



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



Université Echahid Hamma Lakhdar. EL Oued

Faculté de Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue l'obtention du diplôme de

MASTER ACADIMIQUE

Domaine : Science et Technologies

Filière : Industries pétrochimique

Spécialité : Génie des pétrochimique

Présenté Par :
Khezzane Anouar
Ahmouda Ilies
Souda El Mekki

Thème

Etude des propriétés du gaz naturel traité destiné
Aux procédés de liquéfaction de ce gaz

Soutenu le 17/06 /2021

Devant le jury :

M^{me}: Lami Nassima

Université d'El-Oued

Président

Mr : Khaled Bilal

Université d'El-Oued

Examineur

Mr : Belghit Med Yazid

Université d'El-Oued

Rapporteur

- Année universitaire 2020 / 2021 -

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier notre Dieu qui nous a donné le pouvoir de faire ce travail.

*Nous remercions monsieur l'encadreur Mr. **Med***

***YAZID BELGHIT** pour nous guider tout au long de ce travail,
.pour des éclaircissements, des observations judicieuses et des conseils*

Ce qui nous a été précieux pour réaliser ce travail.

*Nous remercions tous les enseignants pour leur aide et leurs conseils
durant notre étude.*

Enfin,

*Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à
la réalisation de cet humble travail dans de meilleures conditions.*

Dédicace

Dieu merci

Nous dédions cet humble travail à :

À nos chers pères,

Chères Mères

Chers frères et sœurs,

Toute notre famille,

Et à tous nos amis.

ANOUAR - ILIES - MEKKI

Résumé :

Le gaz naturel est le combustible fossile le moins polluant, il est composé principalement de méthane (95 %) et d'éthane (2 %) est une source d'énergie alternative au pétrole à partir de carburants très efficaces, à faible coût et à faibles émissions qui polluent l'environnement. Le gaz naturel est une importante source d'énergie primaire pour l'industrie chimique.

Dans ce travail que nous avons étudié les différents type de traitement de gaz naturel depuis le début de généralité « les compositions, l'origine, les caractéristique...ex » jusqu'à le procédé de liquéfaction de gaz naturel avec étude toute les propriétés existantes.

Mots clés : GN (gaz naturel), déshydratation, désacidification, dégazolinage, liquéfaction

Abstract:

Natural gas is the fossil fuel least pollutant it consists mainly of methane (95%) and ethane (2%) is a source of alternative energy oil from fuel very effective, low-cost and low emission pollute the environment. Natural gas is an important source of energy main for chemical industry.

In this work we have studied the différents type of treatment of natural gas since the beginning of generality« compositions, originally the characteristic.... ex» until the process liquefaction natural gas with study all properties existing.

Key words: NG (Natural Gas), déshydratation, désacidification, dégazolinage, liquéfaction

ملخص:

الغاز الطبيعي هو الوقود الأحفوري الأقل تلويثاً ، ويتكون أساساً من الميثان (95%) والإيثان (2%) هو مصدر طاقة بديل للنفط من وقود عالي الكفاءة ، بتكلفة منخفضة وانبعثات منخفضة تلوث البيئة. الغاز الطبيعي هو مصدر مهم للطاقة الأولية للصناعة الكيميائية.

لقد درسنا في هذا العمل الانواع المختلفة لمعالجة الغاز الطبيعي بداية من العموميات "التركيبات ، والأصل ، والخصائص ... الخ" حتى الى عملية إسالة الغاز الطبيعي مع دراسة جميع الخصائص الموجودة.

كلمات مفتاحية: الغاز طبيعي, التجفيف, الهدرته, نزع الزيوت, إزالة التحمض, عملية التميع

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I : généralité sur le gaz naturel.

I.1 Introduction.....	3
I.2. Origine du gaz naturel.....	3
I.3. Production mondiale du gaz naturel.....	3
I.4. Le gaz naturel en Algérie	5
I.5. Composition du gaz naturel	6
I.6. Différents types du gaz naturel.....	7
I.6.1. Gaz conventionnel non associé.....	7
I.6.2. Gaz associé.....	8
I.6.3. Le gaz sec.....	8
I.6.4. Le gaz humide.....	8
I.7. Propriétés physico-chimiques du gaz naturel.....	8
I.7.1 Masse volumique.....	8
I.7.2. Densité.....	8
I.7.3. Masse molaire moyenne.....	9
I.7.4. Pouvoir calorifique.....	9
I.8. Les traitements de gaz Natural.....	10
I.8.1. La déshydratation.....	11
I.8.2. Le dégazolinage.....	11
I.8.3. L'adoucissement de gaz naturelle.....	11
I.9. Stockage et transport du gaz naturel.....	13
I.9.1. Stockage.....	13

I.9.1.1. Techniques principales de stockage souterrain.....	14
I.9.1.2. Stockage cryogénique de gaz naturelle.....	14
I.9.1.2.1 une enveloppe intérieure.....	14
I.9.1.2.2 une enveloppe extérieure.....	14
I.9.2. Le transport du gaz naturel.....	15
I.9.2.1. Le transport par gazoduc.....	15
I.9.2.1.1. Gazoducs en acier épais.....	15
I.9.2.1.2. Gazoducs terrestres.....	16
I.9.2.1.3. Gazoducs sous-marins.....	16
I.9.2.1.4. Le transport par méthaniers.....	16
I.10. Utilisations du gaz naturel.....	17
I.10.1. Energie.....	17
I.10.2. Production d'électricité par cogénération	17
I.10.3. Matière première chimique.....	18

Chapitre II : Les traitements et les propriétés du gaz naturel traité

II.1. DESHYDRATATION.....	21
II.1.1. Principe déshydratation.....	21
II.1.2. Le But de déshydratation.....	21
II.1.3 Déshydratation par absorption.....	22
II.1.4. Déshydratation par adsorption.....	23
II.1.4.1. Les types d'adsorption.....	24
II.1.4.2. Aspect théorique de l'adsorption.....	24
II.1.4.2.1. Principaux adsorbants industriels.....	25
II.1.5. Déshydratation par membrane.....	26
II.1.6. Les hydrates.....	28
II.1.6.1. Structures des hydrates.....	28
II.1.6.2. Types des hydrates.....	28
II.2.LA DESACIDIFICATION.....	29

II.2.1. Introduction.....	29
II.2.2. Les tapes de procédé.....	30
II.2.3. Les conditions opératoires de procédé.....	31
II.2.4. Le Fonctionnement de la désacidification.....	31
II.2.4.1. Les impuretés à éliminer.....	31
II.2.4.2. L'absorption et la régénération.....	32
II.2.4.3. Désacidification à l'amine (Absorption chimique).....	32
II.2.4.3.1. L'absorption.....	33
II.2.4.3.2. Désacidification avec système à membrane (permutation)...35	
II.2.4.3.3. La désacidification au carbonate de potassium chaud.....35	
II.3. LA DECARBONATATION	36
II.3.1. Introduction.....	36
II.3.2. But de l'élimination du CO ₂ du gaz naturel.....	36
II.3.3. Procédés de décarbonatation du gaz naturel.....	36
II.3.3.1. Décarbonatation du gaz naturel par absorption.....	37
II.3.3.1.1. Absorption par solvants physiques.....	37
II.3.3.1.2. Absorption par solvants chimiques.....	37
II.3.3.2. Décarbonatation du gaz naturel par membrane.....	38
II.3.3.3. Le procédé d'adsorption.....	39
II.3.4. Les problèmes rencontrés dans la section décarbonatation.....	40
II.3.4.1 La corrosion.....	40
II.3.4.2. Le moussage.....	41
II.4. DEMERCURISATION DU GAZ NATURAL.....	42
II.4.1. Le charbon active.....	42
II.4.1.1. Types de charbon actif.....	42
II.5. LE DEGAZOLINAGE.....	43
II.5.1. Le dégazolinage.....	43
II.5.2. Diffèrent types.....	44

II.5.2.1. Réfrigération par détente isenthalpique (Vanne de Détente).....	44
II.5.2.2. Réfrigération par détente polytropic (Turbine d'Expansion).....	45
II.5.2.3 Réfrigérations par machine frigorifique.....	47
II.5.3. Avantages et inconvénients des différents procédé.....	47
II.5.3.1. Procédé avec vanne Joule-Thomson.....	47
II.5.3.1.1. Avantages.....	47
II.5.3.1.2. Inconvénients.....	47
II.5.3.1.3. Utilisation.....	48
II.5.3.2. Détente isentropique.....	48
II.5.3.2.1. Avantages.....	48
II.5.3.2.2. Inconvénients.....	48
II.5.3.2.3. Utilisation.....	49
II.5.3.3. Réfrigération par machine frigorifique.....	49
II.5.3.3.1. Avantages.....	49
II.5.3.3.2. Inconvénients.....	50
II.5.4. Localisation Process.....	50
II.6. Évaluation de traitement.....	50
II.6.1 Le pouvoir calorifique	50
II.6.2 Spécification du gaz naturel	52
II.6.3. Chromatographe gaz naturel	53

Chapitre III : le procédé de liquéfaction

III.1. Principe de fonctionnement.....	58
III.1.1- opérations utilisée pour obtenir la liquéfaction du gaz naturel.....	58
III.2. Procédés de liquéfaction du Gaz Naturel.....	58
III.2.1 Objectifs de liquéfaction.....	58

<u>III.2.2. Pré-Refroidissement.....</u>	<u>59</u>
<u>III.2.2.1. Les principales étapes étant en général.....</u>	<u>60</u>
<u>III.2.3-Principes généraux des procédés de Liquéfaction du GN.....</u>	<u>61</u>
<u>III.2.3.1-Procédés avec boucle double de refroidissement.....</u>	<u>61</u>
<u>III.2.3.2- Procédé avec trois boucles de réfrigération.....</u>	<u>61</u>
<u>III.2.4-Description du principe courant de liquéfaction.....</u>	<u>62</u>
<u>III.2.4.1- Description de la première étape.....</u>	<u>62</u>
<u>III.2.4.2- Description de la deuxième étape.....</u>	<u>63</u>
<u>III.2.4.3-Troisième étape : Liquéfaction du Gaz de Procédé.....</u>	<u>65</u>
<u>III.2.4.4-Quatrième étape : Production du gaz de Flash.....</u>	<u>67</u>
<u>III.2.4.5-Cinquième étape : Extraction de l'Azote.....</u>	<u>68</u>

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Liste de Abréviations

GN : Gaz Naturel

GNT : Gaz naturel traité

GND : Gaz naturel décarbonaté

GNL : Gaz naturel liquéfié

GPL : Gaz du Pétrole liquéfié

P : Pression [Bar]

T : Température [°C]

V : Volume [m³]

C_p : Chaleur Spécifique [KJ/Kg K]

Ppm : Portion par million

Abréviation :

APCI: Air Product and Chemicals Incorporation

MCR : Multi Composant Réfrigérant

HP : Haute Pression

BP : Basse Pression

MEA: Mono ethanolamine

CH₄: Méthane

C₂H₆: Ethane

C₃H₈: Propane

i-C₄H₁₀: I-Butane

n-C₄H₁₀: n-Butane

i-C₅H₁₂: I-pentane

n-C₅H₁₂: n-Pentane

C₆H₁₄: Hexane

C₇H₁₆ : Heptane

C₈H₁₈ : Octane

N₂ : Nitrogène

CO₂ : dioxyde de Carbone

He : Hélium

H₂O : eau

VOC : volatile organique composé

Référence de l'Equipment de GNL1K :

15-MJ04 : Le compresseur de fuel gaz

71-MF01 : Le bac de stockage

71-MJ06/A : Les pompes de retour de GNL

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I :

<u>Le tableau I.1 : Les principaux pays exportateurs du gaz naturel.....</u>	<u>04</u>
<u>Le tableau I.2 : développements prouvés en gaz naturel en Algérie 1980-2013.....</u>	<u>06</u>
<u>Le tableau I.3 : Exemples de compositions de gaz naturels.....</u>	<u>07</u>
<u>Le tableau I.4 : Pouvoir calorifique des principaux constituants du gaz naturel.....</u>	<u>09</u>
<u>Le tableau I.5 : Propriétés physiques du gaz naturel.....</u>	<u>10</u>

CHAPITRE II :

<u>Le tableau II.1 : Caractéristiques générales des tamis moléculaires Ayhan Demirbas, méthane gaz hydrate, (2010</u>	<u>26</u>
<u>Le tableau II.2 : différente valeur de pouvoir calorifique.....</u>	<u>51</u>
<u>Le tableau II.3 : Pouvoirs calorifiques, masse volumique et densité des combustibles gazeux* (Température de référence : 0°C).....</u>	<u>51</u>
<u>Le tableau II.4 : Spécification du GN.....</u>	<u>52</u>
<u>Le tableau II.5 : Chromatographe C75069-01-FR-REV00-08/18.....</u>	<u>53</u>
<u>Le tableau II.6 : Evolution des propriétés thermodynamiques des gaz en fonction du teneur d'eau (H₂O) dans le Stream Sortie sécheur.....</u>	<u>54</u>
<u>Le tableau II.7 : Composition du Gaz traité.....</u>	<u>54</u>
<u>Le tableau II.8 : Composition du gaz acide obtenu avec le procédé Décarbonations selon la présente invention.....</u>	<u>55</u>
<u>Le tableau II.9 : composition du gaz traité.....</u>	<u>56</u>

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I :

Figure I.1 : Principaux traitements du GN.....	12
Figure I.2 : Le traitement de gaz naturelle sur champ de production.....	13
Figure I.3 : bac de stockage cryogénique.....	15
Figure I.4 : Transport du gaz naturel par gazoduc	16
Figure I.5 : Le transport du gaz naturel par méthanier.....	17

CHAPITRE II :

Figure II.1 : Unité de déshydratation IAP-SKIKDA / TRAITEMENT GAZ : DECEMBRE 2015.....	22
Figure II.2 : Déshydratation par adsorption IAP-SKIKDA / TRAITEMENT GAZ : DECEMBRE 2015.....	24
Figure II.3 : Schéma d'une unité de désacidification classique Manuelle de Formation : EXP-PR-PR140-FR.....	29
Figure II.4 : Schéma de principe de la désacidification à l'amine Support de Formation : EXP-PR-PR140-FR	33
Figure II.5 : Colonne d'absorption « contacteur »:EXP-PR-PR140-FR.....	34
Figure II.6 : Système à membraneSupport de Formation : EXP-PR-PR140.....	35
Figure II.7 : organigrammes représente les différentes étapes de décarbonatation du gaz naturel « COPIGNEAUX. Distillation, Absorption colonnes garnies, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, traité génie des procédés. ».....	36
Figure II.8 : Séparation par membrane. A. ROJET. Le gaz naturel production traitement et transport. Edition TECHNIP « PARIS » -1997, page 253-299.....	39
Figure II.9 : Schéma de l'unité décarbonatation méga train de GNL de Skikda.....	40
Figure II.10 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif.....	43

Figure II.11 : Principe d'extraction des Condensats du GN par détente isenthalpique à travers une Vanne Joule Thomson.....	45
Figure II.12 : Turbo-expander de l'Usine De Lacq (France) EXP-PR-PR170.....	46
Figure II.13 : Schéma de principe d'une détente poly tropique (turbine d'expansion).....	46
Figure II.14 : Schéma de principe avec vanne Joule – Thomson.....	47
Figure II.15 : Schéma de principe procédé détente isentropique.....	48
Figure II.16 : Schéma de principe procédé de réfrigération par machine frigorifique.....	49

CHAPITRE III :

Figure III.01 : Schéma de principe de liquéfaction du Gaz Naturel EXP-PR-PR160.....	59
Figure III.02 : Schéma de la méthode de liquéfaction avec pré-refroidissement (C : compresseur ; E : échangeur de chaleur ; F : séparateur ; D vanne de détente à effet Joule Thomson).60	60
Figure III.03 : Schéma de principe de l'ensemble des opérations effectuées pour aboutir à la liquéfaction du GN EXP-PR-PR160.....	62
Figure III.04 : Dééthaniseur.....	64
Figure III.05 : Vue d'écran DCS d'un Dééthaniseur en opération.....	65
Figure III.06 : Formes des courbes de détente.....	66
Figure III.07 : Schéma d'une boucle de réfrigération simple.....	68

INTRODUCTION GENERALE

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

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

A la fin de 1953, plusieurs campagnes 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 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.

Dans ce mémoire nous allons étudier tout le procédé et les traitements et les propriétés utilisées de gaz Naturel depuis l'origine et la morphologie jusqu'à le procédé de liquéfaction.

Le contenu de chaque chapitre est :

Chapitre 1 : généralité sur le gaz naturel.

Chapitre 2 : les traitements et les propriétés du gaz naturel traité

Chapitre 3 : le procédé de liquéfaction

Et en fin conclusion.

Chapitre I

Généralité sur gaz naturel

I.1. Introduction :

Le gaz naturel est une énergie fossile présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse. C'est un mélange dont le constituant principal, de 70% à 95% est de méthane (CH_4). Il est donc composé majoritairement d'hydrogène et de carbone, d'où son nom d'hydrocarbure. Est une énergie primaire non renouvelable bien répartie dans le monde propre et de plus en plus utilisé.

Le gaz naturel est une matière première dans l'industrie pétrochimique est transporté et stocké à l'état liquide appelé : gaz naturel liquéfié (GNL). Dans ce chapitre on va exposer quelques généralités sur le gaz naturel (GN) et le gaz naturel liquéfié GNL.

I.2. Origine du gaz naturel :

Le carbone et l'hydrogène contenu dans le gaz naturel proviennent des restes des plantes et des animaux, rassembler aux fonds des lacs et des océans durant des millions d'années. Après avoir été recouverts par des couches importantes d'autres sédiments, les matériaux organiques se sont transformés en pétrole. Brut et en gaz naturel sous l'effet de la pression exercée par les couches de sédiments et la chaleur émise par le noyau terrestre. Gaz remontent alors à travers la roche, car moins dense que l'eau, qui remplit les pores. On trouve du gaz naturel partout dans le monde, dans des réservoirs situés en profondeur sous la surface terrestre, ou des océans. Des poches de gaz peuvent se former au-dessus des dépôts de pétrole brut, ou être emprisonnées au sein de roches poreuses.[1]

I.3. Production mondiale du gaz naturel :

Les ressources mondiales de gaz naturel sont concentrées géographiquement. Aujourd'hui, la Russie, le Qatar et l'Iran se partagent 55% des réserves prouvées au plan mondial. En parallèle, la production européenne (Norvège, Pays-Bas...) de gaz naturel est en baisse continue. Le poids des importations européennes pourrait dépasser 80% en 2035 (contre 69% actuellement). Les compagnies gazières productrices de gaz telles que Total, Gazprom, Shell, Exxon, GDF SUEZ, Sonatrach (Algérie), Statoil (Norvège) vendent leur production aux fournisseurs de gaz : EDF, ENI, EON, GDF SUEZ, Direct Energie... et à certains grands

industriels, essentiellement sous forme de contrats de long terme (20 ans) généralement indexés sur le prix des produits pétroliers.

Le marché du gaz naturel liquéfié a été réorienté vers le Japon, où la demande est forte et les prix très élevés (+ 50 à 80% par rapport à l'Europe), ce qui a déséquilibré le marché physique (moins d'arrivée de GNL en Europe) et financier (augmentation des prix « spots »). Pour faire face à ce genre de déséquilibres et conserver la possibilité d'obtenir du gaz à un prix compétitif, l'enjeu est aujourd'hui de renforcer les capacités d'arbitrage des consommateurs français et européens entre différentes sources d'approvisionnement en gaz naturel grâce à un réseau de transport performant

Le tableau I.1 : Les principaux pays exportateurs du gaz naturel

Pays	Exportation (G.m³)	Types de exportations	Clients principaux
Russie	203	Gazoduc	Europe, Turquie
Canada	106	Gazoduc	Etats-Unis
Norvège	82	Gazoduc	Europe
Algérie	68	Gazoduc et GNL	Europe
Pays-Bas	52	Gazoduc	Pays voisins
Turkménistan	49	Gazoduc	Injection dans le réseau Russe
Indonésie	36	GNL	Japon, Corée du sud
Malaisie	32	GNL	Japon, Corée du sud
Qatar	28	GNL	Europe, Asie

I.4. Le gaz naturel en Algérie :

A la fin de 1953, plusieurs campagnes 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.

Ce premier développement du champ permet de préciser les 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.

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.

Devront être débloqués dans les prochaines années afin de développer toutes les découvertes réalisées.

Près de 3000 milliards de m³ de réserves ont été découverte dans le sous-sol algérien qui reste encore largement inexploré. Cette réserve représente 57% des réserves totales en hydrocarbures du pays. Cette richesse qui confère à l'Algérie une dimension gazière d'envergure internationale, à savoir, la première place gazière en Méditerranée, deuxième et troisième exportateur de GNL et de gaz naturel, respectivement, dans le monde. Les réserves gazières algériennes représentent près de 3% du total des réserves mondiales. Pionnière dans l'industrie du GNL, SONATRACH a depuis sa création, relevée de grands défis avec succès pour développer ses gisements gaziers et pour affirmer sa position de leader dans la production et la commercialisation du GNL. Le gaz naturel algérien est produit au sud du pays dans des gisements de renommée internationale tels que Hassi R'Mel, Tin Fouye, Adrar, In Salah. [2]

On constate que les réserves de gaz naturel ont beaucoup progressé depuis 1980 jusqu'à 2004, selon des taux d'évolution différents. Cette augmentation des réserves est due principalement à des réévaluations des potentiels de gisements découverts et au développement des partenariats dans l'exploration

Le tableau I.2 : développements prouvés en gaz naturel en Algérie 1980-2013

Année	1980	1984	1988	1992	1996	2000	2004	2008	2012
Volum e	288081 8	306087 0	284480 8	290782 6	333094 6	406915 6	409616 4	405115 1	400050 0
Ratio R/P*	217,4	104,7	75	66,8	59,4	51,3	51,7	48,8	46,48

Source : reconstruit à partir des différents BP statistical review of world Energy (1980-2012)

I.5. Composition du gaz naturel :

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant du méthane, de l'éthane, du propane, des isomères du butane et des isomères du pentane. D'autres composés tels que le CO₂, l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote peuvent également être trouvés. La composition du gaz naturel n'est jamais la même. Cependant, on peut dire que son composant principal est le méthane. La composition chimique d'un gaz est en relation de sa vaporisation, elle sert aussi à calculer certaines de ces propriétés en fonction de la pression et la température (compressibilité, densité) et à définir les conditions de son traitement lors de l'exploitation (extraction des produits liquides) [3]

Le tableau I.3 : Exemples de compositions de gaz naturels

Composition (% volume)	Lacq Profond	Parentis	Groningue	Sans salvo cupelio Réserve2	Frigg	Hassi R'Mel
N ₂	1.50	-	0.01	21.62	0.40	5.84
He	-	-	-	-	-	0.19
H ₂ S	15.30	-	-	0.06	-	-
CO ₂	9.30	-	0.89	8.40	0.30	0.21
C ₁	69.00	73.60	81.30	60.18	95.59	83.72
C ₂	3.00	10.20	2.85	5.49	3.60	6.76
C ₃	0.90	7.60	0.37	2.78	0.04	2.09
C ₄	0.50	5.00	0.14	0.94	0.01	0.82
C ₅	0.20	1.70	0.04	0.33	-	0.22
C ₆₊	0.30	1.90	0.05	0.20	0.06	0.15

I.6. Différents types du gaz naturel :

Il existe plusieurs formes de gaz naturel, se distinguant par leur origine, leur composition et le type de réservoirs dans lesquels ils se trouvent. Néanmoins, le gaz est toujours composé principalement de méthane et issu de la désagrégation d'anciens organismes vivants. Aux différents types de gaz naturels cités ci-après, on pourrait adjoindre le biogaz, un substitut renouvelable

I.6.1. Gaz conventionnel non associé :

C'est la forme la plus exploitée de gaz naturel, son processus de formation est assez similaire à celui du pétrole. Le marché international du gaz naturel et ses réseaux de transport par gazoducs et méthaniers étaient principalement alimentés par ce type de gaz conventionnel non associé [4]

I.6.2. Gaz associé :

Le gaz associé est le gaz présent en solution dans le pétrole, séparé de ce dernier lors de l'extraction. Longtemps considéré comme un déchet, de plus en plus soit réinjecté dans le gisement géologique (contribuant à y maintenir la pression afin de maximiser l'extraction du pétrole), soit valorisé énergétiquement [5]

I.6.3. Le gaz sec :

Dans les conditions de production de se gaz, il n'y a pas une formation de phase liquide et le gaz est concentré en méthane et contient très peu d'hydro carbures plus lourds que l'éthane [6]

I.6.4. Le gaz humide :

Dans les conditions de production de se gaz, il y'a une formation de phase liquide dans les conditions de surface et le gaz est moins concentré en méthane.

I.7. Propriétés physico-chimiques du gaz naturel :

Le gaz naturel est un mélange gazeux d'hydrocarbures saturés, il a les propriétés physiques d'un gaz.

I.7.1 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. Sou condition normale ou standard

$$\rho = \frac{m}{V}$$

I.7.2. Densité :

C'est un rapport de la masse volumique d'un gaz à celle de l'air aux mêmes conditions de pression et température

$$d = \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{air}}$$

$$d = \frac{1}{28.96} \times \frac{M_{moy}}{Z_{air}}$$

I.7.3. Masse molaire moyenne :

Déterminée à partir de la relation suivante pour les gaz :

$$M_{moy} = \sum Y_i \times M_i$$

M_{moy} = la masse molaire moyenne

Y_i = la fraction molaire de constituant "i"

M_i = la masse molaire de constituant "i"

I.7.4. Pouvoir calorifique :

C'est la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une masse ou d'un volume unité. Exprime en « joule par mètre cube » Il existe deux valeurs de pouvoir calorifique :

- Pouvoir calorifique supérieur PCS
- Pouvoir calorifique inférieur PCI [7]

Le tableau I.4 : Pouvoir calorifique des principaux constituants du gaz naturel

Constituants	Masse molaire en Kg/K mol	PCS en Kj/m ³	PCI en Kj/m ³
Méthane	16.043	39936	35904
Ethane	30.070	70498	64404
Propane	44.097	101364	93146
Butane	58.123	134415	123910
C5+	72.150	172189	159045
H2S	31.082	25369	23338

Le tableau I.5 : Propriétés physiques du gaz naturel

Propriété	Indication
Odeur et apparence	Gaz incolore et inodore mais contenant un produit odorant (mercaptan pour la détection des fuites).
Masse molaire	16.7g/mole
Densité de vapeur à 15°C	0.58 (plus léger que l'air =1)
Masse volumique	0.72 g/cm ³
Point de liquéfaction	109 K
Point de solidification	88 K
Solubilité dans l'eau	0.00023 g/mole
Pourcentage de substances volatiles (%)	100 %

I.8. Les traitements de gaz Naturel :

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

Par diminution les composés suivent :

Hydrogène sulfuré (H₂S) : toxique et corrosif.

Le dioxyde de carbone (CO₂) : corrosif et de valeur thermique nulle.

Le mercure (Hg) : corrosif dans certains cas.

L'eau (H₂O) : conduisant à la formation des hydrates.

Les hydrocarbures lourds : condensant dans les réseaux de transport.

L'azote (N₂) : de valeur thermique nulle

I.8.1. La déshydratation :

Se fait par absorption de l'eau au moyen d'une solution de glycol. Le glycol est ensuite régénéré et recyclé. L'objectif de l'élimination de l'eau est d'éviter la formation d'hydrates. Les hydrates sont des mélanges de glace eau + hydrocarbures légers particulièrement durs et stables, même à température ambiante. La formation d'hydrates provoque des risques importants de bouchage des canalisations et donc d'interruption de la production. [8]

I.8.2. Le dégazolinage :

Le principe est d'extraire les composés lourds (peu volatiles) par refroidissement utilisant différentes techniques. Dans le cas du transport par gazoduc, les spécifications de transport visent à éviter la formation d'une phase liquide (hydrocarbures ou eau), le blocage de la conduite par des hydrates et une corrosion trop.

I.8.3. L'adoucissement de gaz naturelle :

Se fait par absorption des composés acides par une solution amine. Cette solution est ensuite régénérée et recyclée. L'objectif de ce traitement est d'éliminer les constituants indésirables (H_2S , Mercaptans, CO_2) qui se relèvent corrosifs en présence d'humidité ou particulièrement dangereux (H_2S).

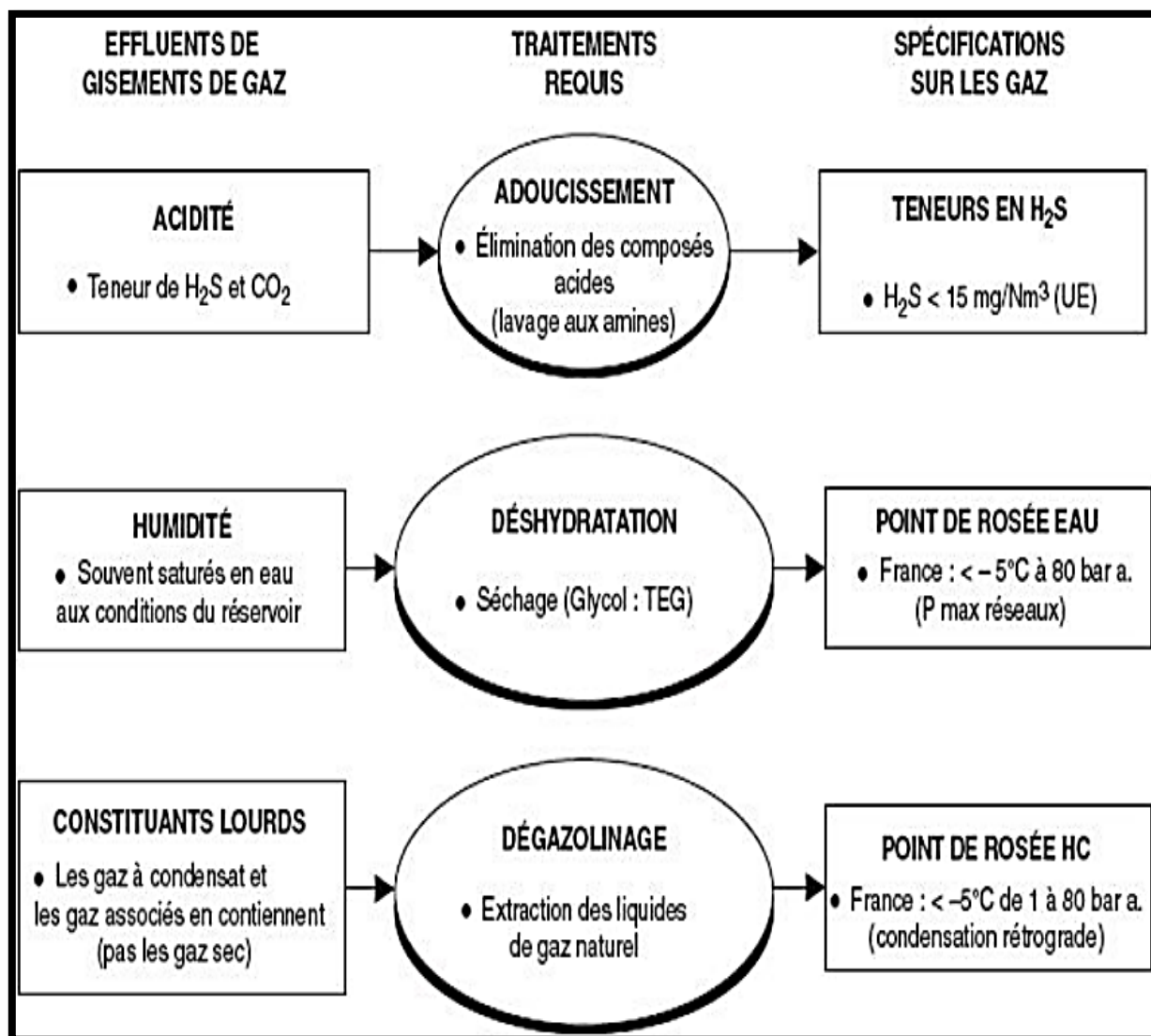


Figure I.1 : Principaux traitements du GN

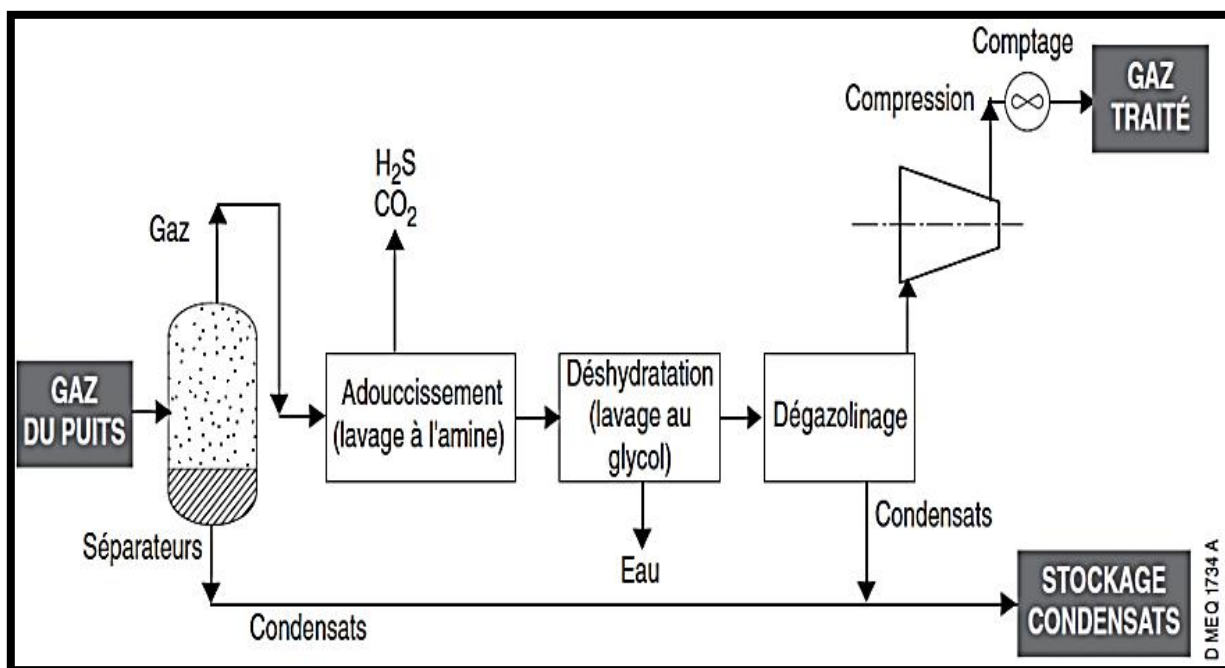


Figure I.2 : Le traitement de gaz naturelle sur champ de production

I.9. Stockage et transport du gaz naturel :

I.9.1. Stockage :

Le stockage du gaz naturel tient un rôle stratégique dans son approvisionnement : il permet de le sécuriser et de pallier d'éventuelles ruptures. Il sert également de réserve de production lorsque le gaz naturel n'est pas utilisé immédiatement après production et transport. La consommation de gaz naturel étant très saisonnière (plus élevée l'hiver que l'été), les réservoirs souterrains sont donc indispensables pour stocker les excédents de gaz en été, qui sont ensuite soutirés sur les mois d'hiver. Le stockage permet ainsi de pallier une pointe de froid en urgence [9]

I.9.1.1. Techniques principales de stockage souterrain :**A. Le stockage en nappe aquifère :**

Consiste à reconstituer l'équivalent géologique d'un gisement naturel en injectant le gaz dans une couche souterraine de roche poreuse contenant de l'eau et recouverte d'une couche imperméable formant une couverture étanche, le tout ayant une forme de dôme.

B. Le stockage en cavité saline :

Consiste à créer par dissolution à l'eau douce une cavité souterraine artificielle de grande taille dans une roche sédimentaire composée de sel gemme (cristaux de chlorure de sodium). L'imperméabilité naturelle du sel gemme permet le stockage du gaz.

C. Le stockage en gisement épuisé :

Du gaz sous pression est injecté dans d'anciens gisements d'hydrocarbures naturellement imperméables, qui sont reconvertis pour le stockage.

I.9.1.2. Stockage cryogénique de gaz naturelle :

Un bac de stockage cryogénique est composé de 2 enveloppes :

I.9.1.2.1 une enveloppe intérieure :

- Souple en matériau aux basses température aluminium
- Acier à 9 % de Nickel
- Acier inoxydable (ex : 18 % Cr/10 % Ni) pour les très basses températures

Dans le système technigaz une membrane gaufrée confère la souplesse nécessaire pour absorber les contractions lors de mise en froid

I.9.1.2.2 une enveloppe extérieure :

En acier de qualité courante ou quelquefois en béton armé précontraint qui assure la résistance mécanique. Le toit intérieur est généralement plat et suspendu au toit bombé de la cuve externe.

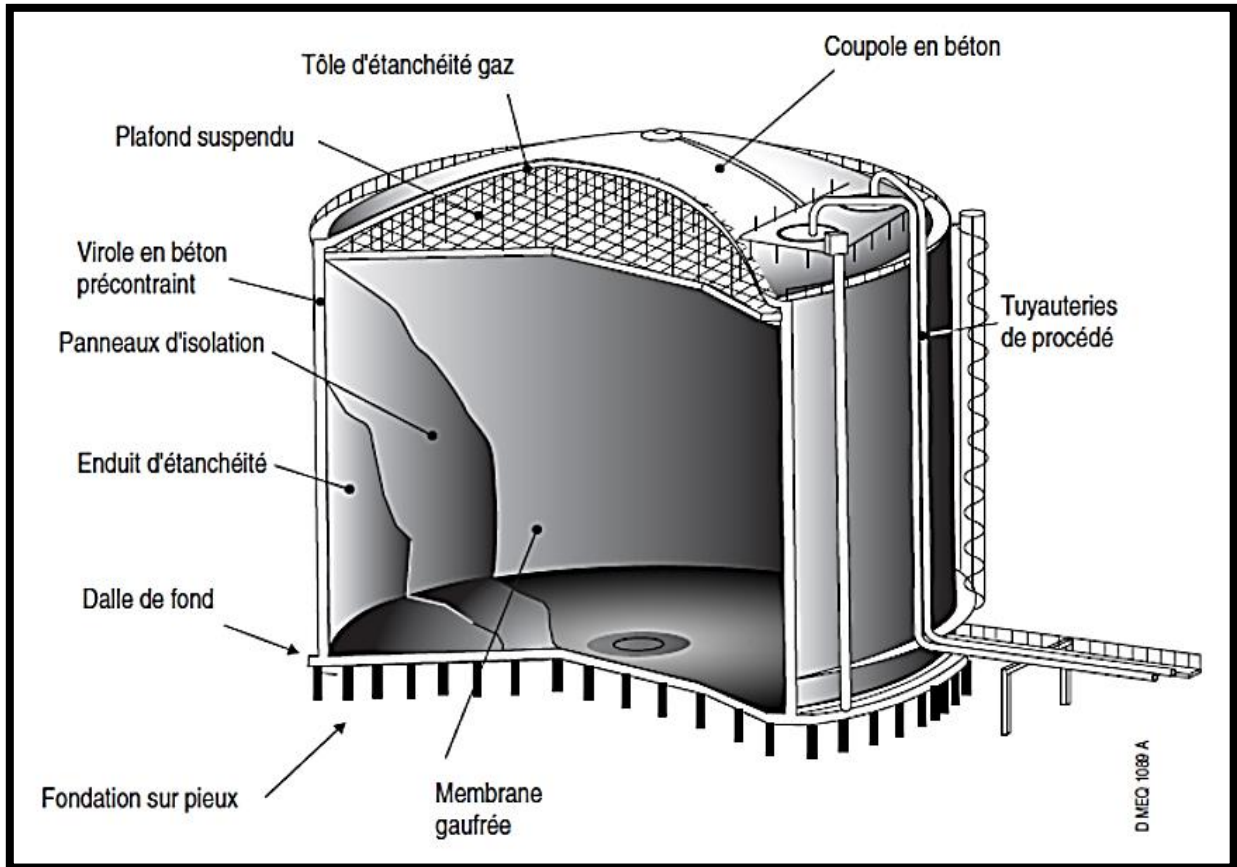


Figure I.3 : bac de stockage cryogénique

I.9.2. Le transport du gaz naturel :

I.9.2.1. Le transport par gazoduc :

I.9.2.1.1. Gazoducs en acier épais :

Un gazoduc est constitué de tubes en acier épais soudés entre eux. Les épaisseurs varient de quelques millimètres à plus d'un centimètre, et le diamètre de 20 cm à 1 m ou plus (le plus grand gazoduc actuel a un diamètre de 1,40 m).

Ces tubes sont souvent recouverts d'une couche protectrice avant d'être soudés entre eux. Avant de déposer le tronçon dans la tranchée, les soudures sont contrôlées très rigoureusement et recouvertes d'un revêtement de protection supplémentaire.[10]

I.9.2.1.2. Gazoducs terrestres :

Le gaz dans la tuyauterie doit rester à une pression d'environ 70 bars pour garantir une vitesse de transport élevée. Ceci est assuré à l'aide de puissantes stations de compression situées le long du réseau (environ tous les 80 km) .[10]

I.9.2.1.3. Gazoducs sous-marins :

Il y a plus de 2 000 km de gazoducs différents dans la mer du Nord.



Figure I.4 : Transport du gaz naturel par gazoduc [11]

I.9.2.1.4. Le transport par méthaniers :

Pour être transporté par voie maritime, à bord de méthaniers, le gaz naturel doit être liquéfié. Le commerce du Gaz Naturel Liquéfié (GNL) grandit dans les échanges internationaux. Le mode de transport par voie terrestre, moins flexible, repose sur de vastes réseaux de gazoduc



Figure I.5 : Le transport du gaz naturel par méthanier [12]

I.10. Utilisations du gaz naturel :

I.10.1. Energie :

Le gaz naturel représente 13,2 % de la consommation d'énergie primaire en France en 1995, 23,1 % dans le monde, 50 % en ex-URSS, 27,2 % en Amérique du Nord.

I.10.2. Production d'électricité par cogénération :

Lorsque le gaz naturel est utilisé pour produire de l'électricité, le rendement est au maximum de 55 %. La chaleur dissipée dans le gaz de combustion et pour la production de vapeur peut permettre de produire de l'eau chaude destinée au chauffage domestique ou industriel.

C'est une énergie plus propre que le charbon ou le pétrole pas de cendres, pas d'émission de SO_2 , peu de NO_x et moins de CO_2 .

En France, en 1996, 36 % des logements sont chauffés au gaz naturel, 32 % à l'électricité, 18 % au fuel

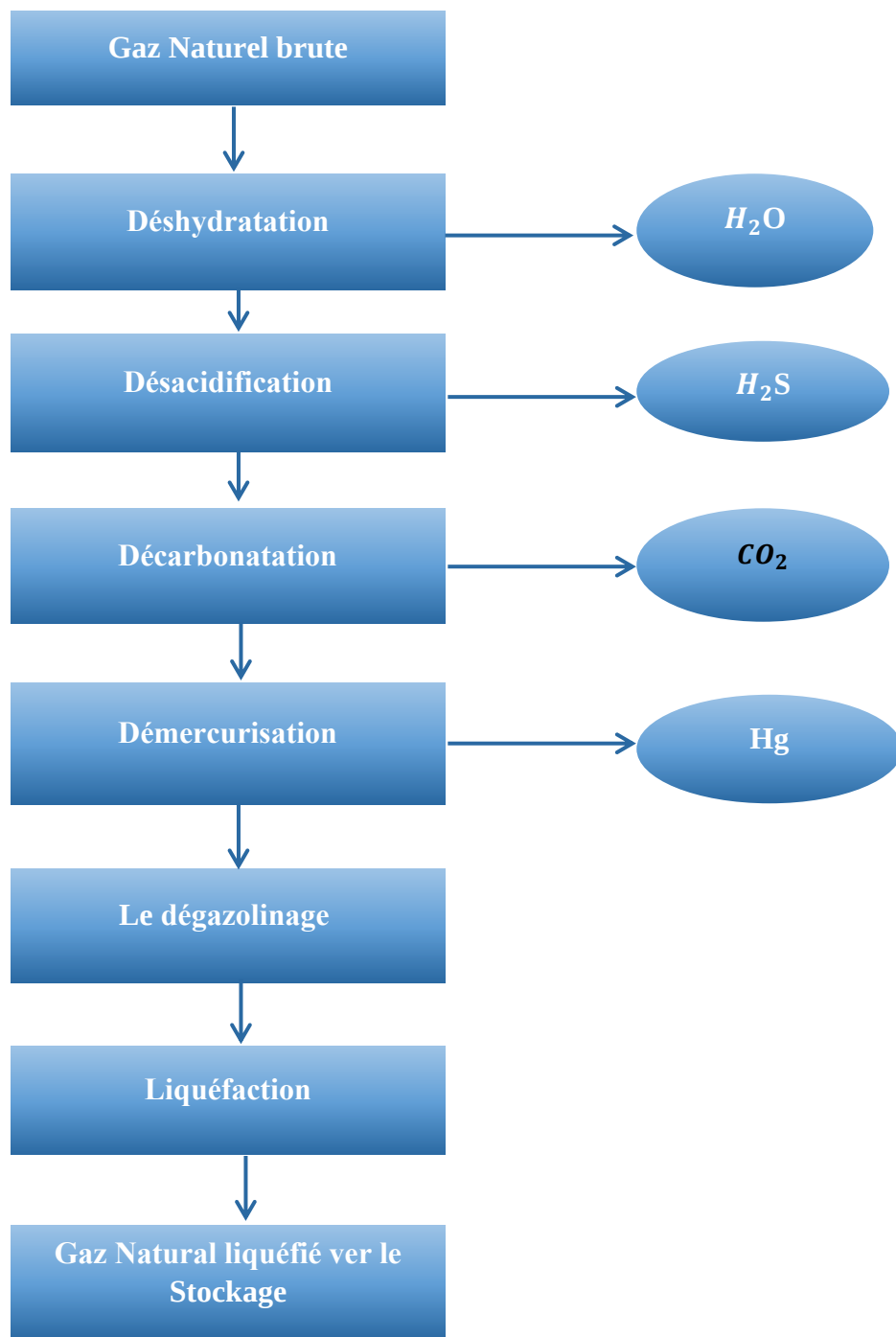
I.10.3. Matière première chimique :

C'est la principale matière première utilisée pour produire de l'hydrogène, lui-même utilisé pour fabriquer de l'ammoniaque, du méthanol et de l'acide acétique (1,6 millions de T/an dans le monde).

Le gaz naturel est utilisé dans 75 % des capacités de production de NH_3 et 85 % des capacités de production du méthanol dans le monde.

Chapitre II

*Les traitements et les
propriétés du gaz naturel
traité*

Les traitements du gaz Naturel avant le procédé de liquéfaction :

II.1. DESHYDRATATION :

C'est un procédé se fait par absorption ou l'adsorption de l'eau au moyen d'une solution de glycol. Le glycol est ensuite régénéré et recyclé. L'objectif de l'élimination de l'eau est d'éviter la formation d'hydrates. Les hydrates sont des mélanges de glace eau + hydrocarbures légers particulièrement durs et stables, même à température ambiante.[13]

II.1.1. Principe déshydratation :

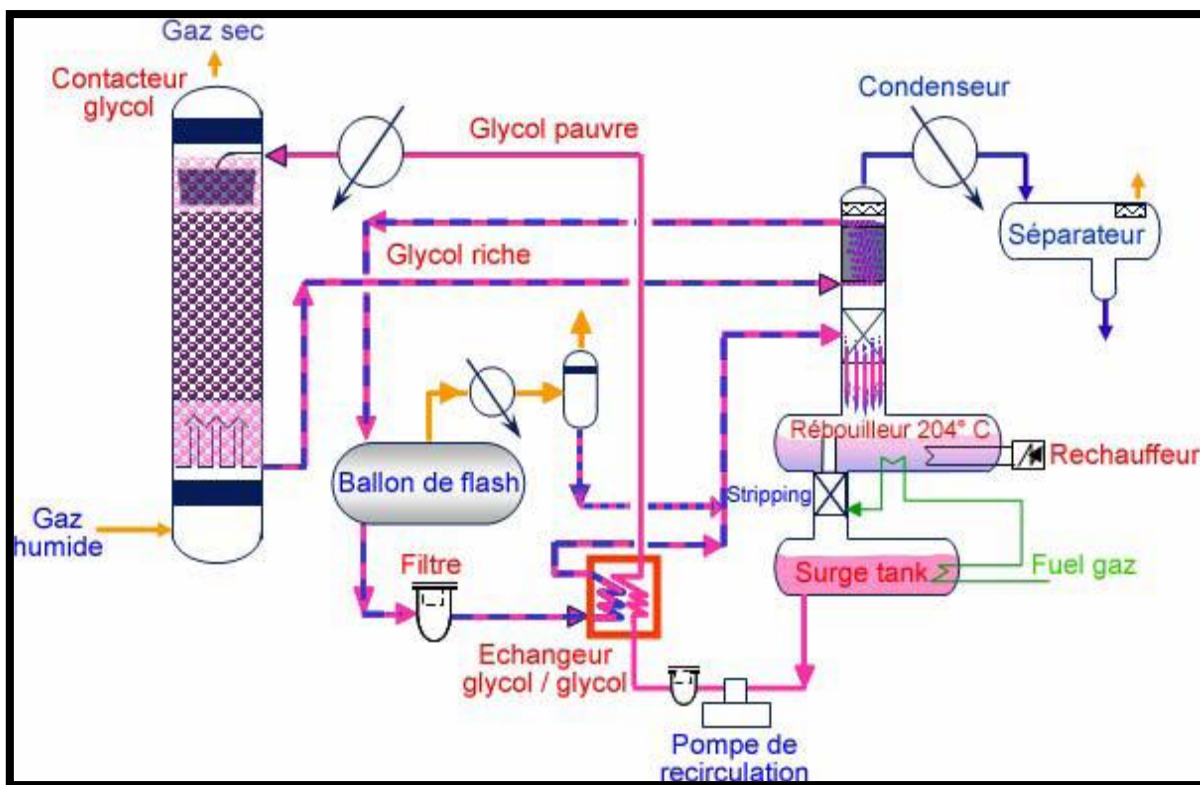
La présence d'eau entraîne différents problèmes pour les exploitants : suivant les conditions de température et de pression qui règnent dans une installation, la vapeur d'eau peut se condenser et provoquer la formation d'hydrates, se solidifier ou favoriser la corrosion si le gaz contient des composants acides. Pour éviter ces phénomènes, il est nécessaire de réduire la teneur en eau du gaz naturel au moyen de techniques de traitement appropriées.[13]

La déshydratation du gaz naturel est réalisée par différents types de procédés :

- 1.absorption
- 2.adsorption
- 3.membrane

II.1.2. Le But de déshydratation :

- 1.Eliminer la vapeur d'eau contenu dans le gaz naturel
- 2.Pour éviter la corrosion des équipements surtout si le gaz de séparation contient du CO₂ car $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Acide carbonique}$ (qui n'existe qu'en solution sous forme ionique).
- 3.Diminuer les pertes de charges dans les pipelines & l'accumulation d'eau libre dans les points bas de la canalisation.
- 4.Permettre les traitements en aval tel que dégazolinage & récupération des GPL
- 5.Diminuer la charge de travail des sécheurs à tamis moléculaires en amont des turbo expander.[13]



**Figure II.1 : Unité de déshydratation IAP-SKIKDA / TRAITEMENT GAZ :
DECEMBRE 2015**

II.1.3 Déshydratation par absorption :

Le séchage du gaz naturel est assuré dans ce cas par un lavage à contre-courant avec un solvant présentant une forte affinité pour l'eau ce solvant est le plus souvent un glycol. Le gaz déshydraté sort en tête de colonne ; le glycol sortant en fond est régénéré par distillation et recyclé.[14]

Les propriétés recherchées pour le solvant sont les suivantes :

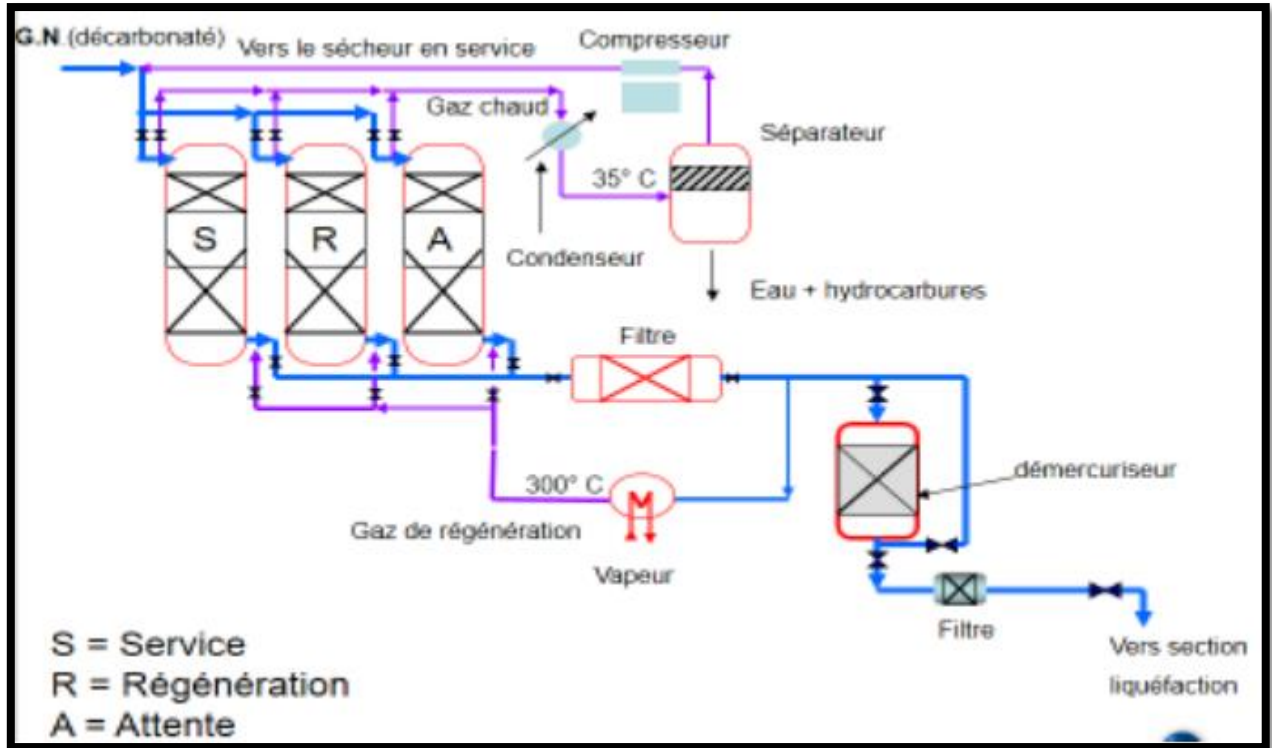
- 1.grande affinité pour l'eau.
- 2.coût réduit.
- 3.caractère non corrosif.
- 4.stabilité à l'égard des hydrocarbures.
- 5.stabilité thermique.

II.1.4. Déshydratation par adsorption :

Le procédé fonctionne de manière alternée et périodique, chaque lit passant par des étapes successives d'adsorption et de désorption. Au cours de l'étape d'adsorption, le gaz à traiter est envoyé sur le lit d'adsorbant qui fixe l'eau. Lorsque le lit est saturé, du gaz chaud est envoyé pour régénérer l'adsorbant. Après régénération et avant l'étape d'adsorption, le lit doit être refroidi. Ceci est réalisé. En envoyant du gaz froid. Après réchauffage, ce même gaz peut servir à effectuer la régénération. Dans ces conditions, trois lits sont nécessaires en pratique, un lit opérant en adsorption, un lit en refroidissement et un lit en régénération.[14]

Un adsorbant doit présenter les caractéristiques suivantes :

- 1.capacité d'adsorption à l'équilibre importante.
- 2.adsorption réversible permettant de régénérer l'adsorbant.
- 3.cinétique d'adsorption rapide.
- 4.faible perte de charge.
- 5.résistance à l'attrition.
- 6.inertie chimique.
- 7.pas de dilatation du dessicant avec la température et la saturation.



**Figure II.2 : Déshydratation par adsorption IAP-SKIKDA / TRAITEMENT GAZ :
DECEMBRE 2015**

II.1.4.1. Les types d'adsorption :

a- Adsorption physique :

L'adsorption physique est basée sur l'action des forces de Vander Waals dont l'influence ne s'étend que sur des distances négligeables par rapport à la surface.

b- L'adsorption chimique:

Elle correspond à la formation de véritables liaisons chimiques par transferts électroniques entre les molécules de l'interface des deux phases.

II.1.4.2. Aspect théorique de l'adsorption :

L'adsorption c'est l'attraction et la fixation sur la surface d'un solide de molécules prélevées dans la phase gazeuse environnante avec formation d'une zone de concentration moléculaire

importante. On admet en général deux types d'adsorption, l'adsorption physique qui est utilisée pour

le traitement des gaz et l'adsorption chimique qui intervient dans certains domaines catalytiques. L'adsorption physique se manifeste plus particulièrement à des températures supérieures mais voisines de la température de liquéfaction de l'adsorbat, alors que l'adsorption chimique se manifeste à des températures très supérieures.

II.1.4.2.1. Principaux adsorbants industriels :

Les adsorbants utilisés pour le traitement des gaz, sont en particulier : les alumines activées, les gels de silice, les charbons actifs, et les tamis moléculaires.

A . Alumine activée :

Sont obtenues par déshydratation partielle de certains hydrates d'alumine. L'activation est obtenue par formation de produit de transition présentant une surface spécifique de plusieurs centaines de m^2/g .

Formule approximative : $Al_2O_3 \cdot 1/2 H_2O$. Les alumines activées ont une grande affinité pour l'eau. [14]

B . Les tamis moléculaires :

Les adsorbants déjà cités sont amorphes et présentent des pores de dimensions différents. Les tamis moléculaires sont au contraire des produits cristallisés, dont la dimension des pores est rigoureusement définie et homogène dans toute la masse. Du fait de cette homogénéité, le phénomène d'adsorption n'intervient que si les molécules d'adsorbat sont suffisamment petites et de forme convenable pour pénétrer dans les pores, d'où le nom de tamis moléculaires. Leur emploi n'a pu être généralisé qu'avec la production de zéolites artificielles, dont les qualités les plus courantes pour l'adsorption sont les types : 3 A, 4 A, 5 A, 10 A et 13 A. [13]

Les tamis moléculaires obtenus par la plupart des procédés se présentent sous forme de petits cubes. Pour faciliter leur utilisation en phase gazeuse, ils sont mis sous une forme convenable : sphère, cylindre, ou extrudés

II.1.5. Déshydratation par membrane :

La déshydratation par membrane permet de séparer des mélanges gazeux par transfert sélectif, sous l'effet de différences de pression, à travers une couche mince et continue d'un polymère sélectif. Le perméateur est donc alimenté par le mélange gazeux à séparer sous haute pression (plusieurs dizaines de bars). Le retentât est récupéré à une pression égale (aux pertes de charge près) à celle de l'alimentation, le permeat est lui récupéré à une pression très inférieure à celle de l'alimentation, ce transfert basé sur la théorie de la diffusion.

Le tableau II.1 : Caractéristiques générales des tamis moléculaires Ayhan Demirbas, méthane gaz hydrate, (2010).

Type de base	Diamètre minimal des pores	Forme commune	Capacité d'adsorption H_2O %	Molécules Adsorbées	Applications
3A	3	Poudre	23	Molécules avec un diamètre effectif <3 angströms, y compris H_2O et NH_3	Séchage des gaz craqués (séchage d'oléfines) Séchage des liquides organiques
		1/16in	20		
		Bâtonné	20		
		1/8in bâtonné	20		
		8 x 12 granulé	20		
		4 x 8 granulé			

4A	4	Poudre	28,5	Molécules avec un Diamètre effectif <4 Angströms, y Compris éthanol, H ₂ S, C ₂ H ₄ , et C ₃ H ₆	Séchage de l'hydrogène
		1/16in	22		Séchage de gaz
		Bâtonné	22		D'hydrocraquage
		1/8in bâtonné	22		Séchage d'air à basse
		8 x 12 granulé	22		Pression
		4 x 8 granulé 14 x 3 Mesh	22		Séchage de gaz naturel
5A	5			Molécules avec un diamètre effectif <5 angströms, y compris nC ₄ H ₉ OH De C ₃ H ₈ à C ₂₂ H ₄₆	Elimination de H ₂ S, CO ₂ du
					Gaz naturel
					Séchage des liquides
					Organiques
5A	5	Poudre	28	Molécules avec un diamètre effectif <5 angströms, y compris nC ₄ H ₉ OH De C ₃ H ₈ à C ₂₂ H ₄₆	Séparation des n-paraffines des iso paraffines et les hydrocarbures cycliques
		1/16in granulé	21,5		
		1/8in granulé	21,5		

II.1.6. Les hydrates :

Un hydrate est une combinaison physique de l'eau et d'autres petites molécules de gaz, produisant un solide qui a une apparence semblable à la glace, mais de structure différente de celle-ci.

II.1.6.1. Structures des hydrates :

Il y a deux structures cristallines pour les hydrates :

1. Les petites molécules des gaz (CH_4 , C_2H_6 et H_2S) forment avec l'eau, un corps centré de structure cubique qui s'appelle (structure I).
2. Les grandes molécules (C_3H_8 et $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) forment la (structure II) avec 17 molécules d'eau pour une molécule de gaz.[15]

II.1.6.2. Types des hydrates :

1. Les hydrates faisant intervenir des molécules de petites tailles :

- Le méthane lié avec 6 à 7 molécules d'eau (CH_4 , 7 H_2O).
- L'éthane lié à 7 molécules d'eau (C_2H_6 , 7 H_2O).
- Le dioxyde de carbone lié avec 6 à 7 molécules d'eau (CO_2 , 7 H_2O).

2. Les hydrates faisant intervenir des molécules de grandes tailles liées avec 1 molécule d'eau :

- (C_3H_8 , 17 H_2O).
- (C_4H_{10} , 17 H_2O).[15]

II.2.LA DESACIDIFICATION :

II.2.1. Introduction :

Le but de la désacidification d'un gaz brut est d'extraire tout ou partie des gaz acides (CO_2 et /ou H_2S) qu'il contient pour satisfaire des spécifications, qu'elles soient d'ordre commercial ou de procédé.

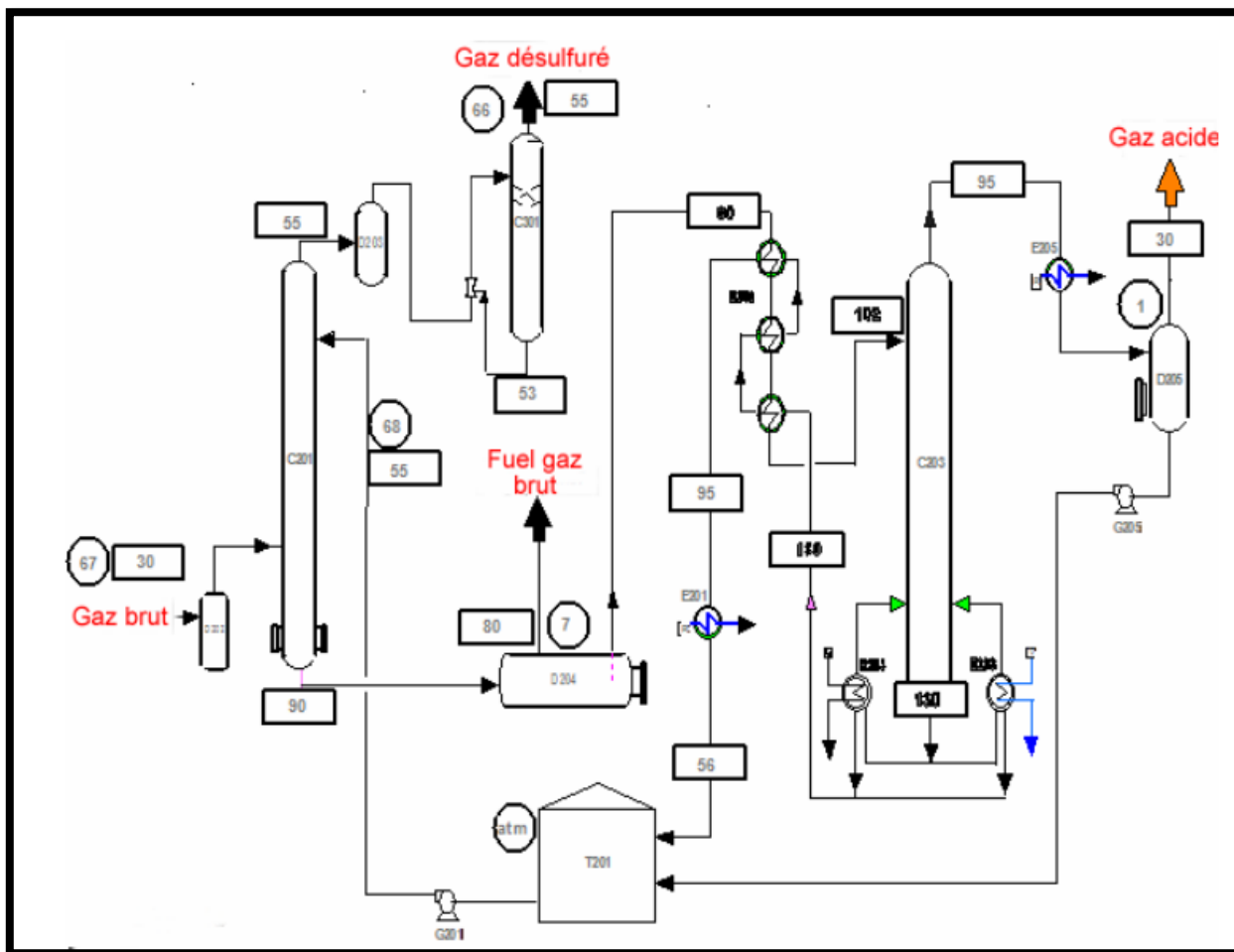


Figure II.3 : Schéma d'une unité de désacidification classique Manuelle de Formation : EXP-PR-PR140-FR

II.2.2. Les tapes de procédé :

Le procédé selon l'invention vise à résoudre ces difficultés. Selon ce procédé :

1. On contacte ledit gaz avec une phase liquide recyclée renfermant à la fois de l'eau et un solvant, ledit solvant étant un composé organique non-hydrocarbure, normalement liquide, autre que l'eau, ledit composé étant au moins partiellement miscible à l'eau et distillable à une température inférieure à celle de distillation de l'eau, de manière à obtenir une phase liquide aqueuse appauvrie en solvant, par comparaison avec ladite phase liquide recyclée, et une phase gazeuse chargée de solvant.[17]
2. On refroidit la phase gazeuse provenant de l'étape (1), de manière à la condenser partiellement, le condensât obtenu comprenant une phase aqueuse et une phase d'hydrocarbure, et on sépare le condensât du gaz non condensé.[17]
3. On rectifie le gaz non-condensé en le faisant circuler dans une direction, ascendante et en le refroidissant pour le condenser partiellement, en faisant s'écouler le liquide condensé résultant dans une direction descendante en contact à contre-courant avec le gaz ascendant et en recueillant après ledit contact une phase gazeuse non-condensée et un mélange dudit liquide condensé avec le condensât de l'étape (2), ledit mélange w comprenant une phase liquide aqueuse et une phase liquide d'hydrocarbure.[17]
4. On sépare par décantation la phase liquide aqueuse de la phase liquide d'hydrocarbure, obtenues à l'étape (3), on soutire la phase d'hydrocarbure et on recycle la phase aqueuse à l'étape (1).[17]
5. On contacte la phase gazeuse non-condensée, provenant de l'étape (3), avec une phase solvant régénérée provenant de l'étape (6), de manière à dissoudre dans ladite phase solvant au moins une partie du gaz acide présent dans ladite phase gazeuse non-condensée, et on recueille une phase gazeuse désacidifiée et une phase solvant chargée en gaz acide.
6. On libère par détente et/ou chauffage au moins une partie du gaz acide de la phase solvant recueillie à l'étape (5) et on renvoie la phase solvant régénérée résultante à l'étape (5). Par composé "normalement liquide" on entend "liquide dans les conditions normales de température et de pression".

II.2.3. Les conditions opératoires de procédé :

1. la température de la première et seconde étape sont réalisées entre [20°C et 80°C] et à une pression comprise entre [3 MPa absolu et 10 MPa absolu]. [18]
2. la troisième étape le solvant chargé en gaz acide obtenu à la première étape est détendu à une pression entre [0.1 MPa absolu et 1 MPa absolu].
3. la quatrième est réalisée entre la température [30°C et 130°C]. à une pression entre [0.1 MPa et 1 MPa].

II.2.4. Le Fonctionnement de la désacidification :

II.2.4.1. Les impuretés à éliminer :

On distingue habituellement les quatre cas principaux suivants :

1. élimination du CO_2 .
2. élimination de l' H_2S .
3. élimination de $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$.
4. élimination sélective de l' H_2S (désulfuration sélective).

- Il existe différents procédés de désacidification en fonction de la présence de différentes impuretés par exemple :

- COS et CS_2 , donnent avec la MEA des composés non régénérables entraînant des pertes de solvant, ce qui rend préférable dans ce cas le choix d'une amine secondaire comme la DEA. COS et CS_2 , sont plus facilement éliminés par des solvants physiques (Sulfinol, Selexol).

- Seuls quelques procédés sont économiquement sélectifs envers H_2S au détriment du CO_2 . Pour des pressions partielles faibles ou moyennes, l'utilisation d'une amine comme la MDEA est le meilleur choix. Pour des pressions plus élevées, le choix pourra se porter vers des solvants physiques comme le Selexol.

- Certains procédés deviennent moins économiquement intéressants (investissements, consommation d'énergie) pour des débits importants de gaz à traiter, comme les tamis moléculaires.

-Certains procédés deviennent moins économiquement intéressants (investissements, consommation d'énergie) pour des débits importants de gaz à traiter, comme les tamis moléculaires.

II.2.4.2. L'absorption et la régénération :

Introduction :

Il existe un grand nombre de procédés disponibles industriellement, chacun ayant un domaine d'application spécifique. Certains procédés deviennent moins économiquement intéressants (investissements, consommation d'énergie) pour des débits importants de gaz à traiter, comme ceux utilisant les tamis moléculaires.

II.2.4.3. Désacidification à l'amine (Absorption chimique) :

La désacidification à l'amine (DEA, MEA MDEA) est la plus utilisée dans le groupe Total. Les amines les plus utilisées sont :

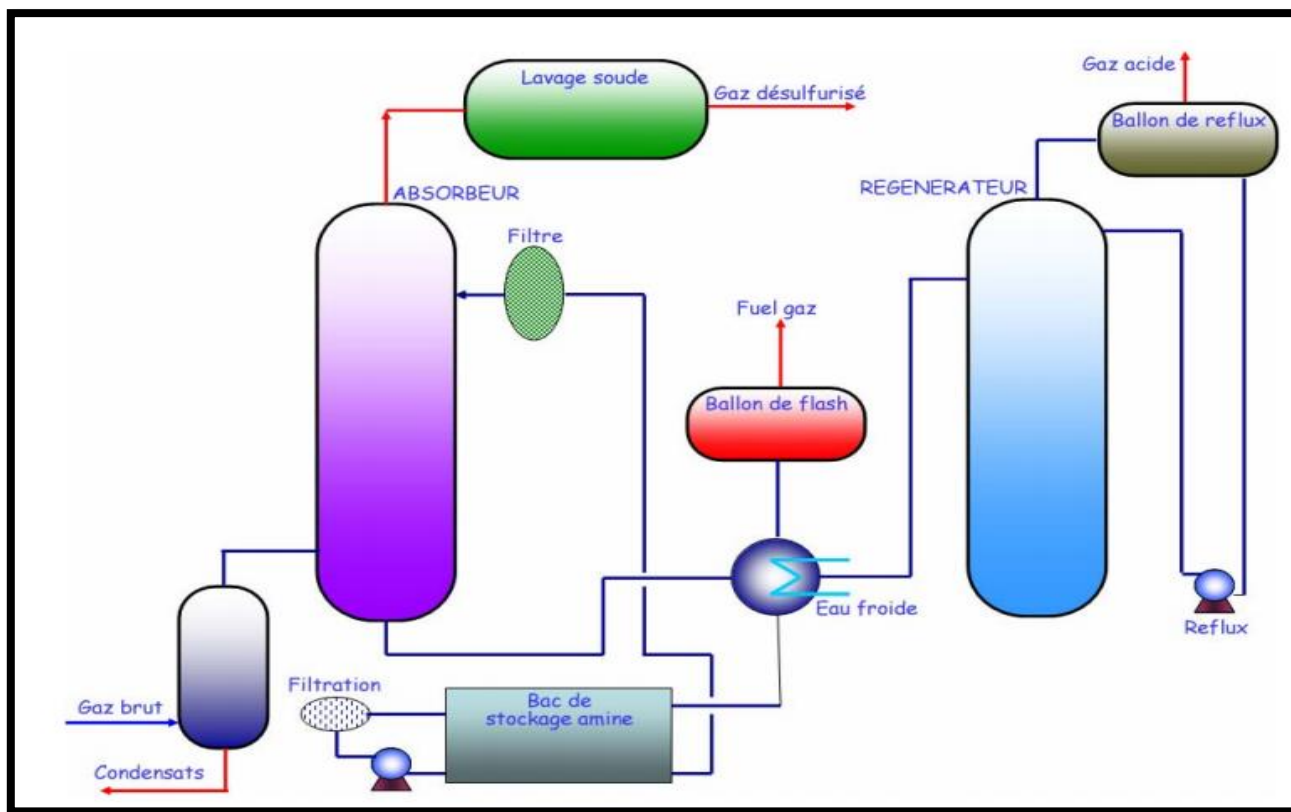
- 1.MDEA (Mono éthanol amine).
- 2.DEA (Diéthanolamine).
- 3.TEA / MDEA (Méthyl diéthanolamine).
- 4.DIPA (Diso propanol amine).
- 5.DGA (Di-glycol-amine).

Le process de désacidification du gaz brut dépend des principes suivants :

- 1.À une basse température et une haute pression, l'amine réagit avec l' H_2S et le CO_2 et absorbera facilement ces gaz.
- 2.À une haute température et une basse pression, H_2S et le CO_2 seront facilement séparés de l'amine.[16]

L'unité de traitement à l'amine peut être divisée en deux parties :

- 1.partie absorption.



**Figure II.4 : Schéma de principe de la désacidification à l'amine Support de Formation :
EXP-PR-PR140-FR [16]**

II.2.4.3.1. L'absorption :

Pour enlever le gaz acide du gaz brut, celui-ci doit être au contact avec une solution d'amine. Une solution d'amine est une solution alcaline qui attire et absorbe les gaz acides comme l' H_2S et le CO_2 .

Il y a une réaction chimique entre la solution d'amine (base faible) et le gaz acide (acide faible). Ceci est appelé <procédé d'absorption>.

Ce procédé prend place dans une colonne appelée « contacteur » (ou absorbeur). Le gaz brut entre en contact avec la solution d'amine le gaz acide est absorbé mais les hydrocarbonés restent dans le gaz. Quand le gaz désulfuré sort en tête de colonne il contient moins de 16 ppm

(partie par million) H_2S et moins de 50 ppm de CO_2 . Mais ces concentrations dépendent surtout du type d'amine utilisé.

L'amine qui sort en fond de colonne a absorbé du gaz acide (H_2S et CO_2) elle est appelée « amine riche ». L'amine riche doit être régénérée pour pouvoir de nouveau être utilisée.[16]

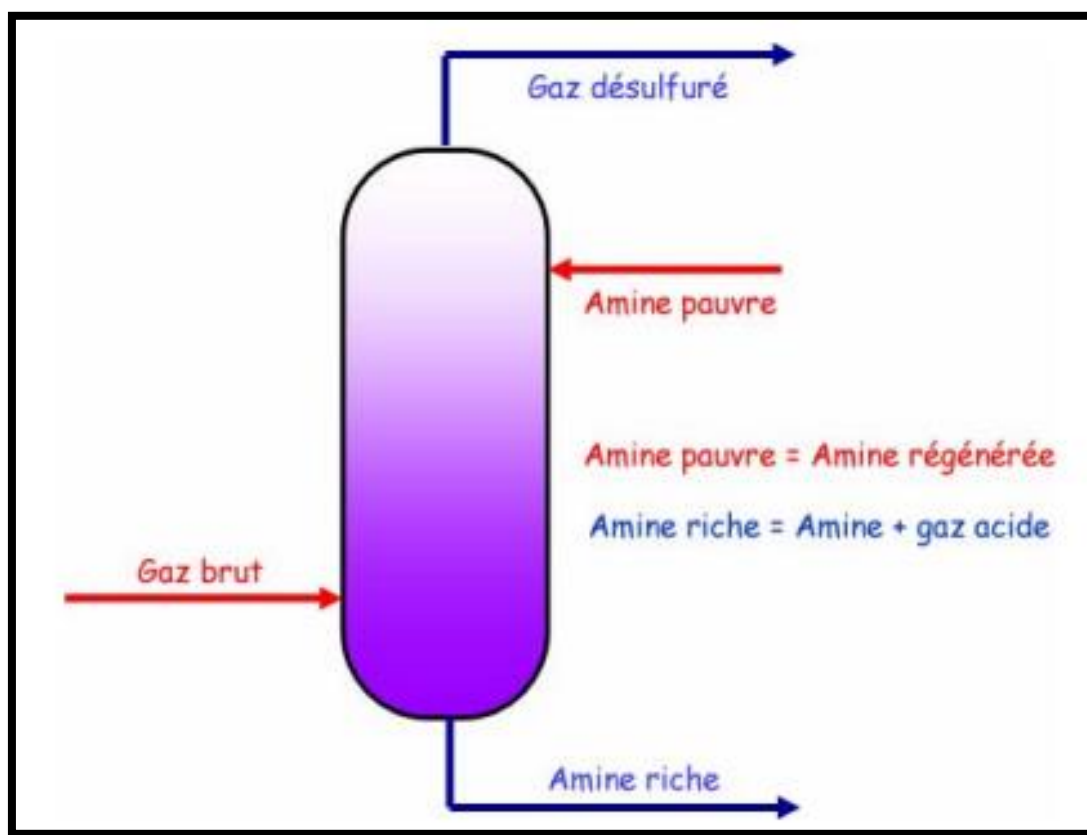


Figure II.5 : Colonne d'absorption « contacteur ».

Support de Formation : EXP-PR-PR140-FR [16]

II.2.4.3.2. Désacidification avec système à membrane (permutation) :

Utilisé surtout pour l'extraction de CO_2 seul de gaz bruts peu chargés en H_2S .

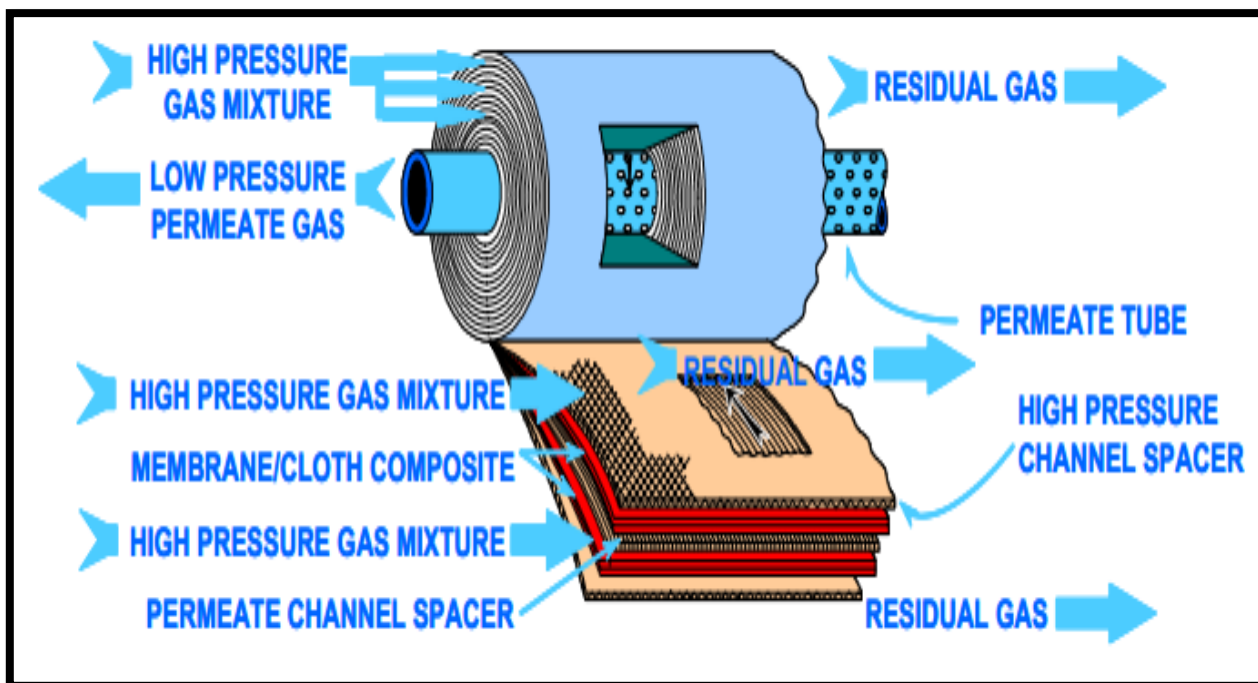


Figure II.6 : Système à membrane

Support de Formation : EXP-PR-PR140-FR [16]

II.2.4.3.3. La désacidification au carbonate de potassium chaud :

Une autre méthode d'absorption qui est utilisée pour enlever le gaz acide est la méthode avec du carbonate de potassium chaud.

Le processus au carbonate de potassium chaud ne retire pas tout le gaz acide il doit être associé à une unité à l'amine.

II.3. LA DECARBONATATION

II.3.1. Introduction :

La décarbonatation est un procédé qui vise à réduire la teneur en dioxyde de carbone. Appelle aussi « gaz carbonique ». Est un gaz incolore, inerte et toxique

II.3.2. But de l'élimination du CO₂ du gaz naturel :

Un excès de CO₂ se traduit donc par une diminution du pouvoir calorifique du gaz et, pour une même énergie transportée, un supplément de 1 % de CO₂ coûte 2 % en plus de gaz carburant. En milieu humide, la présence de CO₂ provoque une corrosion lente des canalisations. Pour un gaz à 3 % de CO₂, la diminution moyenne théorique d'épaisseur d'une canalisation est de l'ordre de 3 μ par an Dans les unités de production du GNL, le CO₂ est éliminé (décarbonatation) avant liquéfaction pour prévenir le bouchage et la corrosion des équipements des procédés.[19]

II.3.3. Procédés de décarbonatation du gaz naturel :

Le procédé de décarbonatation du GN suit trois étapes essentielles ce sont :

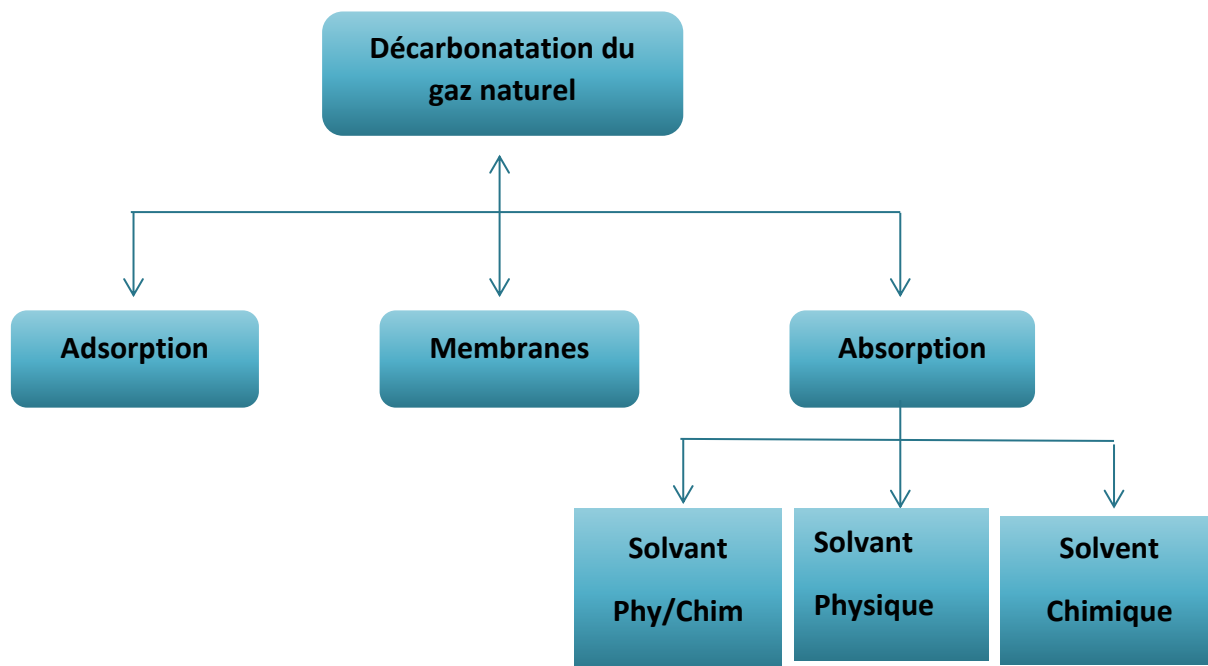


Figure II.7 : organigramme représente les différentes étapes de décarbonatation du gaz naturel « COPIGNEAUX. Distillation, Absorption colonnes garnies, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, traité génie des procédés. »

II.3.3.1. Décarbonatation du gaz naturel par absorption :**II.3.3.1.1. Absorption par solvants physiques :**

Ces procédés présentent l'avantage de ne nécessiter que peu ou pas de chaleur pour résorber les gaz acides. La présence dans le gaz d'hydrocarbures lourds absorbés par le solvant puis résorbés avec les gaz acides.[20]

L'utilisation d'un procédé est basé sur un solvant physique est favorisée par les conditions suivants :

- 1.Faible concentration d'hydrocarbures lourds dans la charge.
- 2.Forte teneur en gaz acides dans la charge.
- 3.Sélectivité H₂S/CO₂ recherché.

Les solvants physiques :

Le méthanol et le Carbonate de propylène sont les plus anciens solvants commercialisés.[21]

Critères de sélection d'un solvant physique :

- 1.Capacité élevée d'absorption du CO₂.
- 2.Faible pression de vapeur.
- 3.Faible capacité d'absorption des hydrocarbures.
- 4.Non corrosif.
- 5.Faible viscosité.
- 6.Non réactif avec les composants du gaz.
- 7.Coût raisonnable.

II.3.3.1.2. Absorption par solvants chimiques :

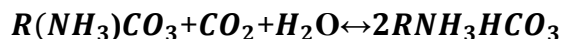
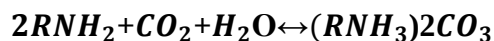
Cette opération nécessite un transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide. La désorption de ce composé s'effectue quand le transfert se fait de la phase liquide à la phase

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.

Les solvants chimiques :

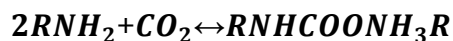
Lavage aux solutions aminées :

Les amines réagissent également avec le dioxyde de carbone, selon deux types de réactions : le dioxyde de carbone doit former avec l'eau de l'acide carbonique (réaction lentes) avant de réagir avec l'amine.



Formation de carbonate :

La réaction qui prédomine dans le cas de la mono éthanol amine est relativement rapide et pour cette raison, la MEA ne permet pas d'éliminer sélectivement l'hydrogène sulfuré.



II.3.3.2. Décarbonatation du gaz naturel par membrane :

Ces unités ne sont utilisées que pour de petites capacités et la séparation par permet de réaliser simultanément la décarbonatation et la déshydratation du gaz naturel.

Deux principaux systèmes de réduire le taux de CO₂ à partir de membranes peuvent être considérés :

- L'absorption chimique via des contacteurs membranaires,
- La permutation de gaz.

Dans un procédé de séparation via des contacteurs membranaires, les membranes ne sont pas elles-mêmes responsables du captage de CO₂. C'est le solvant d'absorption, dont elles favorisent la mise en contact avec le CO₂, qui assure la séparation.

Pour que la séparation soit efficace, la membrane doit être très perméable vis-à-vis de dioxyde de carbone, qui passe à travers la membrane sous l'effet de la pression et très peu perméable vis-à-vis du méthane.

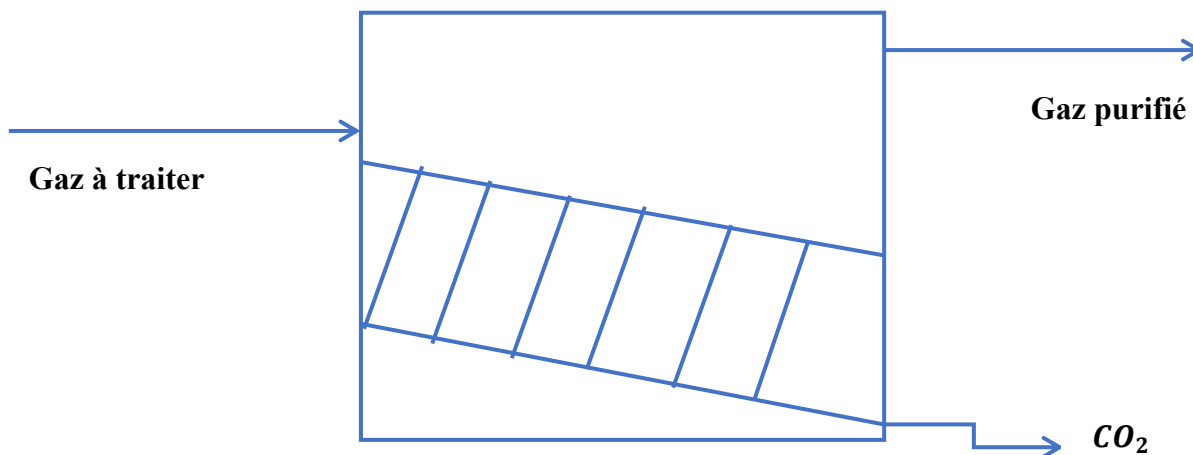


Figure II.8 : Séparation par membrane.

**A. ROJET. Le gaz naturel production traitement et transport. Edition TECHNIP
« PARIS » -1997, page 253-299**

II.3.3.3. Le procédé d'adsorption :

Les procédés d'adsorption consistent à faire entrer en contact le gaz à traiter avec le solide par élévation de la pression et/ou diminution de la température. La régénération du solide peut être effectuée par augmentation de la température (Température Swing Adsorption, TSA), par diminution de la pression (Pressure Swing Adsorption, PSA) ou par passage d'une vapeur ne contenant pas les gaz adsorbés (Wash). Dans le procédé PTSA (Pressure and Temperature Adsorption) l'adsorption s'effectue sous pression et la désorption par baisse de pression et/ou augmentation de température. [22]

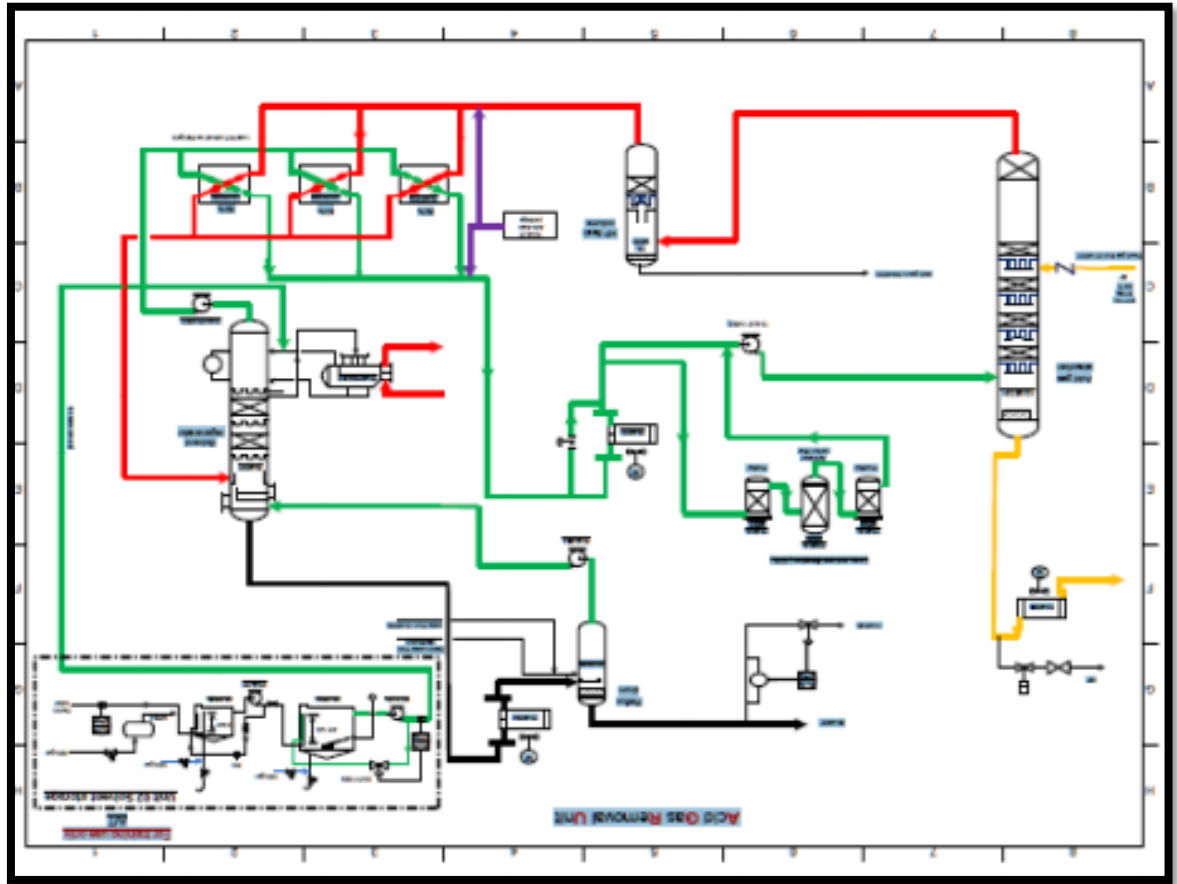


Figure II.9 : Schéma de l'unité décarbonatation méga train de GNL de Skikda

II.3.4. Les problèmes rencontrés dans la section décarbonatation :

Ces constatations peuvent provoquer des problèmes considérables dans la section de décarbonatation [23] tel que :

1. La corrosion ;
2. Le moussage ;
3. La dégradation de la MEA.

II.3.4.1 La corrosion :

Est un problème très grave dans les unités de décarbonatation. Ce problème peut entraîner des arrêts non programmés, un manque de production, une réduction de durée de vie des équipements.

Différents facteurs peuvent contribuer à la corrosion dans les unités de décarbonatation aux amines : [24]

1. La nature des contaminants
2. La charge de la solution
3. Les matières solides entraînées avec le GN
4. Les pressions et les températures qui règnent dans les différentes parties du système
5. La vitesse de passage de la solution dans les équipements et les tuyauteries.

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

II.3.4.2. Le moussage :

Le moussage est toujours accompagné d'une augmentation de la chute de pression dans la colonne. Un indicateur enregistreur de pression différentielle est très utile pour le contrôle des problèmes est capable de réduire la capacité de l'unité, d'augmenter les pertes de MEA, d'empêcher une régénération adéquate et d'affecter l'efficacité du traitement de gaz. Ceci affecté l'efficacité de l'élimination de gaz acide. En outre le moussage diminue l'efficacité de transfert de masse sur les plateaux en raison d'un mauvais contact Gaz-Liquide. [25]

Les facteurs qui peuvent provoquer le moussage sont :

1. Produits de dégradation de l'amine (tel que COS)
2. Une température élevée de la solution de MEA
3. Hydrocarbures dissous
4. Agents anticorrosifs ajoutés sur place.

II.4. DEMERCURISATION DU GAZ NATURAL :

C'est un procédé en utilisant un charbon actif imprégné de soufre afin d'éliminer le mercure jusqu'à une teneur de 0.001 g/Nm^3 . Lors du réchauffage, le mercure à un comportement particulier en matière de corrosion. Il devient très agressif pour l'aluminium.

II.4.1. Le charbon active :

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée ($700\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$) et une porosité également très élevée. Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC) donne la définition suivante pour le charbon actif : « c'est un produit carbone noire insoluble, sans odeur ni saveur, dote d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ».

II.4.1.1. Types de charbon actif :

a- Charbon actif en poudre (CAP) :

Ce type de charbon actif est surtout destiné aux traitements des composés en phase gazeuse. Les traitements en phase aqueuse s'opèrent en incorporant continuellement le CAP et des agent flocculants au liquide à traiter puis les maintenir en contact sous une bonne agitation pendant 15 à 60 minutes. La dose à employer est variable et doit être déterminée par des essais en laboratoire.

b- Charbon actif en grain (CAG) :

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de $0,5\text{ -}10 \text{ mm}$. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique.

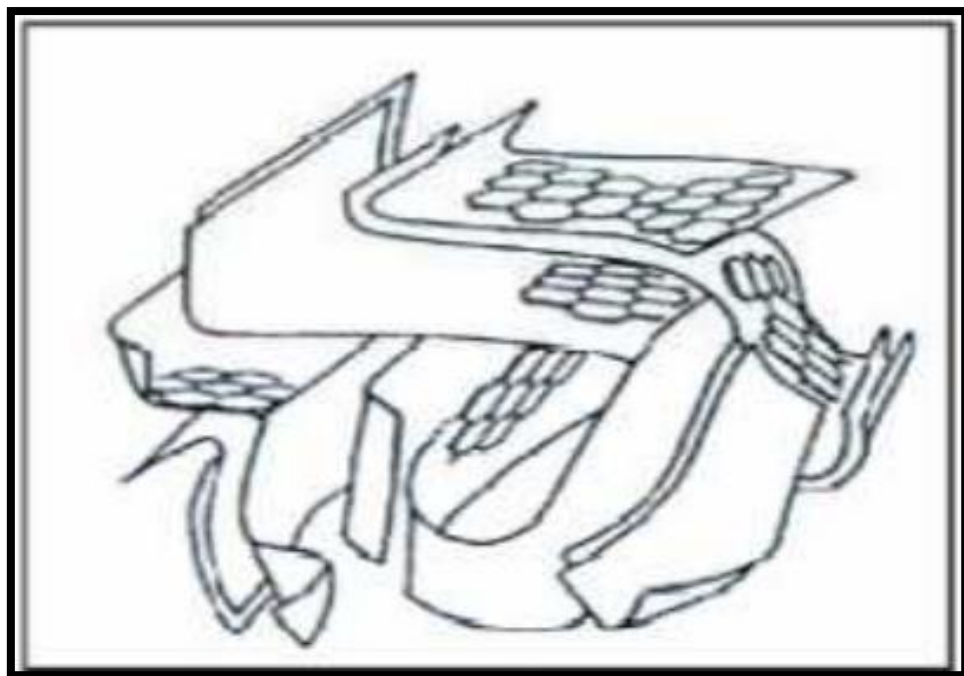


Figure II.10 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif

II.5. LE DEGAZOLINAGE :

II.5.1. Le dégazolinage :

Cette opération permet de récupérer l'hydrocarbure lourd présent dans le gaz naturel, la technique de dégazolinage fait appel au phénomène de condensation rétrogradé des gaz composé d'hydrocarbures. Lors de l'extraction du gaz naturel, la détente, à la tête de puits par exemple, génère du froid et provoque ainsi la condensation des hydrocarbures C5 à C8, qui étaient gazeux aux conditions du réservoir. Les liquides récupérés, appelés « condensats » de gaz naturel correspondent à un pétrole extrêmement léger, de très haute valeur (donnant de l'essence et du naphta). Tout le reste (hydrocarbures C1 à C4, CO₂, H₂S et He) est gazeux à température ambiante et acheminé par gazoduc vers une usine de traitement du gaz. Il faut donc deux réseaux de collectes, un pour le gaz et un pour les condensats.

II.5.2. Différent types :

L'extraction des C_5^+ s'effectue principalement en refroidissant le gaz. Cette réfrigération permet de condenser les hydrocarbures les plus lourds avec un taux de récupération qui dépend essentiellement de la chute de température atteinte. On utilise comme procédés d'extraction des condensats :

1. la réfrigération par détente isenthalpique (détente vanne).
2. la réfrigération par détente poly tropique (turbine d'expansion).
3. la réfrigération par machine frigorifique (réfrigération par cycle mécanique extérieur).

L'objectif de l'extraction des condensats consiste à condenser les hydrocarbures les plus lourds, ce qui revient à modifier l'enveloppe de phase qui s'écroule vers la gauche du diagramme avec une récupération de liquide hydrocarbure qui dépend essentiellement du niveau de température atteint.

II.5.2.1. Réfrigération par détente isenthalpique (Vanne de Détente) :

Appelée aussi "Cold frac", la détente d'un gaz haute pression au travers d'une vanne permet de refroidir le gaz par effet Joule-Thomson (environ $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ par bar). Ce procédé simple impose d'effectuer une injection de DEG ou MEG en amont de la vanne, si une étape de déshydratation n'a pas été prévue en amont, afin d'éviter de former des hydrates. Pour information, le MeOH est souvent évité car il y a beaucoup de perte dans le gaz. Les condensats (essentiellement des C_5^+) sont récupérés avec un taux faible dans un séparateur froid LTS (low température séparateurs). Au besoin, le gaz peut alors être décomprimé. (Tout dépendra de la pression de départ et de celle d'export).

Le gaz sortant de séparation primaire est :

1. pré refroidi à travers un échangeur Gaz de Séparation (riche) / Gaz Pauvre, (Gaz to Gaz Ex changer).
2. refroidi par détente isenthalpique dans la(s) vanne(s) JT où une partie des HC sont condensés, puis récupérés sous forme liquide dans le Séparateur Froid, leur Tension de Vapeur peut être ensuite stabilisée dans une colonne de stabilisation

3. le Gaz Pauvre froid sortant du Séparateur Froid, est réchauffé en passant dans l'échangeur Gaz de Séparation(riche) / Gaz Pauvre dans lequel il récupère les calories du Gaz Riche.

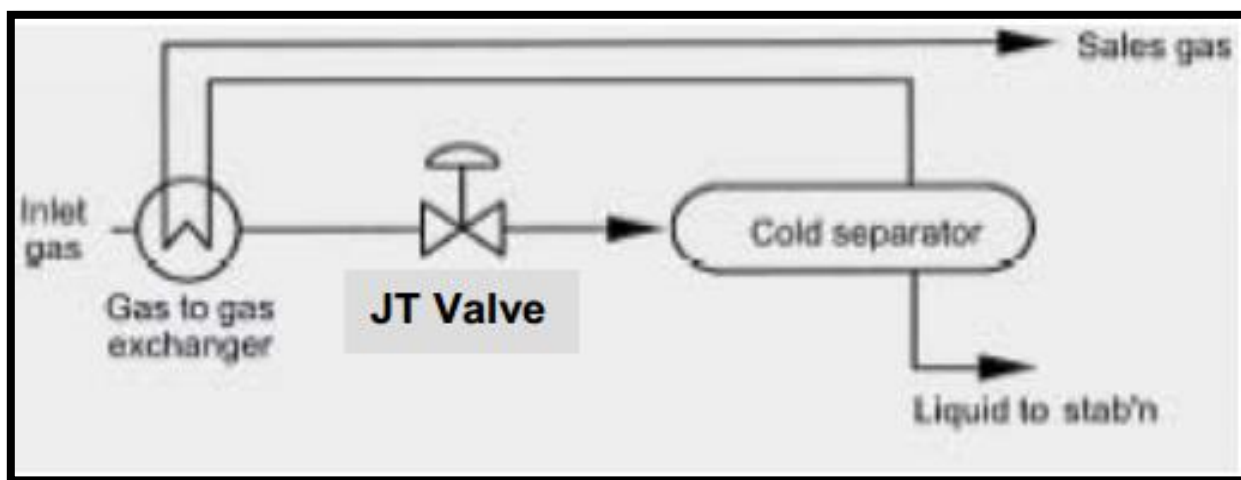


Figure II.11: Principe d'extraction des Condensats du GN par détente isenthalpique à travers une Vanne Joule Thomson

II.5.2.2. Réfrigération par détente polytropique (Turbine d'Expansion) :

Ce procédé est basé sur l'utilisation d'une turbine de détente (expandeur) à travers laquelle le gaz se détend et se refroidit.

Le travail fourni par l'énergie du gaz est récupéré sur l'arbre de la turbine qui est couplé à un compresseur. Par comparaison à la vanne JT, détendre dans une turbine permet de faire chuter « plus rapidement la température » (un petit 1°/bar de chute de pression : environ le double). Puisque on bénéficie de l'effet Joule Thomson + le fait que le gaz travaille (fait tourner la turbine) ce qui lui fait perdre de l'énergie.

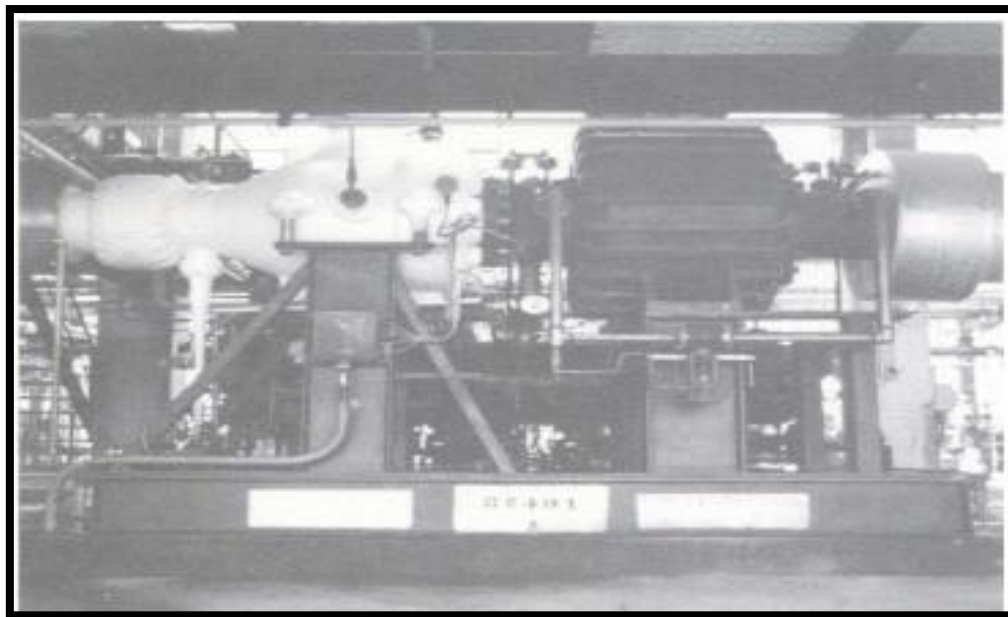


Figure II.12 : Turbo-expander de l'Usine De Lacq (France) EXP-PR-PR170

L'utilisation d'une turbine d'expansion impose de déshydrater le gaz en amont (tamis moléculaires ou absorption au TEG).

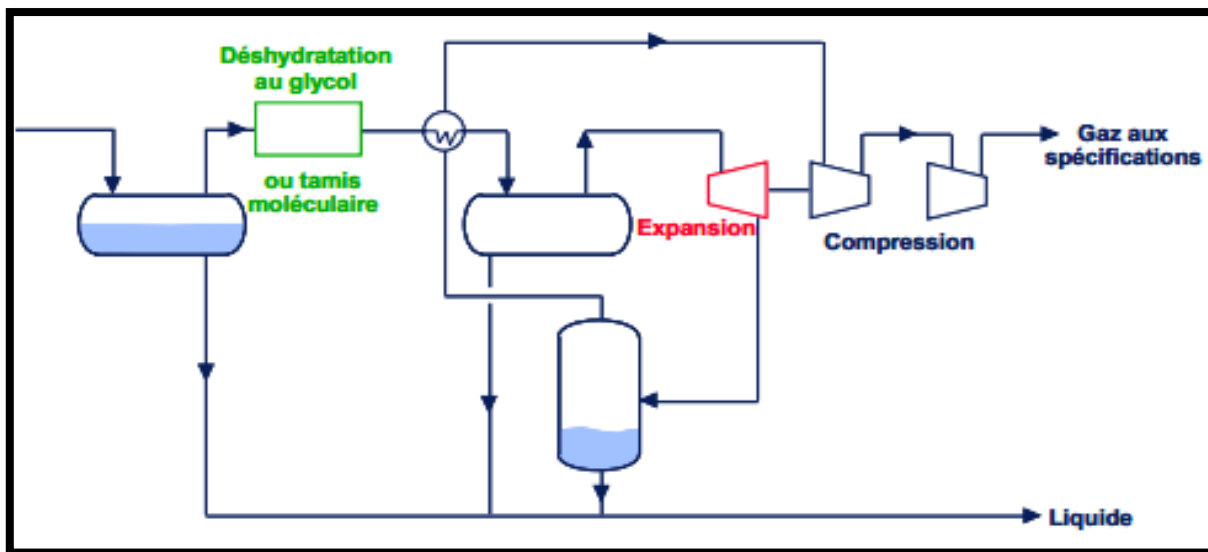


Figure II.13 : Schéma de principe d'une détente poly tropique (turbine d'expansion)

II.5.2.3 Réfrigérations par machine frigorifique :

C'est le type de traitement le plus classique si on veut obtenir une bonne récupération. L'équipement nécessaire est bien connu et il est possible de travailler dans une large fourchette de pressions et de températures.

II.5.3. Avantages et inconvénients des différents procédé :

II.5.3.1. Procédé avec vanne Joule-Thomson :

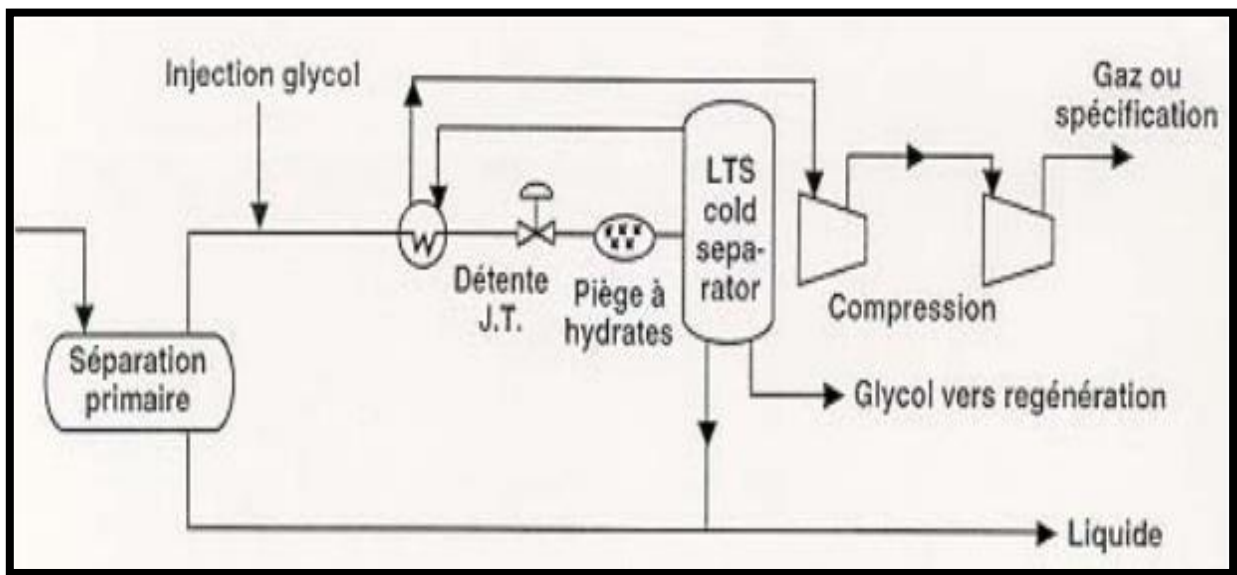


Figure II.14 : Schéma de principe avec vanne Joule – Thomson

II.5.3.1.1. Avantages :

1. procédé simple (pas de machine tournante).
2. insensible aux variations de débits de gaz à traiter.
3. investissement faible.
4. permet de déshydrater le gaz simultanément.

II.5.3.1.2. Inconvénients :

1. faible taux de récupération de liquide (limitée essentiellement aux C5⁺).
2. sensible aux variations de pression du gaz à traiter (le taux de récupération en dépend).
3. nécessite une pression élevée en amont.

4. nécessite une injection d'inhibiteur pour éviter la formation d'hydrates.

5. la pression du gaz est considérablement abaissée. [26]

II.5.3.1.3. Utilisation :

En cas de commercialisation, le coût d'une installation de recompressions (généralement nécessaire car la pression de gisement n'est pas assez forte) lui fera préférer d'autres solutions.

Consommation interne : réalisation du point de rosée H.C. pour les turbines à gaz. Utilisation en parallèle aux turbo-éxpandeurs (pour démarrage et secours « mieux que rien »). [26]

II.5.3.2. Détente isentropique :

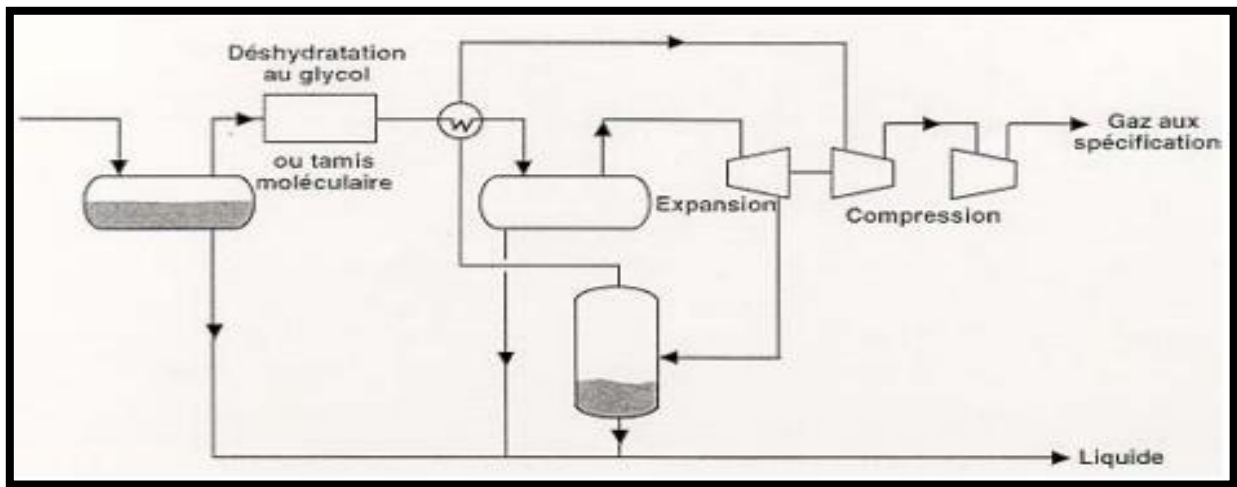


Figure II.15 : Schéma de principe procédé détente isentropique

II.5.3.2.1. Avantages :

1. procédé adapté à la récupération d'éthane.
2. le rendement d'une détente isentropique est très bonne.
3. procédé bien adapté pour la récupération additionnelle d'éthane d'un gaz déjà traité par cycle mécanique extérieur.

II.5.3.2.2. Inconvénients :

1. utilisation d'une turbine d'expansion impose de déshydrater parfaitement le gaz en amont par unité au glycol ou tamis moléculaire.
2. procédé hautement dépendant de la pression du gaz à traiter :

-il faut une pression amont suffisamment élevée.

-la machine est très sensible aux variations de la pression amont (problème en cas de déplétion etc...).

3. nécessité d'avoir un appoint de frigories par cycle mécanique extérieur pour des taux de récupération d'éthane élevés.

4. sensibilité aux variations de masse molaire du gaz à traiter.

5. présence de machines tournantes (plus complexe à opérer, à maintenir) Coût élevé. [26]

II.5.3.2.3. Utilisation :

Recherche de très bas points de rosée hydrocarbure et/ou récupération d'éthane

II.5.3.3. Réfrigération par machine frigorifique :

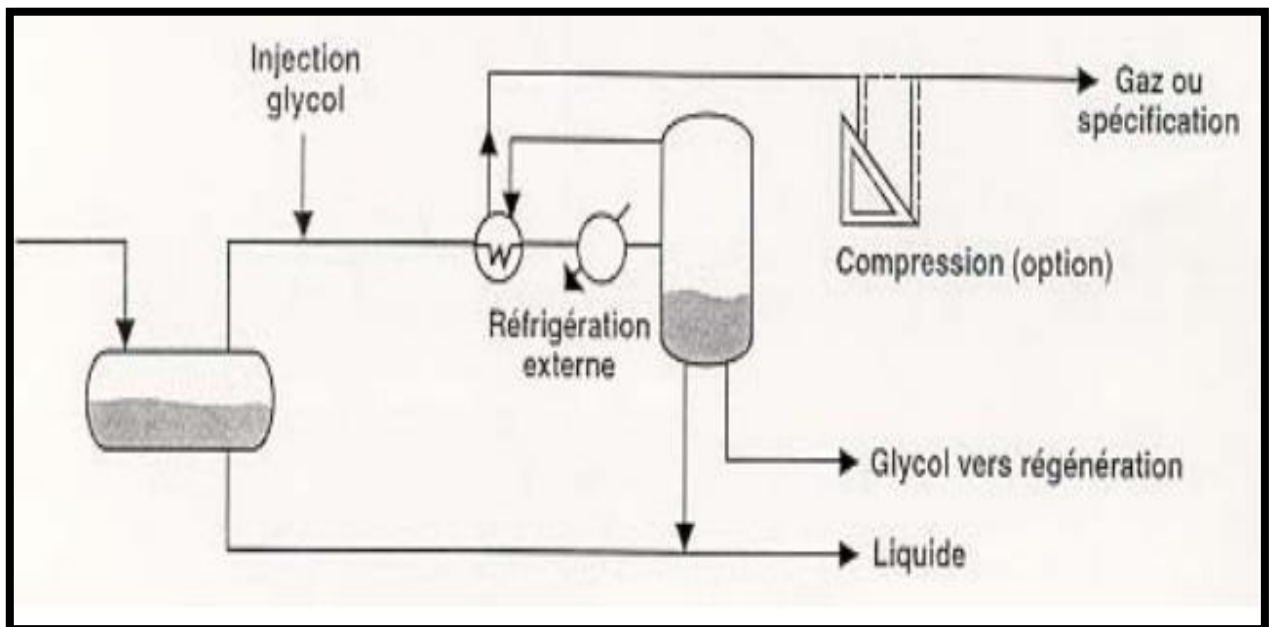


Figure II.16 : Schéma de principe procédé de réfrigération par machine frigorifique

II.5.3.3.1. Avantages :

1. procédé permettant la récupération de LPG avec un bon taux de récupération.

2. procédé indépendant du gaz à traiter (conserve la pression du gaz).

3. utilise des fluides frigorigènes purs dont on connaît parfaitement le comportement thermodynamique.

4. procédé pouvant s'adapter en aval ou en amont de tout autre système de réfrigération sans en perturber le fonctionnement.

5. procédé pouvant assurer à la fois le dégazolinage et la déshydratation du gaz.

II.5.3.3.2. Inconvénients :

1. procédé peu adapté à la récupération d'éthane dans le cas de fluides frigorigènes purs.

2. limite pratique de réfrigération autour de -40°C .

3. procédé onéreux par la complexité des équipements.

4. procédé peu adapté au dégazolinage ou extraction des LPG sur des gaz haute pression (> 80 b).

II.6. Évaluation de traitement :

II.6.1 Le pouvoir calorifique :

C'est la quantité de chaleur en joules dégagée lors de la combustion d'un mètre cube, d'une mole gaz généralement à 15°C et sous pression atmosphérique l'unité : « J/m^3 », « J/mol ».

Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur produite par sa combustion, à pression constante et dans les conditions dites "normales" de température et de pression (c'est à dire à 0°C et sous une pression de 1 013 mbar). Le pouvoir calorifique du gaz naturel s'exprime en kWh par mètre cube.

On distingue donc deux pouvoirs calorifiques :

-le pouvoir calorifique inférieur (PCI) qui suppose que les produits de combustion contiennent l'eau de combustion à l'état de vapeur. La chaleur contenue dans cette eau n'est pas récupérée.

-le pouvoir calorifique supérieur (PCS) qui suppose que l'eau de combustion est entièrement condensée. La chaleur contenue dans cette eau est récupérée.

Pour un même combustible, le PCS est toujours supérieur au PCI.

Le tableau II.2 : différente valeur de pouvoir calorifique

	<i>PCI</i>	<i>PCS</i>
<i>GAZ Naturel</i>	De 8 à 11.5 KWh/m ³	De 9 à 13 KWh/m ³
<i>Butane, Propane</i>	=13.5 KWh/Kg	=15 KWh/Kg
<i>FOL</i>	=11 KWh/Kg	=12KWh/kg
<i>Charbon</i>	=8 KWh/Kg	=8.5 kWh/Kg

Le tableau II.3 : Pouvoirs calorifiques, masse volumique et densité des combustibles gazeux* (Température de référence : 0°C)

Nature du gaz	Pouvoir calorifique						Masse volumiqu e normale	Densité / air	Pouvoir calorifique par unité de masse						Rapport PCI/PCS
	Supérieur			Inférieur					Supérieur			Inférieur			
	kW h/ m³(n)	MJ / m³(n)	th/ m³(n)	kW h/ m³(n)	MJ / m³(n)	th/ m³(n)	Kg / m³(n)	-	kW h/ k g	M J / k g	T h / k g	kW h/ k g	M J / k g	T h / k g	—
Lacq ¹	11 ,3	40, 6	9, 7	10, 2	36, 6	8, 7	0, 74	0,57	15, 3	55, 1	13 ,2	13 ,8	49 ,6	11, 9	0, 90
Algér ie (Fos) ¹	11 ,8	42, 3	10, 1	10, 6	38, 1	9, 1	0, 78	0,60	15, 0	54, 2	12 ,9	13 ,6	48 ,8	11, 7	0, 90
Algéri e (Montoi r) ¹	12 ,2	44, 0	10, 5	11, 0	39, 7	9, 5	0, 81	0,63	15, 0	54, 1	12 ,9	13 ,6	48 ,9	11, 7	0, 90
Mer du Nor d ¹	11 ,4	41, 1	9, 8	10, 3	37, 1	8, 9	0, 82	0,63	14, 00	50, 3	12 ,0	12 ,6	45 ,4	10, 9	0, 90
Russie ¹	11 ,1	39, 9	9, 5	10, 00	35, 8	8, 6	0, 75	0,58	14, 8	53, 2	12 ,7	13 ,3	47 ,8	11, 4	0, 90
Groningu e ²	10 ,3	37, 0	8, 8	9,3	33, 3	8, 0	0, 83	0,64	12, 4	44, 6	10 ,7	11 ,2	40 ,2	9,6	0, 90

Propane commercial	27,5	99,0	23,6	25,4	91,4	21,8	1,98	1,53	13,9	50,00	11,9	12,8	46,1	11,00	0,92
Butane commercial	35,6	128,4	30,6	32,9	118,7	28,3	2,60	2,00	13,7	49,4	11,8	12,7	45,7	10,9	0,92
Air propane 7,5 kWh/m³	7,5	27,0	6,4	6,9	24,9	5,9	1,47	1,14	Grandeurs non utilisées dans la pratique pour les mélanges air-GNL						0,92

II.6.2 Spécification du gaz naturel :

Le tableau II.4 : Spécification du GN

Caractéristique	Methode d'analyse	Limites
Teneur eu eau	NF M41004	Non décelable à l'essai au bromure de sodium
Teneur en soufre (en ppm)	ASTM D 2784	15 maximum
Tension vapeur relative (en bras à 50 °c	ASTM D 1257	11.5 à 19.3
Evaporation (% volume)	ASTM D 1837	Point d'ébullition inférieur ou égal à 15°C par la méthode dite point 95%
Densité à 15 °c	ASTM D 1257	0.502 minimum
Corrosion lame de cuivre (1 heure à 37.8 °c)	ASTM D 130	1B maximum
Odeur		Caractéristique

Analyse	Valeur Moy	Valeur Max
Densité à 15°C	0.5071	0.5084
Tension de vapeur 100 °F	17.56	17.94
Evaporat A 95%	-20	-30
C2 % vol	0.84	1.6
Eau BR/COB	Nulle	Nulle

II.6.3 Chromatographe gaz naturel :

Le tableau II.5 : Chromatographe C75069-01-FR-REV00-08/18

Modèle		HGC 303		
Applications		Analyse qualité gaz, contrôle des bruleurs, mesure en laboratoire mesure sur site industriel		
Function	Analyse des composants	11 composants		
	Valeurs calculées	Densité relative index de wobbe, facteur de compressibilité, PCS, PCI		
	Nombre de lignes	1 à4 lignes		
	Composants analysés	11 composants		
	Temps d’analyse	300 secondes (par ligne)		
	Etalonnage	Manuel, semi-automatique ou automatique		
	Données de stockage	Capacité d’enregistrements de 18500 pour 64 jours		
Gaz analyses		Composants (autres sur demande)	Etendeurs de mesure (mol‰)	Détection minimum (mol%)
		CH ₄ (methane)	50-100	-
		C ₂ H ₆ (éthane)	0-15	0.05
		C ₃ H ₈ (propane)	0-3	0.05
		n-C ₄ H ₁₀ (n-butane)	0-1	0.01
		i-C ₄ H ₁₀ (isobutane)	0-1	0.01
		n-C ₂ H ₁₂ (n-pentane)	0-0.5	0.01
		i-C ₅ H ₁₂ (iso-pentane)	0-0.5	0.01
		neo-C ₅ H ₁₂ (néopentan)	0-0.5	0.01
		C6+	0-0.3	0.01
		N2(azote)	0-20	0.1
		CO2- (dioxide de carbone)	0-10	0.05
Normes et performance	Normes	Calcul selon le normes ISO 6974, ISO6974,GPA2145-09,2172,2261		
	Précision	+/-0.5%		
	Répétabilité	+/-0.5%		
Equipement	Détecteur	Micro TCD (Détecteur de conductivité thermique)		
Conditions de fonctionnement		Ambiate : -10°C à +50°C, Stockage : -40°C à 70°C		
Température		Température du four : +58°C		
	Humidité relative	<95% sans condensation		
	Débit pour gaz analysé	50 ml/mn +/- 20 ml/mn		
	Poussière et vapeur d’eau	aucun		
	Humidité	2000 ppm maxi		
	Limite des composants mineurs	H2 <0.1 mol %, He <0.1mol %, O2 <1mol %, H2S(sec) <0.1mol %		

Le tableau II.6 : Evolution des propriétés thermodynamiques des gaz en fonction du teneur d'eau (H₂O) dans le Stream Sortie sécheur.

Stream		Sortie sécheur			
H₂O %	0	25	50	75	100
Masse Moléculaire (g/mol)	19.14	19.22	19.3	19.38	19.39
Débit Massique (kg/h)	332569	324622	316785	309938	306783
Pression (abs)	78.2	78.2	78.2	78.2	78.2
Température (°C)	41.2	41.2	41.2	41.2	41.2
PCS (Kcal/ Sm³)	9828	9828	9828	9829	9829
Conductivity thermique(kcal/m- hr-°C)	357.1	357	357	357	357
Chaleur spécifique CP (KJ/Kg mole °C)	51.9297	51.9708	51.9708	51.9708	51.9708

Importance des paramètres de fonctionnement d'une unité de Décarbonations du gaz résulte

Le tableau II.7 : Composition du Gaz traité

Gaz Traité	Cas Max CO ₂ % mol Sec	Cas Max HC% mol Sec
CO₂	1.8092	0.6367
H₂S	0	0
C₁	96.2925	94.2672
C₂	1.284	3.4188
C₃	0.2179	0.708
C₄	0.0347	0.2202
C₅	0.0347	0.2202
C₆+ hors aromatique	0.0027	0.1521
Benzène	0.0003	0.0019
Toluène	0.0001	0.0011
Xylènes	0.0002	0.0018

Les spécifications sur le gaz traité :

- 2% mol de CO_2 (1.8% calculé) dans le gaz traité
- 1.45 Ppm d' H_2S dans le gaz traité
- 150 mg/N. m^3 de VOC sur le gaz acide
- le gaz Naturel après traitement sort à un débit de 8 MMS. m^3 /j[28]

Les teneurs VOC dans le gaz sont les suivantes :

- Cas Max CO_2 : 1600 mg/N. m^3
- Cas Max HC : 3100 mg/N. m^3
- Température de 75°C sous 1.5 Bars pour le Cas Max CO_2
- Température de 77°C sous 1.5 Bars pour le Cas Max HC[28]

Les équipements additionnels :

- Pompe de circulation 15 (Puissance Hydraulique=52 KW)
- Diamètre de la chambre de combustion : 3500 mm
- Hauteur de cheminée :45 mètres

Le tableau II.8 : Composition du gaz acide obtenu avec le procédé Décarbonations selon la présente invention

Gaz Traité	Cas Max CO_2 % mol Sec	Cas Max HC % mol Sec
CO_2	99.9809	99.9677
	Ppm v sec	Ppm v sec
H_2S	155	298
C_1	32	12
C_2	1	1
C_3	0	0
C_4	0	0
C_5	0	0
C_6 + hors aromatique	1	1
Cyclo alcanes	0	0
Benzène	1	6
Toluène	1	3
Ethyle Benzène	1	4

Les teneurs VOC dans le gaz sont les suivantes :

-Cas Max CO_2 : 30 mg/N. m^3

-Cas Max HC : 60 mg/N. m^3

-la pression :1.5 Bar [28]

-on veut traiter 76 t/h d'un gaz brute contenant 3% de CO_2 , 14 ppm d' H_2S

Le tableau II.9 : composition du gaz traité

Nom du Flux	Gaz Traité
Pression (bar)	63.2
Température (deg.C)	37.93
Composition (mol %)	
CO_2	0.0014
H_2S	0
H_2O	0.1396
N_2	0.8297
H_2	0.0186
CH_4	93.5285
Ethane	4.2307
Propane	0.782
Isobutane	0.1309
n-butane	0.1329
Iso pentane	0.0598
n-pentane	0.0268
n-Hexane	0.0595
n-Heptane	0.0268
n-Octane	0.003
n-Nonane	0.0011
Benzène	0.0292
Toluène	0.0013
Total Hc hors BTX	98.9799
Total BTX	0.031
Total HC	99.0109

Chapitre III

Le procédé de liquéfaction

III.1. Principe de fonctionnement :

III.1.1- opérations utilisées pour obtenir la liquéfaction du gaz naturel :

Deux grands types d'opérations sont nécessaires pour parvenir à la liquéfaction du Gaz Naturel :

- 1- Une section de préparation du Gaz brut de séparation appelée Prétraitement du gaz.
- 2- Une section de liquéfaction proprement dite, dans laquelle le refroidissement progressif amène le GN de son point de rosée à son point de bulle autrement dit à sa liquéfaction totale.

III.2. Procédés de liquéfaction du Gaz Naturel :

À la fin des opérations de préparation, le GN Traité est apte à subir les différents procédés de liquéfaction existants des quelques bailleurs de licence disponibles sur le marché, tous basés sur les bons vieux principes de base et universellement connus de la loi de Joule et du principe d'équivalence du travail et de la chaleur. Pour entreprendre la phase suivante qui est la liquéfaction proprement dite, il est impératif d'obtenir rigoureusement les spécifications fixées à l'entrée de l'unité GNL. Notamment pour les composants CO_2 (gel à -57°C) et nC_4 (gel à -138°C) pour éviter les bouchages dans les échangeurs cryogéniques, lorsque le processus de liquéfaction arrive aux températures inférieures à ces valeurs.

III.2.1 Objectifs de liquéfaction :

1. Réduire la température du gaz naturel à -162°C
2. Pour la même quantité d'énergie, le volume est réduit environ 600 fois comparé au gaz.
3. Concentrer l'énergie dans un plus petit volume pour le transport.

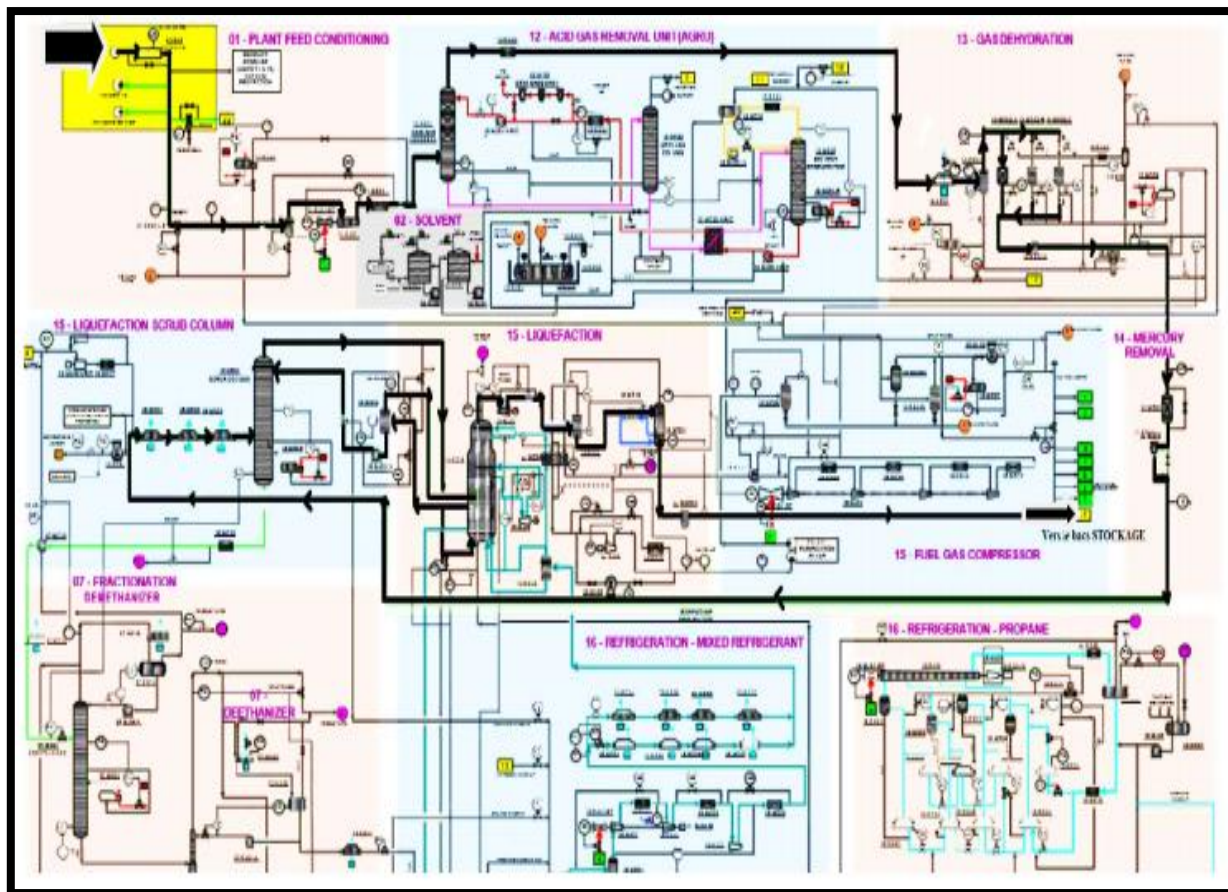


Figure III.01 : Schéma de principe de liquéfaction du Gaz Naturel EXP-PR-PR1604

III.2.2. Pré-Refroidissement :

Ce mélange de gaz circule à travers les refroidisseurs de gaz d'alimentation propane HP, MP, BP 15-MC01/2/3 à un débit de 840 221 kg/h à 22°C et 62 bar. Ces refroidisseurs sont des échangeurs de type Kettle à tubes renforcés du fait qu'un débit bi-phasique est généré au moment où il traverse ces tubes.

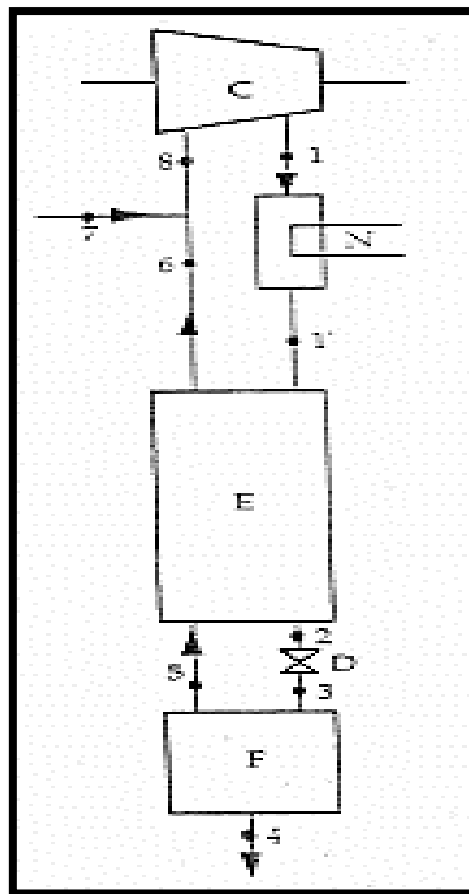


Figure III.02 : Schéma de la méthode de liquéfaction avec pré-refroidissement (C : compresseur ; E : échangeur de chaleur ; F : séparateur ; D vanne de détente à effet Joule-Thomson).

III.2.2.1. Les principales étapes étant en général :

1-Réduction du pourcentage des gaz de condensation supérieure en Carbone : C3, C4 et éventuellement des PPM de C5.

2-Auto-refroidissement par détente progressive du GN dans son parcours à travers les échangeurs de la section liquéfaction.

3- Refroidissement par plusieurs boucles de réfrigération qui consistent à la circulation d'un fluide frigorigène dans l'autre côté de ces mêmes échangeurs.

4- Et finalement obtention de la température finale de condensation du GN (-162°C). Par détente à travers des vannes par effet Joule Thomson ou au travers d'un turbo expandeur qui donne une température plus basse et qui fournit un travail moteur disponible sur l'arbre.

III.2.3-Principes généraux des procédés de Liquéfaction du GN :

III.2.3.1-Procédés avec boucle double de refroidissement :

Le plus courant est le procédé C3MR élaboré par la société Air Product Compagnie Inc (APCI) ce procédé est appliqué dans 90% des unités de GNL dans le monde.

L'autre procédé est nouveau en cours de développement et élaboré par le groupe AXENS filiale de l'Institut Français du Pétrole, et il est concurrent du procédé de A.P.C.I.

Shell a développé son propre procédé nommé "Dual MR" dont le cycle de réfrigération thermodynamique est très semblable à celui de la société LIQUEFIN mais en diffère par sa technologie des échangeurs cryogéniques.

III.2.3.2- Procédé avec trois boucles de réfrigération :

Le procédé classique dit en cascade n'est plus utilisé, mais il a été rénové par la Phillips Petroleum et se prénomme " Cascade Optimisée ".

Ce procédé est commercialisé sous le nom de "Cascade à fluides Mélangés" (Mixed Fluide Cascade en British)

Avant de commencer la description d'un procédé général de liquéfaction de l'ensemble des opérations qui conduisent à l'élaboration du GNL on trouvera ci-dessous un schéma de principe qui résume ces opérations.

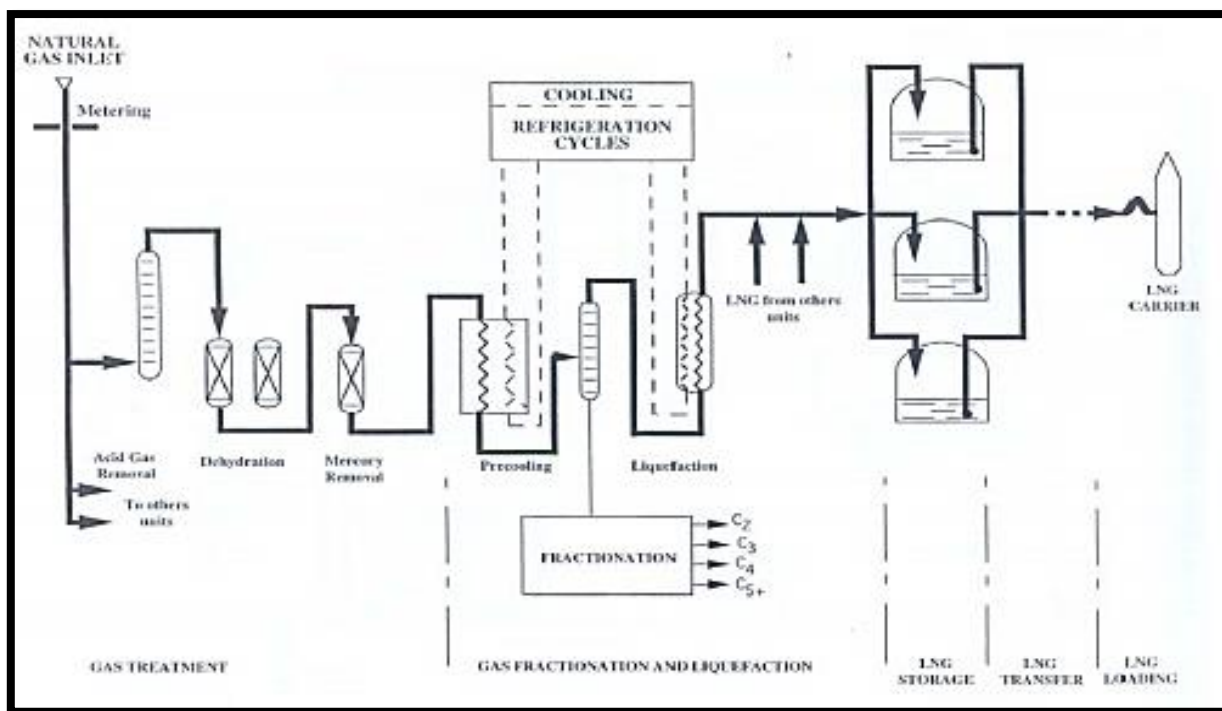


Figure III 03 : Schéma de principe de l'ensemble des opérations effectuées pour aboutir à la liquéfaction du GN EXP-PR-PR160

III.2.4-Description du principe courant de liquéfaction :

III.2.4.1- Description de la première étape :

Le GN traité à liquéfier sera souvent appelé Gaz de procédé dans la suite de l'exposé pour le bien différencier des gaz utilisés dans les boucles de refroidissement. Après avoir été pré-refroidi dans un échangeur Gaz de charge / gaz de tête de la colonne "Scrub" le gaz de procédé est introduit par le fond dans une colonne "Scrub" (nettoyage) il circule vers le haut, là il en ressort refroidi par un débit reflux de condensat provenant d'un ballon de reflux sa température est alors aux environs de -50 -60°C . Le liquide condensé est récupéré dans un ballon de reflux, c'est lui qui est ensuite utilisé comme reflux au sommet de la colonne "Scrub" pour refroidir le gaz et condenser la coupe C_3/ C_4 . Ainsi que les hydrocarbures lourds et aromatiques (si non extraits auparavant) potentiellement congelables dans les équipements cryogéniques aval. Ils sont extraits du reflux et récupérés dans le fond de la

colonne "Scrubber". Tandis que la coupe C3/ C4 peut être envoyée à la section fractionnement où elle est extraite comme produit latéral commercialisable. Cependant elle peut être traitée en raffinerie s'il en existe une à proximité sur le site. Par contre le dioxyde de soufre (SO_2) qui sort de ces unités est envoyé dans l'unité de récupération du soufre (procédé Claus) le soufre condense sous forme liquide. [29]

III.2.4.2-Description de la deuxième étape :

Où qu'elle soit interposée la section de fractionnement des coupes supérieures au C1 est constituée généralement de trois ou quatre colonnes qui procèdent au fractionnement par distillation cryogénique par ordre de condensation en carbone (le plus bas en condensation étant le premier vaporisé). [29]

Ces colonnes sont par ordre logique du procédé :

1. Le Dééthaniseur dans laquelle l'éthane est vaporisé, la coupe plus lourde (C3, C4 aromatiques) est condensée en fond.
2. Le Dépropaniseur dans laquelle le propane est vaporisé, accompagné d'un peu de C2 qui n'a pas été complètement vaporisé dans le Dééthaniseur, le C4, les lourds et les aromatiques sont condensés dans le fond.
3. Le Débutaniseur dans laquelle le Butane est vaporisé, accompagné d'un peu de C3 qui n'a pas été complètement vaporisé dans le Dépropaniseur, les lourds et les aromatiques sont condensés dans le fond.
4. Butanes "splitter" "plus rarement cette colonne est utilisée quand il est intéressant du point de vue commercial de scinder le n-butane et les Iso butanes.

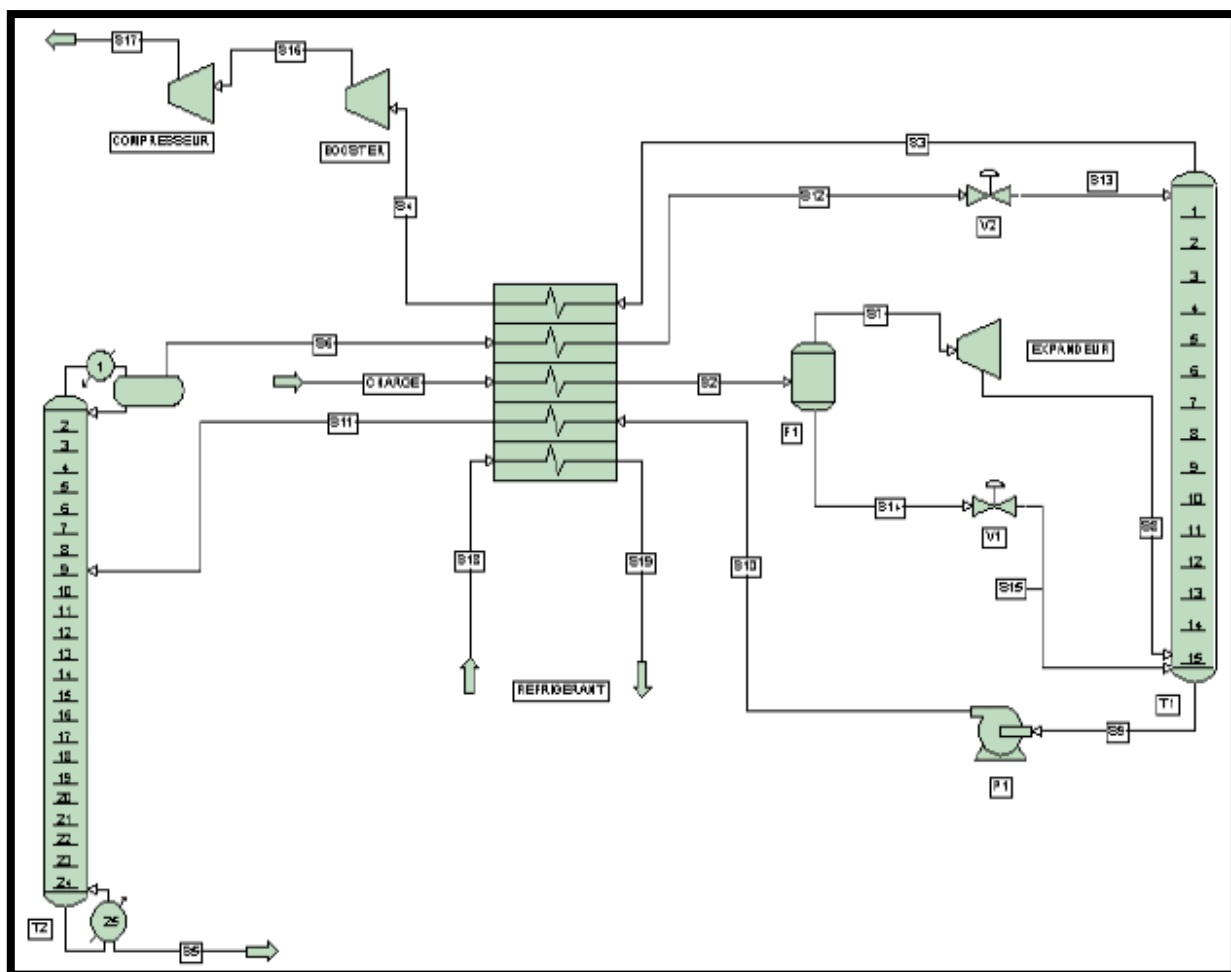


Figure III.04 : Dééthaniseur

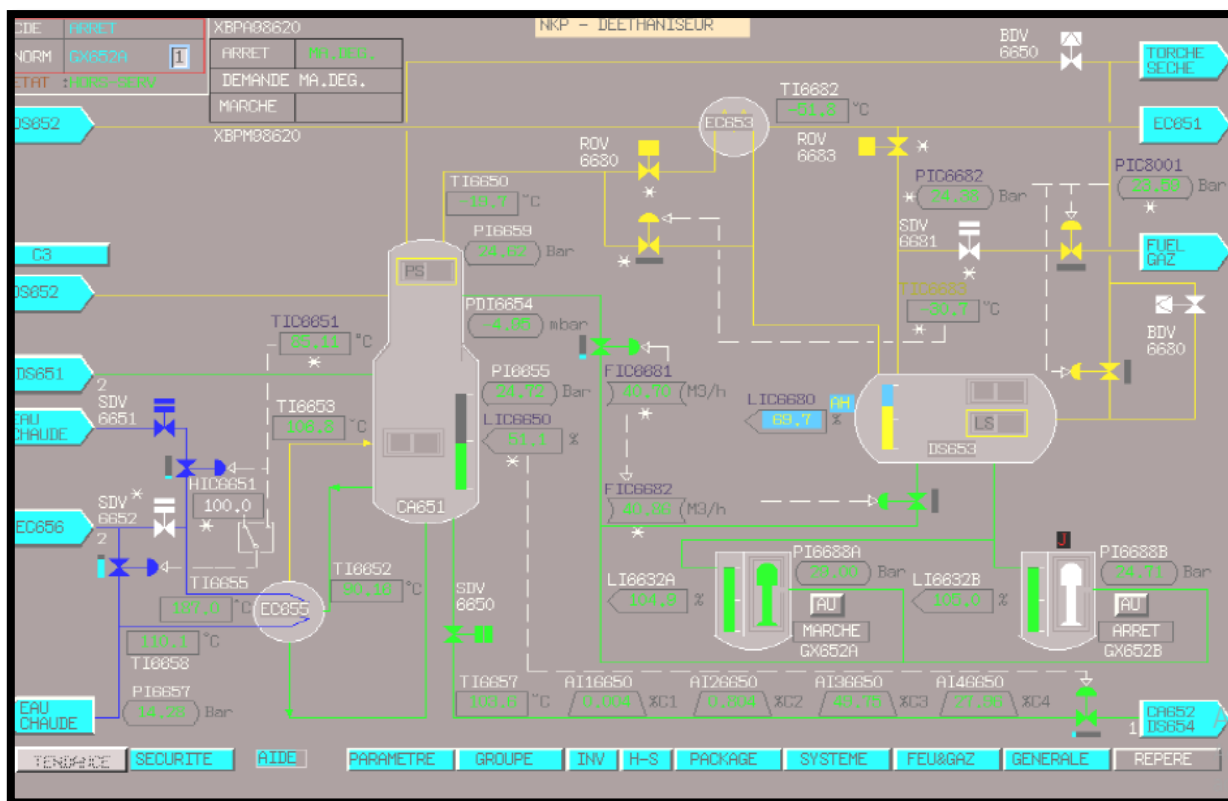


Figure III.05 : Vue d'écran DCS d'un Déethaniseur en opération

III.2.4.3-Troisième étape : Liquéfaction du Gaz de Procédé :

La phase non condensée dans la colonne " Scrubb " essentiellement constituée de C1et d'Azote résiduel sort du ballon de reflux à $-40 / -50^{\circ}\text{C}$ et commence son refroidissement en passant dans un (ou plusieurs échangeurs cryogéniques) à la sortie desquels sa température atteint les $-145 / -150^{\circ}\text{C}$. Aux pertes de charge près sa pression n'a pas changé et comme on ne peut pas le stocker dans des bacs, à pression très proche de PO, il doit nécessairement être détendu à une pression proche de celle des bacs. C'est précisément à ce stade que sont appliquées les deux lois de Joule énoncées précédemment assorti d'un exemple concret de : $W + JQ = 0$ de récupération de froid par détente d'un gaz. C'est précisément à ce stade que sont appliquées les deux lois de Joule énoncées précédemment assorti d'un exemple concret de : $W + JQ = 0$ de récupération de froid par détente d'un gaz. Donc le gaz de procédé va terminer de lui-même sa liquéfaction par sa détente à travers soit :

1. Une vanne Joule Thompson d'un type similaire à celui d'une PCV mais à haute capacité de débit et dotée d'internes spéciaux limitant le bruit dû à la détente. La détente subie par le gaz est une détente Adiabatique (ou Isenthalpique) Ci-après, en rappel, figure montrant la forme des courbes de détente.

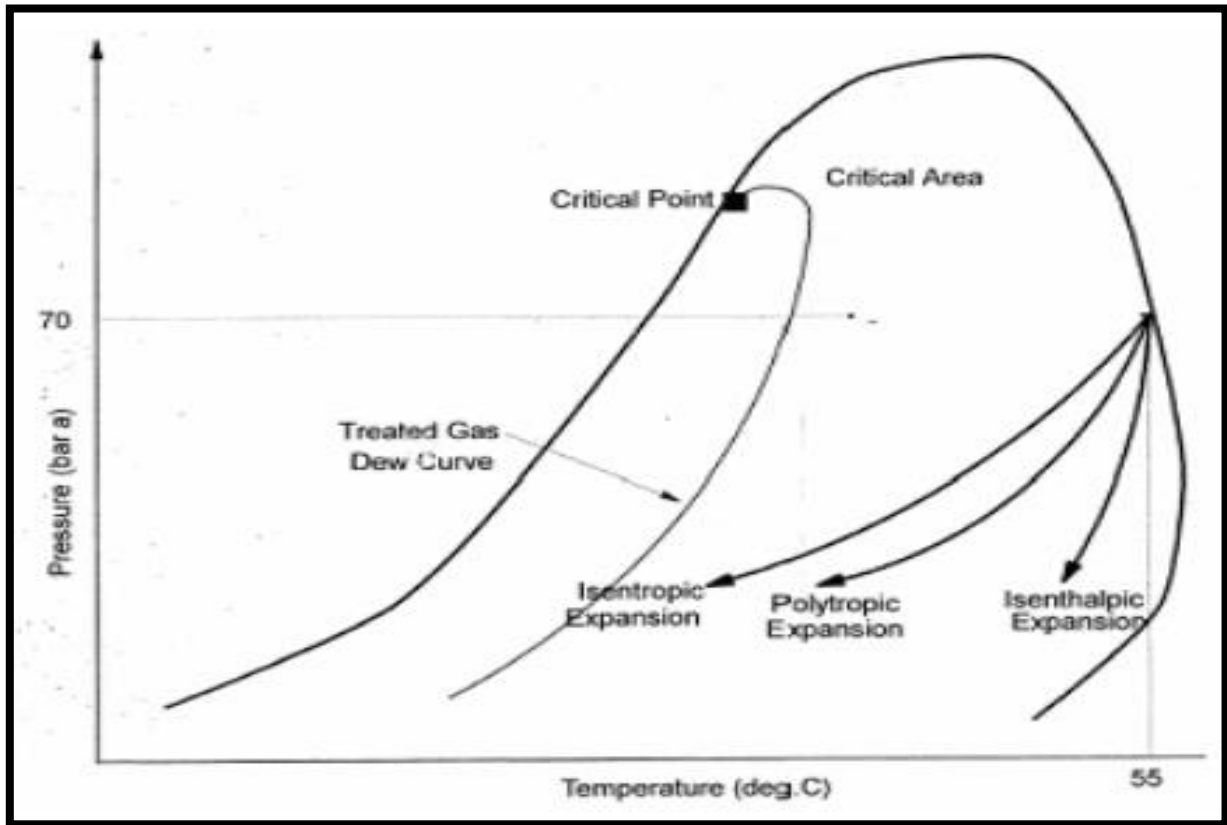


Figure III.06 : Formes des courbes de détente

2- Une turbine hydraulique qui détend le gaz par une détente pratiquement isentropique. Outre le gain de température plus basse atteinte par le gaz comparée à la détente avec la PCV à la sortie de la turbine, on récupère une quantité d'énergie motrice qui permet souvent d'entraîner un compresseur d'une boucle de refroidissement.

3-Il y a aussi une phase d'expansion du GNL qui entraîne une turbine hydraulique permettant de récupérer une énergie supplémentaire pouvant motoriser un autre équipement.

-L'énergie ainsi économisée grâce à la puissance délivrée par l'utilisation des deux turbines hydrauliques peut atteindre jusqu'à 4% de l'énergie totale nécessaire au procédé, ce qui rend possible une augmentation de production du GNL.

III.2.4.4-Quatrième étape : Production du gaz de Flash :

A la sortie de la section expansion par détente dans le turbo expandeur ou à travers la vanne Joule-Thomson la température de -162°C est obtenue, cette détente est accompagnée d'un Flash qui génère une phase vapeur de GN à basse pression (vue sa température). Ce gaz appelé Gaz de Flash est re-comprimé (par exemple par le compresseur coaxial du turbo expandeur de détente) pour être injecté dans le réseau Fioul-Gaz (FG) de l'usine où il participe à l'entraînement des turbines à gaz motrices des compresseurs des boucles de refroidissement. Il peut paraître surprenant à première vue de procéder au sous refroidissement seulement jusqu'à -150°C et de produire un Gaz de Flash à basse pression qui de ce fait doit être re-comprimé.

Et à contrario il semble plus logique de sous refroidir le gaz pour parvenir directement à la condensation du C1 à -162°C en évitant de produire un Gaz de Flash à très basse pression, alors qu'il est plus simple d'utiliser une partie du GN traité de charge comme FG, le GN étant alors disponible à une pression supérieure. Et bien dans la pratique il s'est avéré que c'est le contraire qui se produit; En effet il a été constaté que la totalité du gaz consommé pour assurer la puissance nécessaire au procédé (c.-à-d. l'énergie pour re-comprimer le Gaz de Flash plus, l'énergie pour les boucles de refroidissement) est inférieure à celle dépensée dans le cas du sous refroidissement direct à -162°C . En plus la demande de puissance pour le cycle de liquéfaction est diminuée et la production de GNL, dans le cas de l'utilisation d'une turbine à gaz pour les boucles de refroidissement peut être accrue ce qui est toujours un facteur intéressant pour maximiser le débit de sortie du GNL pour une puissance sur l'arbre donnée.

Ce qui explique la présence maintenant courante de ces turbines de détente dans les unités de GNL récentes Donc le gaz de flash est :

1. Refroidi jusqu'à -162°C , les frigories disponibles sont récupérées pour le refroidissement du gaz de procédé dans les boucles de réfrigération.
2. Puis comprimé à la pression du réseau FG pour alimenter les turbines à gaz.

III.2.4.5-Cinquième étape : Extraction de l'Azote :

Comme déjà signalé plus haut dans certains Gaz Naturels la teneur en Azote peut dépasser la valeur précisée dans le contrat de commercialisation, il faut donc l'éliminer ou tout au moins la réduire.

-Le procédé le plus courant consiste à opérer une distillation cryogénique à très basse température (dans les -180°C) le C1 est récupéré au fond de la colonne et l'azote (qui condense à -192°C) sort en tête de la colonne en phase vapeur.

-Le GNL sortant de la liquéfaction est dirigé dans le rebouilleur de la colonne où il est sous-refroidi, il est ensuite détendu soit à travers une vanne Joule Thomson ou bien dans un turbo expandeur puis acheminé en tête de la colonne de récupération d'azote.

-L'azote quitte la colonne au plateau supérieur, tandis que le GNL séparé de l'azote est re-condensé et récupéré en fond de colonne. Dans ce cas particulier le Gaz de Flash produit et l'azote extrait sont mélangés et re-comprimés pour être utilisés comme Fioul-Gaz. On trouvera ci-dessous les schémas de principe des différents types de boucles de refroidissement utilisés pour liquéfier le Gaz de Procédé [30]

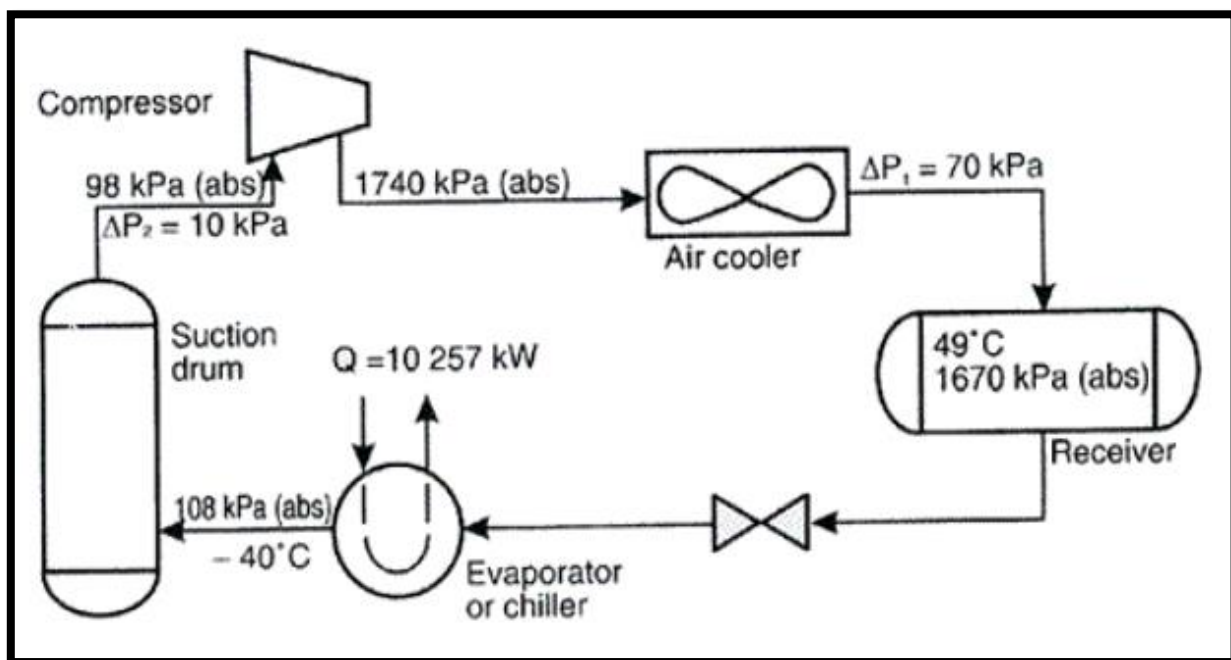


Figure III.07 : Schéma d'une boucle de réfrigération simple

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le gaz naturel, ou gaz fossile, est un mélange gazeux d'hydrocarbures naturellement présent dans certaines roches poreuses. Extrait par forage, il est utilisé comme combustible fossile ou par la carbochimie, c'est l'hydrocarbure le plus simple qui existe dans la nature.

Dans ce travail étudié les différents type de propriétés et traitement et les procédés jusqu'à la liquéfaction de gaz naturel l'objectif de ce travail a consisté à expliquer bien détailler et conduit aux résultats suivants :

- L'eau est responsable sous certaines conditions de pression et de température de la formation d'hydrates par combinaison avec certains constituants du gaz.
- la chaleur spécifique et la conductivité thermique sont stables avec l'augmentation de la teneur d'eau
- partie des gaz acides (CO_2 et /ou H_2S) qu'il contient pour satisfaire des spécifications, qu'elles soient d'ordre commercial ou de procédé.
- Mesure en continu la teneur en CO_2 dans le gaz lavé avant le lavage à la soude.
- La pression de désacidification dans l'absorbeur est dépendante de la pression du gaz à traiter. Les pressions du ballon de flash, de la colonne de régénération et du rebouilleur ont été fixées par le procédé, c'est un paramètre d'optimisation de la régénération
- Les niveaux à vue devront être drainés et nettoyés de temps en temps pour les lectures fausses.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BESSAM Siham, Etude des propriétés thermodynamiques structurales et de transport du méthane liquide et des mélanges d'hydrocarbures par dynamique moléculaire de corps flexibles, mémoire de magister université d'Oran, 2008.
- [2] IAP-SKIKDA/TRAITEMENT GAZ : DECEMBER 2015
- [3] GNL101 Initiation au Gaz Naturel Liquéfié, SNC. LAVALIN. 2016.
- [4] <https://particuliers.engie.fr>
- [5] <http://www.worldbank.org>
- [6] Chemistry of Petrochemical Processes.
- [7] ROJEY, Alexandre. Le gaz naturel, production traitement transport. 27 Rue Ginoux –75737 Paris cedex 15 : TECHNIP, 1994. 430p. (L'Institut Français du Pétrole).
- [8] A. ROJET. Le gaz naturel production traitement et transport. Edition TECHNIP « PARIS » -1997, page 253-299
- [9] <https://www.planete-energies.com>
- [10] <https://www.gas.be/fr/materielpedagogique/a-propos-du-gaz/transport-et-stockage>
04/04/2021
- [11] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/transport-du-gaz>
04/04/2021
- [12] sonatrach.com/liquefaction-et-separation
- [13] IAP-SKIKDA / TRAITEMENT GAZ : DECEMBRE 2015
- [14] procédés de traitement du gaz naturel Dr. Sellam Med Hassan/ UKMO
- [15] ROJEY, Alexandre. Le gaz naturel, production traitement transport. 27 Rue Ginoux –75737 Paris cedex 15 : TECHNIP, 1994. 430p. (L'Institut Français du Pétrole).
- [16] Support de Formation : EXP-PR-PR140-FR TOTAL
- [17] EP0362023A1 demande de brevet Européen/priorité : 26.09.88 FR 8812642
- [18] CANADIAN PATENT APPLICATION A1 « CA 2443009 A1 2004/04/07 »

- [19] Alexander Rojey « Le Gaz Naturel : production, traitement et transport » publié par Technip 1994
- [20] A. ROJET. Le gaz naturel production traitement et transport. Edition TECHNIP « PARIS » -1997, page 253-299
- [21] DE SCAMPS, C. (juin 2004). thes de doctorat sur l'étude de la capture du CO₂ par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité bases sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combine. Paris : l'Ecole des Mines de Paris
- [22] Absorption avec réaction chimique. Techniques de l'ingénieur
- [23] Salim Mokraoui. Mesure et Modélisation des solubilités Mutuelles dans les systèmes Aqueux Hydrocarbure-Alcanolamines, thèse de doctorat : Ecole des Mines de paris.
- [24] Dupart, M. S; Bacon, T. R; Edwards, D.J. Part2-Understanding corrosion in Alkanomine Gas treating plants Hydrocarbon process.
- [25] Bechir KOUMA. Remise en marche de l'unité de traitement de Gaz aux amines U88, mémoire de projet de fin d'étude : département des mines, Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny, Mai 2008
- [26] Ayoub Magroud , TRAITEMENT DU GAZ NATUREL. Dégazolinage
« SONATRACH » Apr 11, 2020
- [27] TOTAL, MANUEL DE FORMATION, COURS EXP-PR-PR170, Révision 0.2
- [28] CA 2914340 A1 2014/12/18 <http://opi2c.gc.ca> Ottawa-Hull K1A 0C9
- [29] Manuel opération des unités de liquéfaction. TOTAL MANUEL DE FORMATION COURS EXP-PR-P R160Révision 0.1
- [30] connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/gaz-naturel-liquefie-gnl