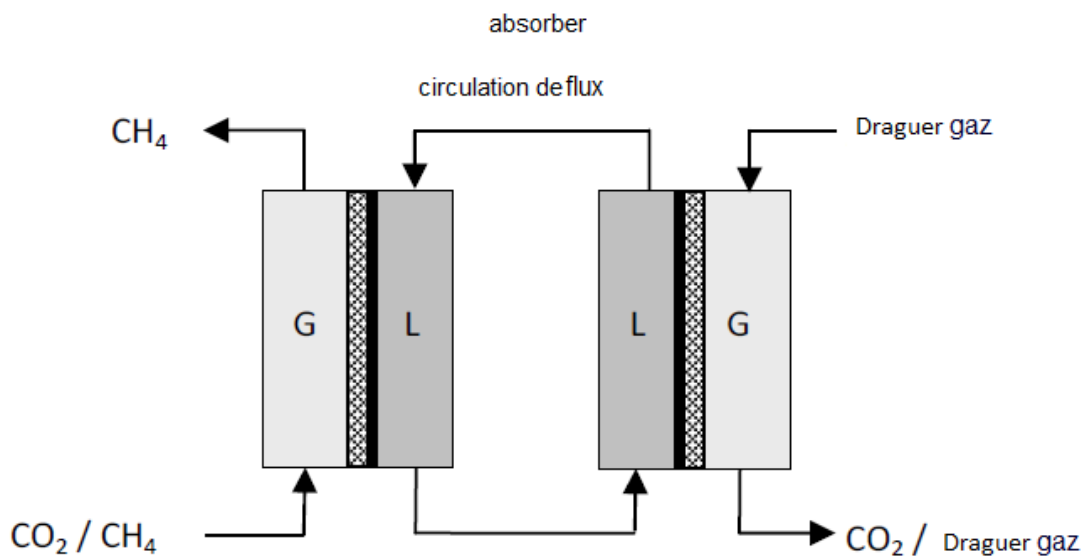


Figure (III.4): Schéma représentation de membrane contacteur pour séparation de CO_2 et CH_4 .

Dans les procédés d'absorption de gaz à membrane, ou plus précisément dans une membrane contacteur (figure III.4) les avantages de la technologie de membrane sont combinés avec celles de la technique d'absorption.

Dans un contacteur à membrane la membrane agit comme une interface entre le gaz d'alimentation et le liquide d'absorption. Dans le cas de CO_2/CH_4 séparation, CO_2 diffuse à partir du côté du gaz d'alimentation à travers la membrane et est ensuite absorbée dans le liquide d'absorption sélective.

Le liquide chargé circule à partir de l'absorbeur vers le désorbeur, qui peut être une pince classique ou un second contacteur à membrane, dans lequel la désorption de CO_2 se produit. La sélectivité du procédé est déterminée non seulement par le liquide d'absorption, mais aussi la membrane peut jouer un rôle important et contribuer à la sélectivité selon que sélectif ou non sélective les membranes sont utilisées.

❖ Les avantages du procédé

- Membrane à un bon poids et l'efficacité de l'espace, ce qui rend plus environnement off-shore applicable.
- Sa a grande adaptabilité aux variations de teneur en CO_2 dans le gaz d'alimentation.
- L'enlèvement périodique et la manipulation de solvant usé ou adsorbant font le système plus respectueux de l'environnement.
- Membrane à limité / Pas de pièces mobiles donc de rendre le processus plus risqué de fonctionner.

❖ Les inconvénients du procédé

- Séparé CO_2 est à basse pression et nécessite une compression supplémentaire pour répondre à l'exigence de pression de canalisation.
- Compression du gaz d'alimentation est nécessaire pour fournir la force motrice pour perméation, l'énergie nécessaire à la compression est élevée.
- La perte d'hydrocarbures est élevée. ^[17]

III.2.6. Autres procédés

La distillation constitue parfois une technique avantageuse pour la séparation des constituants gazeux acides. Des problèmes spécifiques sont rencontrés, tels que la séparation par congélation du CO_2 dans la tour de fractionnement de C_1-CO_2 et la formation d'un azéotrope dans la tour de fractionnement C_2-CO_2 . Les étapes de traitement doivent tenir compte des méthodes qui permettent d'éviter ou de surmonter ces problèmes. La séparation des constituants gazeux acides par distillation à reçu beaucoup d'attentions dans les applications récentes où le courant de gaz renferme une forte concentration de CO_2 et /ou de H_2S . ^[16]

CHAPITRE IV :

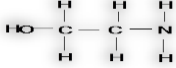
Décarbonatation par MEA

❧ Décarbonatation par MEA ❧

IV.1. Propriétés de la MEA

La Monoéthanolamine est obtenue par fixation d'une molécule d'Oxyde d'Ethylène sur l'ammoniac dont les principales caractéristiques physico-chimiques sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau (IV.1): Propriétés physico-chimiques de MEA.

Formule développée	
PH	12,05
État physique	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Ammoniacale.
Masse molaire	61,08 g/mole
Point de fusion	10,03°C
Point d'ébullition	170,5°C (à 1 atm)
Densité (D_4^{20})	1,018
Tension de vapeur	0,5 KPa à 20°C 0,78 KPa à 60°C 2,6 KPa à 80°C
Point d'éclair	85°C en coupelle fermée 93°C en coupelle ouverte
Limites d'explosivité dans l'air (% vol)	Limite inférieure 5,5% Limite supérieure 17%
Température d'auto-inflammation	780°C
Miscibilité avec l'eau	Complètement miscible à 20°C
Viscosité (cst)	24 à 20°C
Limite d'explosivité dans l'air (% en vol)	Limite inférieure : 5,5% Limite supérieure : 17%

IV.2. Utilisation de la solution MEA

La MEA est utilisée dans différents domaines, et on peut citer:

- Absorbante des gaz acides (notamment H_2S , SO_2 et CO_2), pour l'épuration de gaz naturel, de cokéfaction, de raffinerie, et les sels formés sont hydrosolubles et dissociables par la chaleur.
- Matière première pour la préparation d'agents tensio-actifs, de savons ou d'émulsifiants pour lubrifiants, produits d'entretien, cosmétiques ...
- Matière première pour la préparation des catalyseurs pour résines synthétiques, de plastifiants, et des produits pharmaceutiques. [2], [3]

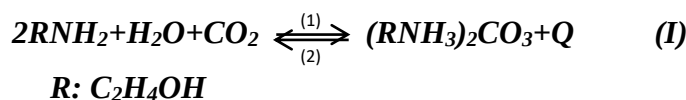
IV.3. Décarbonatation du gaz naturel

La décarbonatation du gaz naturel est une épuration qui se fait dans le but d'éviter le colmatage du système par la solidification du CO_2 dans les sections froides situées en aval du procédé de liquéfaction.

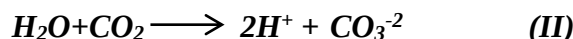
Le principe d'élimination du gaz carbonique à une teneur maximale de 70 ppm est mis en œuvre par un procédé d'absorption dont le solvant utilisé est de type alcanaamine. [2]

IV.3.1. Caractéristiques de la réaction chimique

La principale réaction par laquelle le CO_2 est absorbé par la solution de MEA peut être représentée comme suite :



Cette étape comporte une étape intermédiaire dans laquelle l'eau et le CO_2 donnent l'acide carbonique.



L'équilibre de la réaction (I) se déplace dans le sens (1) à haute pression et basse température (condition de l'absorption) et dans le sens (2) à basse pression et haute température (condition de désorption, régénération de MEA). [2], [3]

IV.3.2. Description de la section de décarbonatation

La section de décarbonatation du gaz naturel est composée par un ensemble d'équipement montés d'une manière complémentaire afin d'assurer l'opération d'élimination du CO_2 par absorption avec MEA selon le schéma industriel représenté sur la figure (IV.1) dont l'installation industrielle comporte l'ensemble des équipements suivant:

- ▣ Absorbeur de MEA (131-E)
- ▣ Régénérateur de MEA (132-E)
- ▣ Vaporisateur (134-C)
- ▣ Filtres
 - ➔ MEA riche (131-L)
 - ➔ MEA pauvre (132-F)
- ▣ Ballon de reflux de la colonne de régénération (133-F)
- ▣ Réchauffeur du gaz d'alimentation (131-C)
- ▣ Ballon de séparation des hydrocarbures 137-F)
- ▣ Échangeurs pour MEA (133-C1-C2-C3 et C4)
- ▣ Refroidisseur de MEA (132-C)
- ▣ Condenseur de tête de CO_2 (135-C)
- ▣ Rebouilleur du régénérateur (134-C)
- ▣ Unité d'injection anti-mousse (132-L)
- ▣ Puisard de MEA (134-F)
- ▣ Bac de stockage de MEA (135-F)
- ▣ Pompes de MEA (131-J et 131-JA)
- ▣ Pompes de charge de MEA (133-J)
- ▣ Pompe immergée de MEA (135-J)
- ▣ Pompes à eau de lavage (136-J et 136-JA)
- ▣ Pompes de reflux du régénérateur (132-J et 132-JA) ^[2]

IV.3.3. Description du procédé d'absorption du CO_2

Le gaz naturel brut pénètre d'abord dans le ballon séparateur 131-F, afin de séparer tous les hydrocarbures lourds susceptibles d'être présents dans le gaz d'alimentation. Tout liquide accumulant au fond de ce ballon est évacué vers le système de rejet des hydrocarbures liquides. Le gaz naturel sortant en tête passe à travers un débrieur métallique placé au sommet du ballon, puis est préchauffé à 38°C dans les tubes du préchauffeur de gaz d'alimentation 131-C par de la vapeur à 4,5 bars. Le gaz préchauffé est combiné au gaz

recyclé provenant du système de régénération du sécheur de gaz et le courant ainsi obtenu est injecté au fond de l'absorbeur.

Le gaz s'élevant dans l'absorbeur est mis en contact à contre-courant avec une solution de MEA régénérée à 38°C pénétrant par le 5ème plateau de l'absorbeur. Le gaz carbonique est absorbé par la solution pauvre de MEA. Le gaz naturel à 38°C, dont la teneur en gaz carbonique a été réduite à 70 ppm, sort par le sommet de l'absorbeur et est dirigé vers le séchage.

La solution "riche" de MEA quitte l'absorbeur par le fond pour entrer dans le ballon de séparation des hydrocarbures (137-F) à environ 43°C. Dans ce ballon, la plupart des hydrocarbures dissous sont libérés par vaporisation instantanée (flash). Un dispositif est prévu pour permettre aux hydrocarbures lourds liquides accumulés dans le ballon de déborder dans le compartiment de purge situé à l'intérieur du ballon. Ces hydrocarbures lourds sont dirigés vers le système de rejet d'hydrocarbures liquides.

Les quatre plateaux supérieurs de l'absorbeur sont des plateaux de lavage à l'eau permettant de récupérer la MEA vaporisée et entraînée par le gaz. Ce lavage réduit au minimum les pertes de MEA. Une pompe (136-J) assure un débit d'eau de 17 m³/h du quatrième plateau vers le premier. De l'eau d'appoint (eau d'alimentation chaudières) est ajoutée à l'eau de recyclage avant son entrée au niveau du premier plateau. Une quantité d'eau équivalente est soutirée au refoulement de la pompe et est injectée en aval du préchauffeur de gaz d'alimentation (131-C). L'injection d'eau a pour but de saturer le gaz d'alimentation de vapeur d'eau de façon à éviter l'encrassement des injecteurs de gaz à l'admission de l'absorbeur. Il est possible de renvoyer l'eau de purge vers le régénérateur comme eau d'appoint.

L'absorbeur fonctionne normalement lorsque le niveau de MEA est au-dessus du point d'admission de gaz ; c'est à dire que le gaz naturel injecté dans l'absorbeur remonte sous pression dans la solution MEA sous forme de bulles. Le niveau de la solution MEA, enrichie au fond de l'absorbeur, est contrôlé par la pression différentielle (LIC-106) développée par la charge du liquide dans l'absorbeur. Ce mode de fonctionnement permet d'extraire le maximum de gaz carbonique du gaz d'alimentation. ^[2]

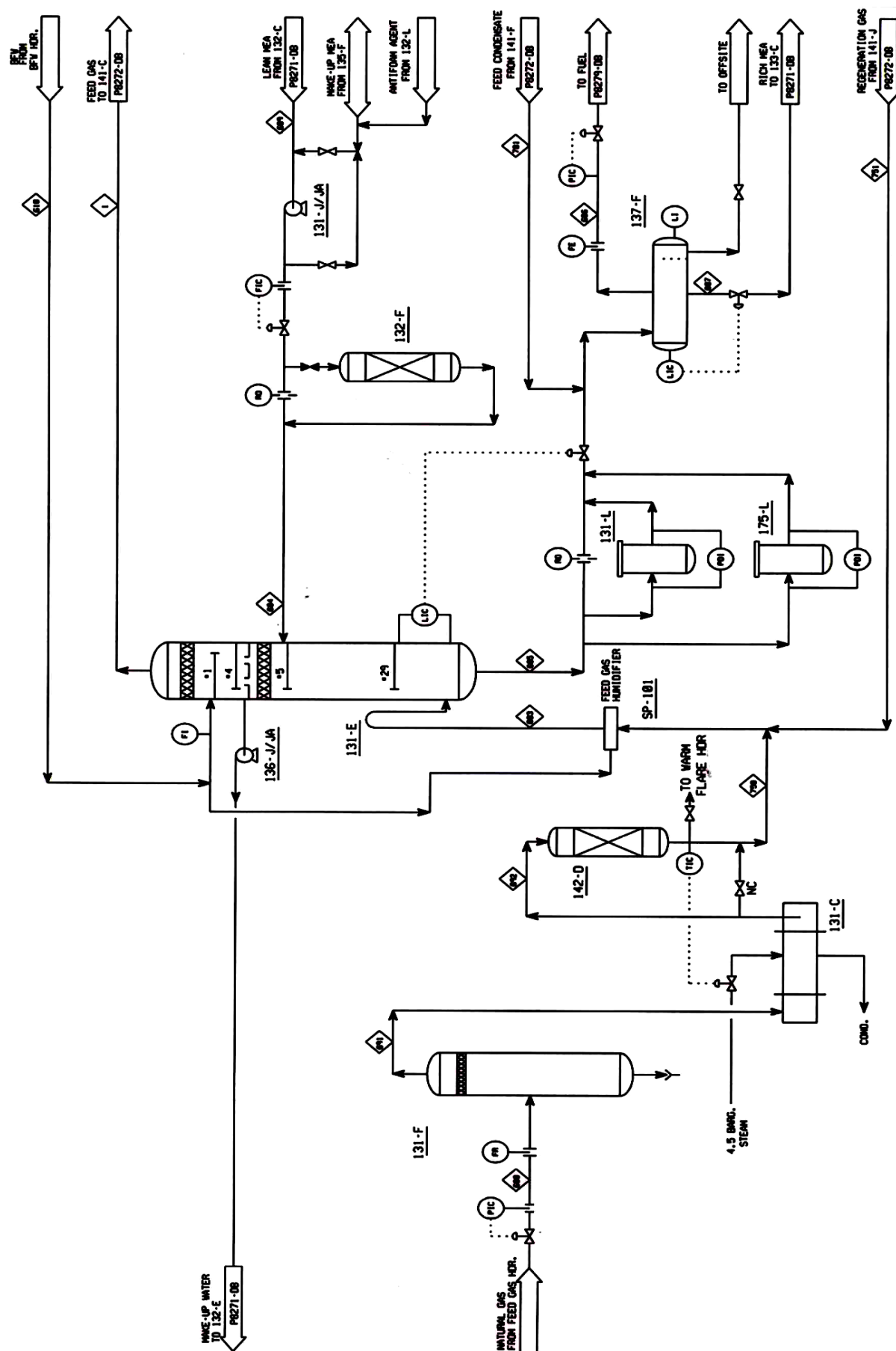


Figure (IV.1): Schéma de la section de décarbonation.

IV.3.3.1. Régénérateur de MEA

La MEA enrichie (MEA + CO₂ dissout) provenant du ballon de séparation des hydrocarbures (137-F) est chauffée dans les échangeurs 133-C avec la solution chaude de MEA pauvre qui provient du fond du régénérateur. La MEA riche est chauffée à 102°C et introduite en tête de la tour de régénération. Le régénérateur à 25 plateaux perforés fonctionne normalement à 110°C et 1,0 bar (effectif) au fond de la colonne. Le rebouilleur (134-C) du décarbonateur est chauffé par la vapeur à 4,5 bar. Le régénérateur peut fonctionner à 121°C et 1,0 bar (au fond de la colonne) permettant ainsi d'extraire le maximum de gaz carbonique.

Le gaz carbonique extrait de la solution riche de MEA passe dans le condenseur de tête (135-C) afin de condenser la majeure partie de la vapeur d'eau à 60°C. Le condensât est séparé dans le ballon de reflux de condensât (133-F). Le gaz carbonique contenant une petite quantité de vapeur d'eau est évacué en tête du ballon de reflux vers l'atmosphère.

Un faible débit de solution MEA pauvre est injecté dans la conduite de vapeur de tête du régénérateur. Ce courant sert d'inhibiteur afin de minimiser la corrosion dans la conduite de vapeur et dans le condenseur de tête du régénérateur 135-C. Ce courant est prélevé côté refoulement de la pompe de circulation de MEA (131-J) et le débit est réglé par une vanne manuelle. Un orifice de restriction de 13 mm est inséré en amont de la vanne pour provoquer une chute de pression. Un autre orifice de restriction de 2 mm est inséré en aval de la vanne. Une pression différentielle d'environ 3,3 bars est créée de manière à permettre une bonne régulation du débit de solution MEA pauvre alimentant la conduite de tête du régénérateur.

L'eau condensée dans le condenseur de tête (et l'eau d'appoint constituée par l'eau de lavage de l'absorbeur) est renvoyée au régénérateur de façon à équilibrer le bilan eau du système. Le condensât du séparateur de gaz d'alimentation du sécheur (141-F) peut être renvoyé au ballon de séparation des hydrocarbures (137-F) pour réduire la quantité d'eau d'appoint nécessaire.

➤ Refroidissement du solvant

La solution MEA pauvre provenant du fond du régénérateur est tout d'abord refroidie à 60°C dans l'échangeur 133-C avec la solution MEA riche. Elle est ensuite refroidie dans le refroidisseur (132-C) jusqu'à une température de 38°C par l'eau de mer avant d'être dirigée vers le sommet de l'absorbeur de gaz carbonique.

La pompe de circulation de MEA pauvre (131-J/JA) aspire à la sortie du refroidisseur 132-C et refoule au niveau du 5ème plateau de l'absorbeur de CO₂ contenu dans le GN et absorbé par la MEA grâce au lavage à contre-courant.

➤ Rebouilleur du régénérateur

La chaleur nécessaire au régénérateur est fournie par le rebouilleur 134-C dans lequel la solution s'écoule par gravité à partir du 25ème plateau du régénérateur à travers les tubes du rebouilleur. La vapeur 4,5b nécessaire au rebouillage est désurchauffée par de l'eau d'alimentation des chaudières. Le débit de vapeur est contrôlé par FIC-108. Le rebouilleur est muni d'un pot de condensât dont le niveau est réglé par LIC-121 pour recouvrir de condensât les tubes du rebouilleur en fonction de la demande calorifique nécessaire. Le condensât du rebouilleur est évacué par la vanne de régulation LV-121 vers le collecteur de condensât. ^[2]

IV.3.3.2. Filtration de MEA

Un filtre à charbon pour MEA pauvre (132-F) et un filtre à cartouche pour solution MEA riche (131-L) sont prévus pour retenir les impuretés solides de la solution MEA afin d'éviter l'accumulation de ces derniers pour réduire le risque de moussage de la solution dans l'absorbeur 131-E et dans le régénérateur 132-E. Les deux filtres n'admettent qu'une partie du débit total de leur solution respective.

➤ Filtration de MEA pauvre

La solution MEA pauvre traversant le filtre 132-F est prélevé en aval de la vanne de régulation (FV-110). Le débit, indiqué sur FI-112, est contrôlé par une vanne manuelle dont le débit prévu est égal à 5% environ de celui de la solution pauvre (3,2 m³/h). Le courant de soutirage pénètre par le haut et s'écoule à travers du lit de charbon actif, sort par le fond, se mélange à la solution pauvre et passe dans l'absorbeur.

➤ Filtration de MEA riche

La solution MEA riche provenant du bas de l'absorbeur est prélevée en amont de la vanne de régulation de niveau (LV-109) et pénètre par le fond du filtre à cartouche 131-L.

Son débit est égal à environ 10% de celui de la solution riche quittant le fond de l'absorbeur dont sa valeur (6,35 m³/h) est indiquée sur FI-104. Ce débit est contrôlé manuellement par une vanne montée sur la conduite d'admission du filtre.

La MEA filtrée ressort en tête de colonne et rejoint la solution riche pour passer dans le ballon de séparation des hydrocarbures 137-F. Ce filtre à cartouche sert à retenir des matières solides comme le tartre, la boue et quelques produits corrosifs contenus dans la MEA. ^[2]

IV.3.3.3. Vaporisateur de MEA

Le vaporisateur de MEA 136-C, conçu pour un débit égal à 3% de circulation ($2 \text{ m}^3/\text{h}$), permet d'éliminer la plupart des produits corrosifs contenus dans la MEA et de nettoyer la solution de MEA contaminée provenant du puisard de MEA. Le débit à travers le vaporisateur dépend de la propreté du système. Toutes les impuretés présentant dans le solvant sont non-volatiles et peuvent être séparées par la vaporisation d'une partie de la MEA.

Un soutirage latéral de la solution pauvre est effectué sur la conduite de sortie au fond du régénérateur.

Puisqu'un régulateur de niveau (LC-123) maintient le niveau du liquide dans le vaporisateur, le débit de MEA admis est fonction de la vitesse de vaporisation. A mesure que la solution bouille, la concentration en MEA augmente jusqu'à ce que la vaporisation commence. Cette vapeur entre dans le régénérateur au-dessous du 25ème plateau.

Avant leur entrée dans le régénérateur, les vapeurs traversent un séparateur qui recueille tout liquide entraîné, ce dernier est envoyé dans le vaporisateur avec le courant d'alimentation. Un équilibre est atteint lorsque la concentration en MEA de la phase vapeur est égale à celle de la solution entrant dans le vaporisateur. Cependant, étant donné que des impuretés à haut point d'ébullition s'accumulent dans le vaporisateur, la température de sortie de la vapeur a tendance à augmenter. Lorsqu'elle atteint environ 143°C , les impuretés accumulées doivent être enlevées et qui peuvent être des solides très fins en suspension, des sels minéraux ou des produits de dégradation de l'amine. Le vaporisateur ne doit pas être utilisé au-dessus de 148°C car ceci pourrait entraîner la vaporisation des impuretés et donc leur retour dans la solution MEA en circulation.

La durée de chaque cycle de fonctionnement du vaporisateur dépend de l'état de la solution MEA et du débit de vapeur. Lorsque la solution pauvre est en bon état, l'accumulation des impuretés est lente. Si le débit de vapeur est faible, le débit de MEA dans le vaporisateur est faible. Il est préférable de laisser le vaporisateur en régime continu, si possible dont les analyses chimiques de la solution pauvre en circulation et son comportement (c'est à dire son pouvoir absorbant, sa tendance à mousser) doivent déterminer les paramètres de fonctionnement du vaporisateur. ^[2]

IV.3.3.4. Système de stockage et puisard de MEA

Chaque réservoir de stockage de MEA (3 au total) sert à alimenter deux unités de décarbonatation. Ces réservoirs sont situés dans le train 1, 3 et 5. Chaque réservoir a une capacité de $128,5 \text{ m}^3$. Le réservoir de stockage de MEA 135-F constitue la réserve de solution

et suffit à approvisionner les trains 1 et 2 ; le réservoir 335-F approvisionne les trains 3 et 4 et le réservoir 535-P les trains 5 et 6.

Au sommet de chaque réservoir de stockage de *MEA* est installée une arrivée d'azote (N^2) comportant une vanne de régulation de pression. Ces vannes doivent être réglées de manière à assurer une faible pression positive dans les réservoirs pour empêcher l'entrée d'air.

Les réservoirs de stockage sont également utilisés en tant que capacités temporaires de *MEA* provenant de l'un ou l'autre des deux trains respectifs, lorsqu'il faut purger le système de *MEA* par pompage à des fins d'entretien.

Le puisard de *MEA* 134-F et la pompe du puisard 135-J sont utilisés pour le bac de stockage de *MEA*. Le puisard reçoit les fuites et les purges de *MEA* du système. Il sert également à mélanger la solution aqueuse de *MEA* pour la charge initiale, et fournit l'appoint normal à l'unité de traitement par *MEA*.

Une partie de ce réservoir est souterraine. Le collecteur de purge est raccordé au bas du puisard. La pompe du puisard de *MEA* 135-J aspire depuis le fond du réservoir et peut transférer la solution de *MEA* à l'aspiration de la pompe de circulation 131-J, à l'entrée du vaporisateur de *MEA* ou au réservoir de stockage 135-F. Des canalisations permettent de faire circuler la solution de *MEA* dans le puisard.

Le réservoir possède un raccord de remplissage installé au sommet pour l'établissement de la réserve initiale de *MEA*. Lorsque la *MEA* est introduite, du condensât est ajouté en quantité suffisante pour former une solution à 15%. Il est possible de faire circuler le contenu du réservoir pour assurer un mélange convenable jusqu'à ce que les 15% soient atteints, après quoi la solution peut être transférée dans le réservoir de stockage 135-F pour la constitution de la réserve initiale. Cette opération s'effectue essentiellement par lots. Comme indiqué précédemment, la solution diluée peut être transférée à d'autres endroits, différents de ceux indiqués ci-dessus.

Le produit qui entre dans le puisard de *MEA* par le collecteur souterrain est une solution de *MEA* provenant de la purge des unités suivantes :

Du régénérateur, du rebouilleur et du ballon de reflux, du vaporisateur de *MEA*, de l'échangeur de chaleur de *MEA* 133-C, du refroidisseur de *MEA* 132-C, du ballon de séparation des hydrocarbures 137-F, de l'absorbeur de CO_2 131-E, du filtre à cartouche de *MEA* 131-L, du filtre à charbon 132-F et des purges de fond du réservoir de stockage de *MEA*.

Toutes les pompes utilisées pour le service *MEA* sont également purgées vers le collecteur. L'aspiration de la pompe est équipée d'un filtre et une prise d'échantillonnage est installée sur la ligne de refoulement. ^[2]

IV.3.3.5. Système d'injection anti-mousse

L'unité d'injection anti-mousse permet d'éliminer ou de réduire l'émulsion. La formation de mousse peut être due à un changement trop rapide du débit de la solution ou à l'accumulation d'impuretés dans le système. Les changements de débit doivent être graduels. Le vaporisateur et les deux filtres doivent toujours être en service pour garder la solution de MEA propre.

Le moussage se manifeste par les phénomènes suivants:

1. Une chute de pression à travers les plateaux de l'absorbeur.
2. Une augmentation du niveau de liquide dans le ballon séparateur du sécheur d'alimentation.
3. Une chute de pression dans le régénérateur.
4. En cas de moussage, le vaporisateur peut continuer à fonctionner à son niveau normal mais le niveau du fond du régénérateur variera rapidement.

L'unité anti-mousse comprend un réservoir muni d'un niveau visuel et un mélangeur installé par dessus pour agiter le contenu. L'agent anti-mousse est versé dans le réservoir par un petit tuyau de remplissage placé en tête, et la quantité désirée de condensât est ajoutée par la ligne de condensât, située au sommet du réservoir.

Une pompe doseuse (132-LJ) aspire du fond du réservoir, au travers d'un filtre, et refoule la solution anti-mousse au niveau de l'aspiration de la pompe de circulation de MEA (131-J). Le débit d'injection de la solution anti-mousse dans la solution de MEA en circulation est déterminé par les conditions d'opérations existantes. Au refoulement de la pompe, un PI indique la pression. En cas de surpression, une soupape refoule dans le bac. ^[2]

IV.3.4. Problèmes rencontrés dans la section de décarbonatation

L'utilisation de la solution de MEA dans le procédé de décarbonatation du GN peut provoquer de sérieux problèmes. Ces problèmes peuvent avoir des répercussions nuisibles sur le traitement ultérieur du gaz par conséquent le rendement globale de l'unité accuse une baisse relativement importante.

Les problèmes les plus importants rencontrés dans cette section sont comme suit:

IV.3.4.1. Problèmes de dégradation de la MEA

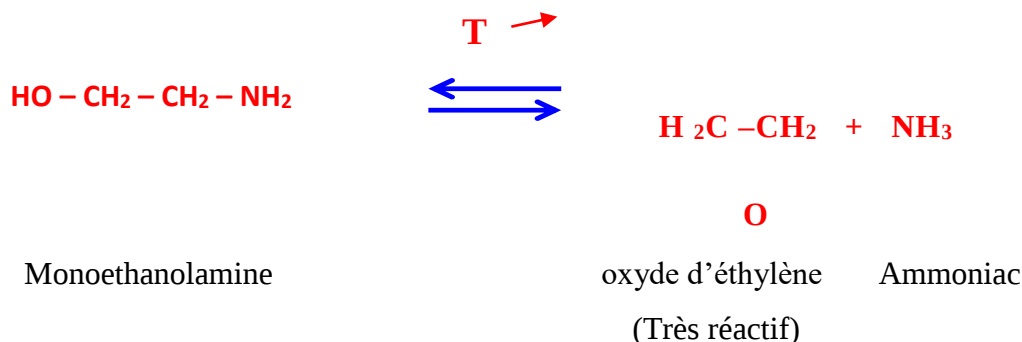
Sa dégradation peut entraîner une mauvaise absorption du CO₂. Les produits formés lors de la dégradation de la MEA sont généralement moins volatils et peuvent être séparés de la solution par vaporisation.

Cette dégradation est due aux facteurs suivants :

A. Dégradation thermique

Elle est définie comme étant une destruction d'ordre chimique ou thermique de la MEA et cela sous l'effet de la chaleur excessive, ce qui conduit à la formation des produits de dégradation ou des sels thermiquement stables.

À haute température la MEA se décompose selon la réaction:



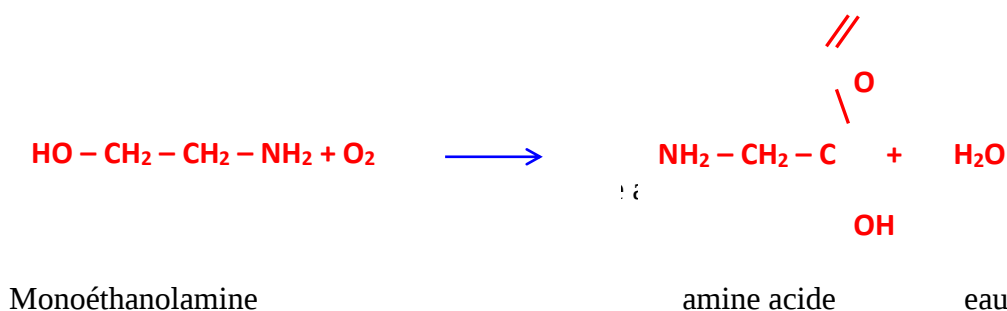
La vitesse de la réaction de décomposition est assez sensible à partir de 130°C, 180°C, la décomposition de la MEA est instantanée.

Les produits de décomposition, en particulier l'oxyde d'éthylène sont extrêmement réactifs.

B. Dégradation par formation de produits non régénérables

➤ Réaction avec l'oxygène

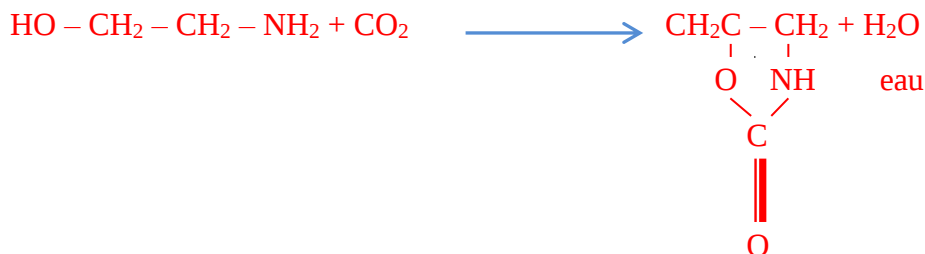
Au contact de l'air la MEA s'oxyde rapidement pour former des produits organiques corrosifs et pouvant même entamer le problème de moussage, selon la réaction suivante:



L'amine acide formée peut aussi se polycondense et donne des polymères.

➤ Réaction avec le dioxyde de carbone

En plus de la réaction de la MEA avec le CO_2 donnant des produits régénérables, la MEA réagit aussi avec le CO_2 de façon irréversible et lente, s'effectue de la manière suivante:



Monoéthanolamine dioxyde de carbone

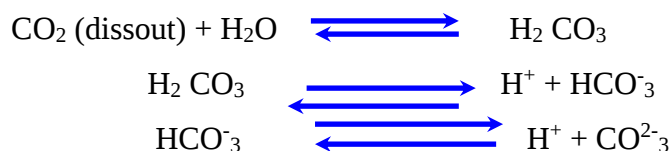
Oxazolodine - 2

IV.3.4.2. Problèmes de corrosion

La corrosion est considérée comme le problème le plus grave touchant les unités à monoéthanolamine (décarbonatation), l'étendue de cette corrosion dépend d'un certain nombre de facteurs tel que: le type d'amine, la nature des contaminants, la charge de la solution, les pressions et les températures qui règnent dans les différentes parties du système.

A. Corrosion par gaz acides

La réaction de la MEA avec CO_2 forment de l'acide carbonique H_2CO_3 , selon réactions suivantes:



La présence de cet acide en solution dans la MEA fait de cette solution une substance agressive vis à vis des métaux des différents équipements.

B. Corrosion par des amines

Les produits de dégradation des solvants sont les agents de corrosion les plus puissantes, ces produits résultent de la réaction irréversible entre certains constituants du gaz naturel et de la solution d'amine.

L'utilisation de la solution monoéthanolamine à forte concentration provoque l'augmentation de la température de la boucle d'absorption suite à une mauvaise évacuation de la chaleur dégagée par l'effet thermique de l'absorption suite à un faible débit de la solution MEA en circulation. [16]

IV.3.4.3. Problèmes de moussage

La formation de mousse peut être due à un changement trop rapide du débit de la solution ou bien à l'accumulation d'impuretés dans le système, les acides organiques dans le gaz, les inhibiteurs de corrosion, les produits de dégradation et l'eau d'appoint ayant une teneur élevée en matière minérale.

Le meilleur remède contre le problème de moussage et de prendre soin de la solution amine, un bon fonctionnement du récupérateur et un filtrage de la solution sont nécessaires et l'utilisation d'anti-mousse pour contrôler le problème.

A. Moussage de la solution de la MEA

La MEA a une tension superficielle de 48,8 erg / cm² à 20 °C tandis que celle de l'eau à la même température de 72,6 erg / cm², les solutions aqueuses de la MEA sont à caractères moussants même si elles sont propres, c'est pourquoi l'augmentation de la concentration de la solution en MEA favorise le moussage d'une part et augmente les pertes de la MEA d'autre part donc il est recommandé d'opérer à des concentrations aussi basses que possible ce qui permet d'avoir une solution de MEA avec une haute tension, superficielle.

Lors du moussage, les espacements entre les plateaux et les déversoirs sont totalement remplis de mousse, le liquide ne peut plus absorber le CO₂ qui crée le bouchage au niveau des échangeurs cryogéniques.

Les différents promoteurs de moussage reconnus sont les suivants:

- Matières premières finement divisées.
- Hydrocarbures lourds dissous.
- Inhibiteurs de corrosion.
- Produits de dégradation de la MEA.

IV.3.4.4. Problèmes de contamination

La contamination de la MEA a une grande influence non seulement sur les équipements, mais aussi sur le processus.

Les chlorures de l'eau de mer provoquent la dégradation partielle de la solution MEA, ce qui rend la réaction entre la MEA et CO₂ non parfaite d'où mauvaise absorption du CO₂, il faut que la quantité des chlorures soit négligeable.

IV.3.5. Pertes de la solution de MEA

Les pertes d'amines peuvent se produire par entraînement de la solution, dégradation chimique de l'amine ou par fuites mécaniques et évaporation.

❖ Pertes par entraînement

Ces pertes sont dues à l'entraînement physique par le gaz de l'absorbeur. Afin de réduire ses pertes, la configuration actuelle des absorbeurs comprend une section de lavage.

❖ **Pertes par dégradation**

Ces pertes peuvent être causées par le contact avec l'air, comme elles peuvent être causées par des hautes températures de rebouilleur.

❖ **Pertes par évaporation**

La vaporisation d'amine est due à une élévation de la tension de la vapeur de la MEA, la température et la concentration de la MEA. Ces pertes seront récupérées par un simple lavage à l'eau. [16], [18]

IV.3.6. Engorgement de la colonne

Ce phénomène est comparable à celui de l'inondation, mais seule la zone de déversement est engorgée à cause d'un débit de liquide élevé et le liquide se stabilise d'une manière plus ou moins longue dans le déversoir.

C'est l'augmentation de la pression différentielle dans la colonne qui due:

- Au niveau du liquide de plus en plus haut sur les plateaux.
- Au manque de souplesse des clapets qui soient bouclés, soient gênés dans leurs courses par une texture fibreuse provoquant généralement de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène. [16], [18]

IV.3.7. Stockage et manutention de la MEA

Le transport et le stockage de la MEA doivent se faire dans des récipients en fer revêtu en acier résistant à la corrosion en verre ou en polyoléfine. Le produit ne doit pas rester trop long temps en contact du fer pour éviter la coloration. Son hygroscopicité et sa propriété d'absorption du CO_2 exige une fermeture étendre à l'air.

La MEA est considérée comme nocive pour la santé dans le journal officiel du CE n° L 360 du 30.12.1976. Lors de la manipulation la MEA il est recommandé de mettre des gants, car elle irrite la peau et porter des lunettes de protection.

Au chauffage, il faut noter que la concentration maximale sur les lieux d'utilisation et de 3 ppm en volume soit 6 mg / m³.

Dans le réservoir d'amine pure on utilise des serpentins de chauffage en cas de température ambiante très basse on préfère des réservoirs calorifuge.

Généralement le stockage et la manutention de la solution aqueuse de la *MEA* est plus facile que pour la *MEA* pure, cela due au fait que les solutions aqueuses aient des viscosités et des points de congélation inférieurs. [\[16\]](#), [\[18\]](#)

Conclusion

L'élimination dioxyde de carbone à partir de gaz naturel est souvent désigner comme procédé d'adoucissement de gaz naturel. Le dioxyde de carbone présent dans le gaz naturel doivent être éliminés pour augmenter le pouvoir calorifique du gaz, de prévenir a la corrosion des pipelines, équipements de traitement du gaz et la solidification du CO₂ dans les sections froides situées en aval du procédé de liquéfaction.

L'objectif assigné à notre travail était d'étudier la différents procédés d'élimination de dioxyde de carbone en gaz naturel et de déterminer Et de déterminer le procédé le plus efficace .

Le gaz naturel contient une proportion de dioxyde de carbone, qui se fige lorsque l'liquéfaction de gaz, qui nécessitent Les basses températures et donc recourir à plusieurs méthodes d'eux : absorption chimique et physique , adsorption hybride et membrane Nous avons fait dans notre étude ce sujet décarbonatation de gaz naturel où nous étions en mesure de comprendre comment enlevé ce quantité de CO₂ .

Parmi les solvants chimique sa trouve les Amines Primaires où La MEA est utilisée comme absorbant du CO₂, pour l'épuration de gaz naturel car cette procède possède les avantage suivants :

- ✓ Coût faible.
- ✓ Produits de dégradation peuvent être enlevés par l'utilisation d'un récupérateur.
- ✓ Forte réactivité.
- ✓ Faible absorption de hydrocarbures.

Mais nous rencontrons des inconvénients comme suit :

- ✓ Non sélective.
- ✓ Dégradation irréversible en présence de COS, CS₂ .
- ✓ Produits de dégradation sont corrosifs.
- ✓ Besoins énergétiques élevés durant la régénération.
- ✓ Pression de vapeur élevée.

Référence bibliographiques

- [1] **A. ROJET:** Le gaz naturel, production traitement et transport. Edition TECHNIP « PARIS » -1997
- [2] **Formation d'ingénieur:** module 26- décarbonatation.
- [3] **Formation d'ingénieur:** module 02- décarbonatation.
- [4] **Manuel d'information et de sensibilisation.**
- [5] **J. P. WAUQUIER:** Procèdes de séparation TOME II. Edition TECHNIP -1997.
- [6] Secrétariat de la CNUCED selon les données de BP Amoco. **Statistical Review of World Energy -juin 2005.**
- [7] Revue trimestriel de Sonatrach. Revue n°15. Décembre 2002.
- [8] Rapport du Centre de formation de Hassi R'mel: Revue Sonatrach. « Gaz naturel dans le monde. »
- [9] **Alexandre Rojey, Bernard Durand** - Gaz naturel, production, traitement et transport. Publication de IFP. Edition Technique. – 1994.
- [10] Manuel opératoire du module III.
- [11] [www .ifp.fr](http://www.ifp.fr)
- [12] Manuel opératoire du procédé de liquéfaction Complexe GL2 /Z Edition TECHNIP - 1997.
- [13] Secrétariat de la CNUCED selon les données de BP Amoco. **Statistical Review of World Energy -juin 2005.**
- [14] **Anusha Kothandaraman**, Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study, Institute of Chemical Technology, University of Mumbai, 2005.
- [15] **Cathy DESCAMPS** , etude de la capture du co2 par absorption physique dans les systemes de production d' électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné , l'Ecole des Mines de Paris , 1er juin 2004.
- [16] **P.LEPRINCE:** Procédés de transformation. Edition TECHNIP -1998.

[17] K. Simons, PhD Thesis, Membrane technologies for CO₂ capture, University of Twente, The Netherlands ,2010 .

[18] P.WUITHIER: raffinage et génie chimique TOME-1-2. Edition TECHNIP 1972.

Résumé :

La liquéfaction de gaz naturel est un procédé de base qui a pour objectif de transporter le maximum de GNL en diminuant son volume d'environ 600 fois pour pouvoir faciliter son déplacement. le procédé de liquéfaction ou d'une autre manière la transformation du gaz naturel à sa forme liquide comporte l'opération à une très basse température (-161°C) et pression réduite. A ces conditions le CO_2 existant dans le gaz naturel peut se solidifier au niveau des échangeurs de chaleur utilisés pour le refroidissement du gaz traité, par conséquent, il est très important de procéder à l'élimination de ce contaminant susceptible à provoquer la corrosion et le colmatage de l'équipement de procédé appliqué.

Il existe plusieurs procédés d'élimination du CO_2 du gaz naturel tels que les procédés de séparation physique et chimique dont l'absorption par solvant est la méthode la plus appliquée industriellement en utilisant divers solvant chimiques et physique ou le mélanges des deux solvant à la fois.

Notre présent travail a pour objectif principal l'étude de la décarbonation de gaz naturel. Plusieurs procédés ont été développés dans le domaine de traitement du gaz naturel pour répondre aux spécifications du gaz a liquéfiée. Parmi lesquelles, la décarbonation par MEA. Ce procédé a été donne un bon traitement et un faible cout.

Mots clés : gaz naturel, GNL, CO_2 décarbonation, absorption, MEA.

Abstract :

The natural gas liquefaction is a basic process which aims to transport the maximum of GNL by decreasing its volume of approximately 600 times to be able to facilitate its displacement. the process of liquefaction or another manner the transformation of natural gas to its liquid form comprises the operation at a very low temperature (-161°C) and reduced pressure. With these conditions existing CO_2 in natural gas can be solidified on the level of the exchangers of heat used for the cooling of treated gas, consequently, it is very important of process to the elimination of this contaminant likely to cause the corrosion and the filling of the equipment of process applied.

There exists several proceeded of elimination of CO_2 of natural gas such as the processes of physical and chemical separation of which absorption by solvent is the method most applied on an industrial scale by using various solvent chemical and physics or the mixtures of both solvent at the same time.

Our present work has as a main aim the study of the natural gas decarbonation. Several processes were developed in the field of treatment of natural gas to answer the specifications of gas liquefied. Among which, decarbonation by MEA. This process was gives a good treatment and weak costs.

Key words: natural gas, GNL, CO_2 decarbonation, absorption, MEA.

المخلص:

الغاز الطبيعي المميع هو العملية الأساسية التي تحمل أقصى للغاز الطبيعي المميع خفض حجمه بنحو 600 مرة من أجل تسهيل أهداف حركته. عملية تميع أو بطريقة أو معالجتها بشكل أوبآخر شكل سائل الغاز الطبيعي و تضم العملية في درجة حرارة منخفضة جدا (161°C درجة مئوية) وانخفاض الضغط في هذه الظروف، لا يمكن لغاز ثاني أكسيد الكربون أن يصلب في المبادلات الحرارية المستخدمة في التبريد من المعاهدة وبالتالي الغاز، من المهم جدا التخلص من هذه الملوثات المحتمل أن يسبب التآكل و انسداد المعدات التكنولوجية المستخدمة.

هناك عدة طرق لإزالة غاز ثاني أكسيد الكربون من الغاز الطبيعي، مثل عمليات الفصل الفيزيائية والكيميائية امتزاز المذيب الذي هو الأكثر تطبيقها صناعيا المستخدمة باستخدام خليط من مختلف المادية مذيب أو المذيبات الكيميائية من اثنين، وعلى طريقة الوقت.

هدفنا الرئيسي من هذا العمل هو دراسة إزالة الكربون من الغاز الطبيعي وقد تم تطوير العديد من الأساليب في مجال معالجة الغاز الطبيعي لتلبية المواصفات من الغاز المميع. بما في ذلك إزالة الكربون من قبل، منوميثانول أمين. أعطيت هذه العملية معاملة جيدة و منخفضة التكلفة.

الكلمات المفتاحية: الغاز الطبيعي، تحويل الغاز إلى سائل، غاز ثاني أكسيد الكربون، نزع أكسيد الكربون، منوميثانول أمين.