



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 de l'obtention du diplôme de

**MASTER ACADEMIQUE**

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Industrie pétrochimique

Spécialité: Génie du raffinage

Présenté par:

YOUMBAI Zakaria

MENAGGUER Abdelhakim

DOUYEM Yahia

**Thème**

Etude l'effet de la décarbonatation sur les propriétés  
thermodynamiques du gaz naturel

Soutenu le 04/06/2018

Devant le Jury :

M<sup>me</sup>:N. Lami                      Président      Université d'El Oued.  
Mr : A.Guerram                      Examineur      Université d'El Oued.  
Mr : M.T. Oucif Khaled      Rapporteur      Université d'El Oued.

Promotion: Juin 2018

# ***Dédicace***

*Nos chères mères qui a consacré leur vie pour bâtir la mienne, je leur  
serai éternellement reconnaissante.*

*nos chers parents pour leur conseils et leurs encouragements*

*A tous ceux qui ont contribué tôt ou tard au succès de ce travail*

*A tous les amis et frères et à tous ceux qui nous ont encouragés et guidés pour  
le mieux*

***ABDELHAKIM***

***ZAKARIA***

***YAHIA***

# ***Remerciements***

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre DIEU, notre Créateur pour s'être donné la force pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à notifier un remerciement spécial à tous nos professeurs qui ont contribué à notre formation, en particulier, notre encadreur M. T.OUCIF Khaled.*

*Qu'ils trouvent ici toute notre gratitude et toute notre reconnaissance pour leur aide, leur encadrement dont nous avons pu bénéficier durant toute notre scolarité.*

*Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance et gratitude à monsieur BEKKAR HARIZ Youcef.*

*Qui a bien voulu diriger ce travail et pour ses précieux conseils.*

*Nous tenons à remercier le groupement BIR SEBA sur toute l'équipe du service exploitation.*

*Nous n'oublie pas dans nos remerciements tous le personnel des autres départements, MN, HSE, E&P,...etc.*

*Enfin nos remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.*

## Résume

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbure léger, se compose de méthane, éthane, propane, butane et de pentane et d'autres composés tels que le ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ) et autres contaminant ( $H_2O$ , Mercaptan), La présence du gaz carbonique ( $CO_2$ ) dans le gaz naturel provoque la corrosion des équipements et des tuyauteries ainsi que le givrage (solidification) dus à la formation de cristaux de dioxyde de carbone " $CO_2$ " dans les zones de liquéfaction du gaz naturel fonctionnant à des températures très basses ce qui nécessite la décarbonatation du gaz.

Notre travail consiste à simulé l'effet de la décarbonatation sur les propriétés thermodynamiques du gaz naturel. Nous avons travaillé avec les conditions opératoires de la région RHOUE NOUSS et on a utilisé le logiciel HYSYS pour la simulation

Nous obtenons les résultats suivant :

- La chaleur spécifique augmente avec la décarbonatation ;
- L'enthalpie du gaz augmente avec la diminution du teneur en  $CO_2$  ;
- La capacité calorifique augmente avec l'élimination du  $CO_2$

**Mots Clés :** Gaz naturel, Propriétés thermodynamiques,  $CO_2$ , HYSYS, Décarbonatation

### الملخص:

الغاز الطبيعي هو خليط من الغازات الخفيفة حيث يتكون اساس من ايثان.ميثان.بوتان.بروبان.يوتان وكذلك بعض المركبات الاخرى ك غاز الكربون وبعض الشوائب مثل الماء ومشتقات الزئبق. ان وجود غاز الكربون في الغاز الطبيعي يؤدي الى تآكل الاجهزة وانابيب النقل وكذلك تشكيل بلورات من غاز الكربون خاصة عند عملية الاسالة باستعمال درجات حرارة جد منخفضة. أن عملنا هذا يتمثل في محاكاة لتأثير نزع غاز الكربون على الخصائص الترموديناميكية للغاز الطبيعي لقد عملنا بالمعطيات المستعملة في منطقة رود النص واستعملنا برنامج HYSYS من اجل المحاكاة حيث توصلنا الى النتائج الاتية

- الحرارة النوعية للغاز ترتفع مع نزع غاز الكربون.
- الطالبي الغاز ترتفع مع نقصان كمية غاز الكربون.
- السعة الحرارية ترتفع مع نزع غاز الكربون.

### الكلمات المفتاحية

الغاز الطبيعي، الخصائص الترموديناميكية،  $CO_2$ . هاييسيس. Décarbonatation.

## Liste d'abréviation

**GNL** : Gaz naturel liquéfié

**GPL** : Gaz pétrolier liquéfié

**CO<sub>2</sub>** : dioxyde de carbone

**GN-R**: gaz naturel riche en CO<sub>2</sub>

**GN-P** : gaz naturel pauvre en CO<sub>2</sub>

**DEA** : diéthanolamine,

**MEA** : monoéthanolamine

**TEA**: Triéthanolamine

**MDEA** : méthyl-diéthanolamine

**MEA-P** : monoéthanolamine pauvre

**MEA-R**: monoéthanolamine riche

**DMEPG**: Diméthyle Ether de Polyéthylène Glycol

**NMP** : N-Méthyl-Pyrrolide

**PC**: Carbonate de propylène

**NFM**: N-Formyl-Morpholine

**PCS**: Pouvoir calorifique supérieur

**PCI** : Pouvoir calorifique inférieur

**PDF** : Process Flow Diagrams

**MM S m<sup>3</sup> /J** : millions standard mètre cube par jour

**AE**:aéroréfrigérant

**EC**: compresseur de l'expanseur

**V**: séparateur

**E** : l'échangeur

**C**: turbo compresseurs

**T**: colonne

**F**: filtre

**PV**: vanne de commande

**VLV** : valve

**RCY-1**: recycleur

**SO<sub>2</sub>** : dioxyde de soufre

**N<sub>2</sub>** : L'azote

**N<sub>C</sub>**: nombre d'atomes de carbone

**ΔN** : terme de correction tenant compte de la présence de groupement fonctionnel

**ρ** : la masse volumique du gaz

**d** : densité du gaz

**C<sub>p</sub>** : chaleur spécifique à pression constante

**C<sub>v</sub>** :chaleur spécifique à volume constante

**dU**: est le changement de l'énergie interne.

**dT**: est le changement de température.

**NO<sub>x</sub>** : d'oxydes d'azote

**BTU** :unité thermique britannique

**GNV** : véhicules au gaz naturel

**ppm** : partie par million

**C<sub>1</sub>** : méthane

**C<sub>2</sub>** :ethane

**C<sub>3</sub>** : propane

**C<sub>4</sub>** : butane

**C<sub>5</sub><sup>+</sup>** : condensat

**H<sub>2</sub>O** : l'eau

**Hg** : mercaptan

**GN** : gaz naturel

**UOP**: Universel oil products

## Liste des Tableaux

Tableau I.1: Les différents composants du gaz naturel .....	11
Tableau I.2: Les propriétés physiques du gaz naturel .....	12
Tableau I.3: La Production et consommation de gaz naturel .....	20
Tableau I.4: La Production de gaz dans le monde.....	21
Tableau II-1 : Pouvoir calorifique de quelques gaz naturel.....	25
Tableau II -2 : Pouvoir calorifique des principaux constituants du gaz naturel .....	27
Tableau .III. 1 : Solvant d'absorption physique. ....	40
Tableau III.2 : Montre la différence des amines par des normes. ....	45
Tableau III.3: Montre une différence des options technologiques .....	51
Tableau III.4 : Montre une différence des options technologiques .. خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.	
Tableau IV.1.La composition de gaz naturel de Région RHOUDE NOUSS dans le logiciel HYSYS .....	54
Tableau IV.2. Les Paramètres de gaz naturel de la région RHOUDE NOUSS utilisé dans la simulation .....	54
Tableau IV.3. La propriété thermodynamique du gaz en fonction de la teneur en CO <sub>2</sub> après la simulation .....	57

## Liste des Figures

Figure II.1. Pouvoir calorifique sur une base volumétrique — Conditions de référence de mesurage et de combustion.....	25
Figure II .2 Moyenne mensuelles globales du CO <sub>2</sub> .....	33
Figure II .3 Montre d'émission de CO <sub>2</sub> par secteur.....	34
FigureII .4 Graphique de tension de vapeur en fonction de la température. ....	35
Figure II .5 Seul gaz présent sous quatre formes : solide, liquide, gazeuse et supercritique ...	35
Figure III .1. Différentes méthodes pour la capture du dioxyde de carbone [6]. ....	39
Figure III. 2. Schéma technologie de la décarbonatation par solvants physique [9].....	40
Figure III .3.Schéma technologie de la décarbonatation par solvants chimique[14]. ....	43
Figure III.4. procédé au carbonate de potassium [3]. ....	44
Figure III.5 la courbe représente Comparaison entre solvants chimique et physiques[14]....	48
Figure III.6 Procède de purification par adsorption[9].....	49
Figure III.7 Procède à membranes pour la séparation des gaz [3]. ....	50
Figure IV.2. Interface HYSYS : gaz d'alimentation .....	55
Figure IV.3.Les conditions opératoire d'alimentation.....	55
Figure IV.4.La composition molaire de source le gaz traité .....	56
Figure IV.5. Les propriétés thermodynamiques du gaz d'alimentation. ....	56
Figure IV.6.Evaluation de la variation la densité en fraction de CO <sub>2</sub> . ....	58
Figure IV.7. Evaluation de la variation de pression partielle de CO <sub>2</sub> en fraction de CO <sub>2</sub> .....	58
Figure IV.8. Evaluation de la variation d'enthalpie en fraction de CO <sub>2</sub> . ....	59
Figure IV.9. Evaluation de la variation d'entropie en fraction de CO <sub>2</sub> .....	59
Figure IV.10. Evaluation de la variation chaleur spécifique en fraction de CO <sub>2</sub> . ....	60
<i>Figure IV.11.</i> Evaluation de la variation Cp/Cven fraction de CO <sub>2</sub> . ....	60
<i>Figure IV.12.</i> Evaluation de la variation Cp/ (Cp-R) en fraction de CO <sub>2</sub> . ....	61
Figure IV.13.Evaluation de la variation Cv en fraction de CO <sub>2</sub> .....	61
Figure IV.14.Evaluation de la variation capacité calorifique en fraction de CO <sub>2</sub> capacité. ....	62

## Sommaire

Résumé.....	I
:الملخص.....	I
Liste d'abréviation .....	I
Liste des Tableaux .....	III
Liste des Figures .....	IV
Sommaire .....	V
Introduction générale.....	
Chapitre I: Le gaz naturel .....	9
I .1.Introduction .....	10
I .2.Composition du gaz naturel.....	10
I .3.Propriétés physico-chimiques du gaz naturel .....	11
I .3.1.Propriétés physiques .....	11
I .3.2.Propriétés chimiques.....	13
I .4. Les types de gaz naturel.....	13
I .5. Les procédés de traitement du gaz naturel.....	15
I .5.1. Séparation des condensât .....	17
I .5.2.Fractionnement des hydrocarbures .....	17
I.5.3.Opérations de fractionnement et de purification .....	17
Procédés mis en œuvre: .....	17
I.5.4.Ladéshydratation .....	17
I.5.5.Désacidification.....	18
I.6.Utilisation du gaz naturel.....	18
I.7.La production du gaz naturel.....	20
I.7.1 Unités de mesure et chiffres clés .....	21
Chapitre II : La propreté thermodynamique du gaz naturel .....	23
II .1.Introduction .....	24
II .2. Définition de propriétés thermodynamique de gaz naturel .....	24
II .3. Pouvoir calorifique.....	24
II .3.1. Pouvoir calorifique supérieur (PCS) .....	26
II .3.2. Pouvoir calorifique inférieur (PCI) .....	26
II .3.3. Estimation du pouvoir calorifique .....	26
II.4.Propriétés physiques et chimique.....	28
II.4.1. masse volumique.....	28

II.4.2. La densité .....	28
II. 6. Chaleur spécifique.....	29
II. 7. Chaleur spécifique à pression constante (Cp) .....	29
II. 8. Chaleur spécifique à volume constante (Cv) .....	30
II. 9. Le rapport .....	30
II. 10. Le rapport $CP/(CP - R)$ .....	32
II. 11. Enthalpie et entropie spécifiques .....	32
II. 12. Pression partielle de CO <sub>2</sub> .....	32
II.12.1. VALEURS DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO <sub>2</sub> .....	34
Chapitre III : La décarbonatation du gaz naturel.....	37
III. 1. Introduction.....	38
III. 2. Spécification typiques pour un gaz de vente.....	38
III. 3. Spécifications applicables pour un gaz avant liquéfaction .....	38
III. 4. Décarbonatation du gaz naturel par absorption.....	39
III. 4.1. Absorption par solvants physiques .....	39
III.4. 2.Crtères de sélection d'un solvant physique .....	40
III. 4. 3. Absorption par solvants chimiques .....	41
III. 4.3.1. Mécanismes de l'absorption chimique .....	41
III. 4.3.2 Critères de sélection d'un solvant chimique.....	41
III. 4.4.Solvants chimiques utilisés. ....	42
III. 4.5.Réactions chimiques: Amines et CO <sub>2</sub> .....	42
III. 4.6. Procédé Benfield .....	44
III. 4.7. Comparaison des amines .....	45
Chapitre IV: Partie simulation HAYSYS.....	52
IV.1. Définition de HYSYS .....	53
IV.2. Présentation du logiciel de simulation HYSYS.....	53
IV.3. La composition du gaz naturel de région RHOURE NOUSS .....	54
IV.4. Les étapes appliquées dans la simulation .....	55
IV.4.1.Présentation des résultats des propriétés thermodynamiques du gaz d'alimentation après simulation .....	57
Conclusion générale .....	63
Bibliographie .....	65

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Le gaz naturel 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.

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbure léger, se compose de méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes et d'autres composés tels que le ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ) et autres contaminant ( $H_2O$ , Mercaptan), est considéré comme le combustible le plus propre. Le traitement du gaz passe de plusieurs manières différentes de procédé pour capter les gaz acide ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ) et autres contaminant ( $H_2O$ , Mercaptan) et l'obtention une meilleure qualité répond aux spécifications internationales, Et aussi dans l'industrie du traitement des gaz acides nous utilisons le procédé décarbonatation par solvant chimique pour réduire le teneur de  $CO_2$  cela provoque une série de problèmes nous leur rappeler la corrosion des équipements et des tuyauteries ainsi que le givrage (solidification) dus à la formation de cristaux de dioxyde de carbone " $CO_2$ " dans les zones de liquéfaction du gaz naturel fonctionnant à des températures très basses et aussi l'effet la variation de teneur  $CO_2$  sur la propriété thermodynamique de gaz naturel.

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

Notre mémoire comprend quatre chapitres :

Le 1<sup>er</sup> chapitre généraliste sur le gaz naturel, le second chapitre regroupe les propriétés thermodynamiques du gaz naturel, dans le troisième chapitre : La décarbonatation du gaz naturel est décrite, le Chapitre IV comprend la partie simulation de l'effet de la décarbonatation sur les prospérités thermodynamiques du gaz par logiciel HYSYS et en fin une conclusion générale résume les résultats obtenus.

# Chapitre I: Le gaz naturel

## I .1.Introduction

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

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

Le gaz naturel est considéré comme un combustible plus propre et que la plupart des autres combustibles fossiles. il dispose d'un charbon ou au pétrole réside dans le fait que les émissions de dioxyde de soufre sont négligeables et que les niveaux d'oxyde d'azote et de dioxyde de carbone sont plus faibles. pour réduire les impacts environnementaux négatifs. l'utilisation de la source d'énergie doit être augmentée[2].

## I .2.Composition du gaz naturel

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers il consiste principalement du méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes. il contient CO<sub>2</sub>, l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote . La composition du gaz naturel n'est jamais la même.

il considéré comme le principale composant.et aussi comme un combustible propre. , il ne contient presque pas de soufre et ne produit pratiquement aucun dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). Ses émissions d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) sont plus faibles que celles du pétrole ou du charbon et celles de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) inférieures à celles des autres combustibles fossiles (selon Eurogas de 40 à 50% de moins que le charbon et de 25 à 30% de moins que le pétrole)[4].

Le constituant principal du gaz naturel est le méthane CH<sub>4</sub>, notamment en plus du CH<sub>4</sub>, il peut contenir également :

- Des hydrocarbures plus lourds que le méthane (de C<sub>2</sub> àC<sub>6</sub>)[4].
- Du dioxyde de soufreSO<sub>2</sub>.
- Du sulfure d'hydrogène appelé aussi gaz acide H<sub>2</sub>S.
- Du dioxyde de carboneCO<sub>2</sub>.

- De l'azote  $N_2$ .

petites quantités d'Hélium (He) et de Mercure (Hg)[3].

Dans ce tableau nous montrons les différents composants du gaz naturel destiné à être liquéfié, utilisé à l'unité  $GL_2Z$ :

**Tableau I.1: les différents composants du gaz naturel[3]**

<b>Corposants</b>	<b>Proportions moyennes (%)</b>
Methane	83
Ethane	7.1
Propane	2.25
Butane	0.6
Isobutene	0.4
Pentane	0.15
Isopentane	0.12
$C_6^+$	0.18
$CO_2$	0.21
$N_2$	5.8
He	0.19
Teneur en eau	38 ppm

### **I .3.Propriétés physico-chimiques du gaz naturel**

#### **I .3.1.Propriétés physiques[5]**

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

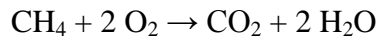
Tableau I.2: Les propriétés physiques du gaz naturel[5]

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

- Toutes ces propriétés sont mesurables mais certaines nécessitent parfois un appareillage compliqué, voire très coûteux d'un point de vue industriel.
- le méthane est inodore et coloré dans d'as conditions normale de température et de pression. Environ deux fois plus léger que l'air, il est explosif en milieu confiné (grisou). En milieu non confiné il se dilue dans l'air et s'échappe vers la haute atmosphère, et donc moins tendance à former des nuages explosifs que les gaz plus lourds que l'air (propane, butane) ; par contre c'est un gaz à effet de serre.
- La solubilité du méthane dans l'eau dépend beaucoup de la température et de la pression (il diminue avec l'une et augmente avec l'autre). (qui contient alors aussi du radon ainsi que du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre qui l'acidifient). Selon l'Ineris, une eau à 10 °C initialement saturée en gaz de mine sous une pression de 10 bars (équivalente

à 100 m de charge hydraulique), va perdre lors de sa détente environ 0,5 m<sup>3</sup> de méthane et 12 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> par m<sup>3</sup> d'eau.

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



- La combustion du méthane à 25 °C libère une énergie de 39,77 MJ/m<sup>3</sup> (55,53 MJ/kg), soit 11,05 kWh/m<sup>3</sup> (15,42 kWh/kg).
- Le gaz naturel, est transporté par navires (méthaniers) à une température de -162 °C . Un méthanier comportant plusieurs réservoirs, sa cargaison peut actuellement atteindre 154 000 m<sup>3</sup> de GNL, Gaz Naturel Liquéfié. Les futurs méthaniers pourront transporter jusqu'à 260 000 m<sup>3</sup> de GNL. Le volume du méthane à l'état gazeux est égal à 600 fois son volume à l'état liquide, à pression atmosphérique.

### I .3.2.Propriétés chimiques[6]

- Le gaz naturel est essentiellement utilisé pour produire de l'énergie thermique. De nouvelles utilisations permettent de transformer cette énergie en énergie électrique ou en énergie mécanique.
- Contrairement au gaz propane, le gaz naturel est plus léger que l'air. À l'air libre, il s'élève et se dissipe rapidement.
- Le gaz naturel est inodore, mais on y ajoute un odorant pour des raisons de sécurité. C'est le mercaptan qui lui donne une forte odeur d'oeuf pourri. Cette odeur permet de détecter rapidement la présence de gaz naturel.
- Le gaz naturel est incolore, inodore et sans goût. C'est un gaz stable qui n'est ni toxique, ni corrosif. S'il se trouve en contact avec de l'eau, il ne se mélange pas et ne la contamine pas. Il fait des bulles, remonte à la surface et se dissipe rapidement dans les airs. , le gaz naturel est une énergie très sécuritaire.

### I. 4. Les types de gaz naturel[7]

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

En complément des différents types de gaz naturels cités ci-après, on peut aussi mentionner le biogaz (dit bio-méthane quand il a été nettoyé) ; un substitut renouvelable issu

de la décomposition de biomasse, donc certains déchets de l'activité anthropique. Idéalement, le biogaz (renouvelable) aurait vocation dans le futur à se substituer au gaz naturel fossile (émetteur net de CO<sub>2</sub>, participant au réchauffement climatique ).

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

➤ **Gaz sec** : Ce type de gaz contient un grand pourcentage de méthane (CH<sub>4</sub>) et contient très peu d'hydrocarbure plus lourds que l'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) , il ne formant pas de phase liquide dans les conditions de production.

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

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

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

Le gaz dissous sera récupéré après la distillation atmosphérique du pétrole brut.

et ce Schéma montre des différents types de source géologique du gaz naturel[8]

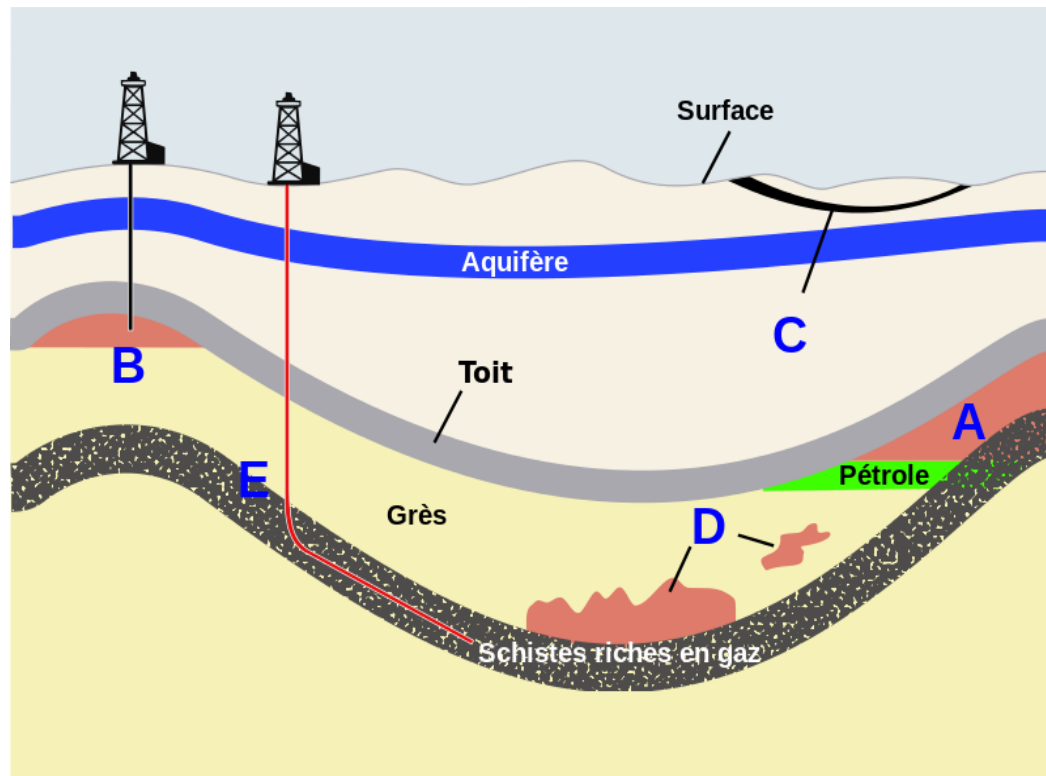


Figure I.1: les différents types de source géologique du gaz naturel[8]

**A** : Gaz naturel associé.

**B**:Gaz sec.

**C**:Gaz de couche (ou gaz de houille).

**D**:Gaz de « réservoir ultracompact ».

**E**:Gaz de schiste.

### I. 5. Les procédés de traitement du gaz naturel

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

Le traitement du gaz naturel est l'ensemble des opérations que l'on fait subir au gaz brut extrait du gisement afin de le rendre utilisable en éliminant les éléments nocifs qui le composent et en conservant ceux qui peuvent être commercialisés[8].

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

- Hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) : toxique et corrosif.
- Le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) : corrosif et de valeur thermique nulle.
- Le mercure (Hg) : corrosif dans certains cas.
- L'eau ( $H_2O$ ) : conduisant à la formation de hydrates.
- Les hydrocarbures lourds : condensant dans les réseaux de transport.
- L'azote ( $N_2$ ) : de valeur thermique nulle[8].

\*Le degré d'épuration de ces contaminants dépend de la l'utilisation finale du gaz .

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

- Qualité de l'effluent brut.
- Taux de récupération des hydrocarbures lourds visé.
- Spécification des puits finis.
- Coût global des investissements[8].

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

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

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

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

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

### I. 5.1. Séparation des condensât

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

➤ **Procédés de RITCHARD**

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

➤ **Procédés de HUDSON**

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

### I. 5.2. Fractionnement des hydrocarbures

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

### I.5.3. Opérations de fractionnement et de purification

#### Procédés mis en œuvre:

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

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

- Absorption.
- Adsorption.
- Séparation par membrane[8]

### I.5.4. La déshydratation

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

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

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

- absorption.
- Adsorption.
- perméation gazeuse.

### I.5.5.Désacidification

La désacidification consiste à séparer du gaz naturel les gaz acides, essentiellement CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S. L'élimination d'hydrogène sulfuré doit être en générale beaucoup plus poussée que celle du dioxyde de carbone.

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

Les principaux procédés utilisés pour réaliser la désacidification:

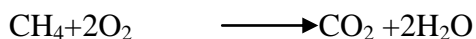
- ✓ Désacidification parabsorption.
- ✓ Désacidification paradsorption.
- ✓ Désacidification parperméation gazeuse.

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

- Composition du gaz naturel.
- Teneur en gaz acides du gaz à traiter.
- Spécification ensortie.
- Débit de gaz à traiter et conditions de pression et température à l'entrée.
- Conditions d'élimination de H<sub>2</sub>S avec ou sans récupération desoufre[8].

### I.6.Utilisation du gaz naturel[10]

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

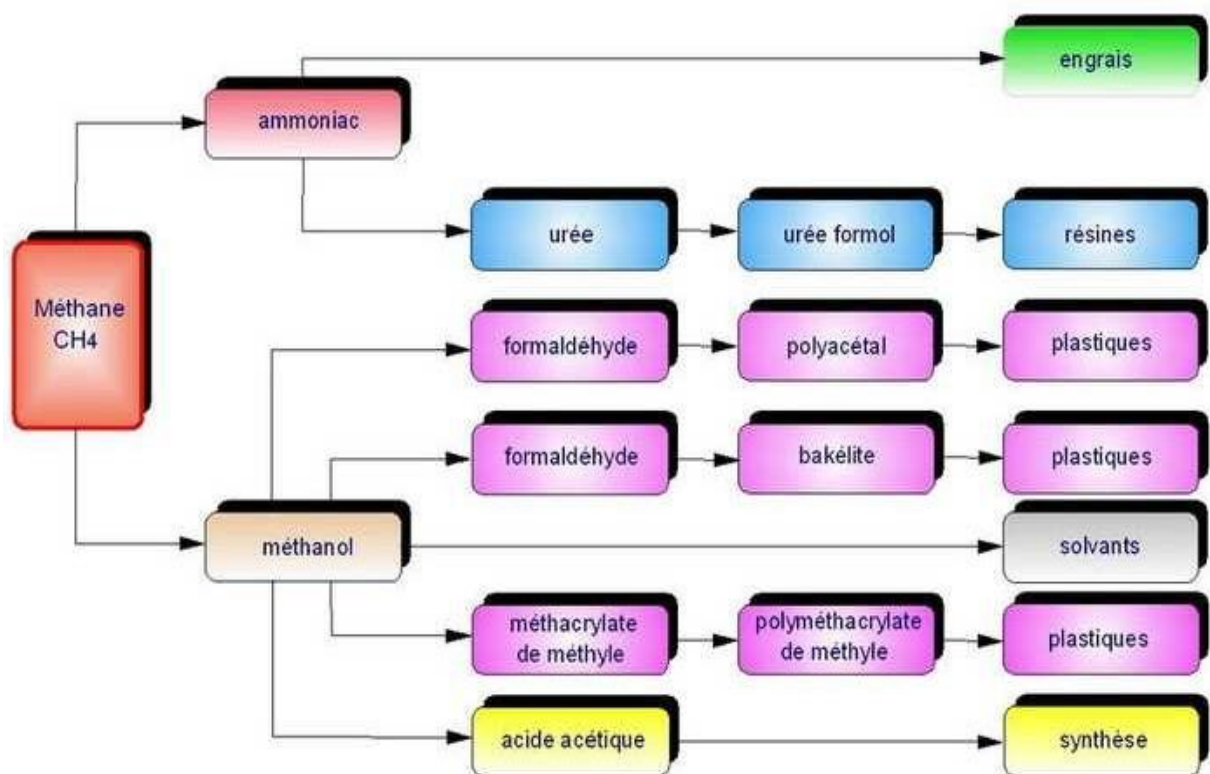


L'utilisation du gaz naturel ne produit pratiquement pas d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), et quasiment aucune pollution locale comme les oxydes de soufre, les poussières, brûlant du charbon a besoin de dispositifs de dépollution, pour extraire le soufre, les NO<sub>x</sub> et les poussières des fumées, le gaz naturel ne laisse pas de cendres. Il est utilisé comme source

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

- Résines
- Plastiques
- Solvants
- Raffinage du pétrole

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



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

Le méthane est un précurseur dans la synthèse de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) et l'urée ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), qui sont le point de départ de l'industrie des engrais. En 2006, globalement, l'usage du gaz naturel est en expansion, la plupart des pays favorisent son usage accru partout où il peut se substituer au pétrole. Il présente en effet plusieurs avantages en comparaison avec ce dernier : moins cher en général, moins polluant.

**Tableau I.3:la Production et consommation de gaz naturel**

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

### **I.7.La production du gaz naturel[11]**

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

Le tableau suivant montre l'explication bien la Production et consommation de gaz naturel en milliards de m<sup>3</sup> dans quelques pays du monde en 2014[11].

Tableau I.4: la Production de gaz dans le monde

Pays	2015	2016	Évolution 2015-2016	Part dans la production mondiale
États-Unis	707,1	690,8	-2,6 %	21,5 %
Russie	517,6	521,5	0,5 %	16,2 %
Iran	170,4	182,2	6,6 %	5,7 %
Canada	134,2	136,8	1,7 %	4,3 %
Qatar	160,6	163,1	1,3 %	5,1 %
Norvège	105,4	105,0	-0,7 %	3,3 %
Chine	122,5	124,6	1,4 %	3,9 %
Arabie Saoudite	94,0	98,4	4,4 %	3,1 %
Algérie	76,1	82,2	7,6 %	2,6 %
Indonésie	67,5	62,7	-7,4 %	2,0 %
Malaisie	64,1	66,5	3,4 %	2,1 %
Turkménistan	62,6	60,1	-4,3 %	1,9 %
Pays-Bas	39,7	36,1	-7,6 %	1,1 %
Égypte	39,8	37,6	-5,7 %	1,2 %
Mexique	48,7	42,5	-13,0 %	1,3 %
Ouzbékistan	52,0	56,5	8,4 %	1,8 %
Reste du monde	733,4	746,3	1,8 %	22,9 %
<b>Total monde</b>	<b>3 195,0</b>	<b>3 212,9</b>	<b>0,3 %</b>	<b>100,0 %</b>

### I.7.1 Unités de mesure et chiffres clés

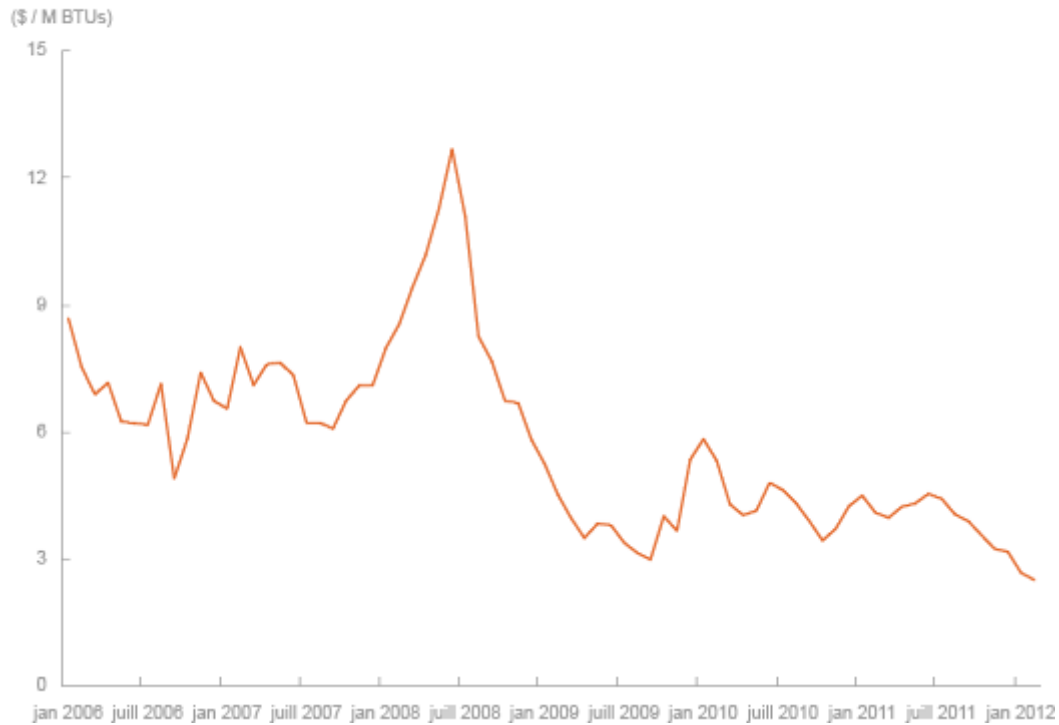
L'une des unités employées pour déterminer le pouvoir énergétique d'un gaz est la BTU (British Thermal Unit) : cette unité internationale indique la quantité de gaz nécessaire pour élever la température d'une livre d'eau d'un degré Fahrenheit. Une BTU équivaut à près de 1 055 J.

la proportion de réserves de gaz dans le monde est (dont la rentabilité économique est

garantie à 90%) sont estimées à 187 100 milliards de m<sup>3</sup>. Compte tenu de la consommation annuelle, ces réserves correspondent à près de 55 ans de consommation[11].

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

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



**Figure I.3: évolution du prix du gaz naturel aux USA sur le marché spot[11]**

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

**Chapitre II : La propriété  
thermodynamique du gaz  
naturel**

## II. 1.Introduction

Dans le domaine de l'exploitation de gaz naturel, le production, le traitement et le transport base sur la caractérisation qui est nécessaire pour déterminer les procédés utilisé.

Pour caractériser le gaz naturel, il est important de savoir ses propriétés thermodynamique La nature gazeuse ou liquide de ce gaz implique l'introduction de la thermodynamique pour la détermination de leurs propriétés telles que : la masse volumique, la densité et les outre propriétés.

Les modèles thermodynamiques permettant de calculer la différente fonction thermodynamiques (en particulier l'enthalpie) et de prévoir les équilibres entre phases.

Dans ce chapitre, on va tout d'abord exposer les propriétés thermodynamiques essentielles des gaz naturel avec des explications et des calculs.

## II.2. Définition de propriétés thermodynamique de gaz naturel

Ils sont des grandeurs ou paramètre physico-chimique très important pour caractériser le gaz naturel et leur procédé de traitement, stockage et transport.

Ces propriétés sont : pouvoir calorifique, la masse volumique, la densité, la capacité thermique, le chaleur spécifique à pression constante, le chaleur spécifique à volume constante, le rapport gamma  $C_P / C_V$ , le rapport  $C_P / (C_P - C_V)$ , l'enthalpie et l'entropie et la pression partielle de  $CO_2$ .

## II.3.Pouvoir calorifique

Les transactions commerciales sur le gaz naturel sont généralement basées sur le contenu énergétique du gaz, obtenu en multipliant les volumes mesurés par le pouvoir calorifique supérieur.

Le pouvoir calorifique d'un combustible à T (°C) est la quantité dégagée par la combustion complète d'une quantité unitaire de ce combustible, la combustion étant effectuée à la pression atmosphérique, les éléments de combustion étant pris à T (°C) et les produits de combustion ramenés à cette même température. Différentes températures de référence sont considérées : 0°C, 15°C et 25°C. Ce choix affecte peu la valeur de pouvoir calorifique.

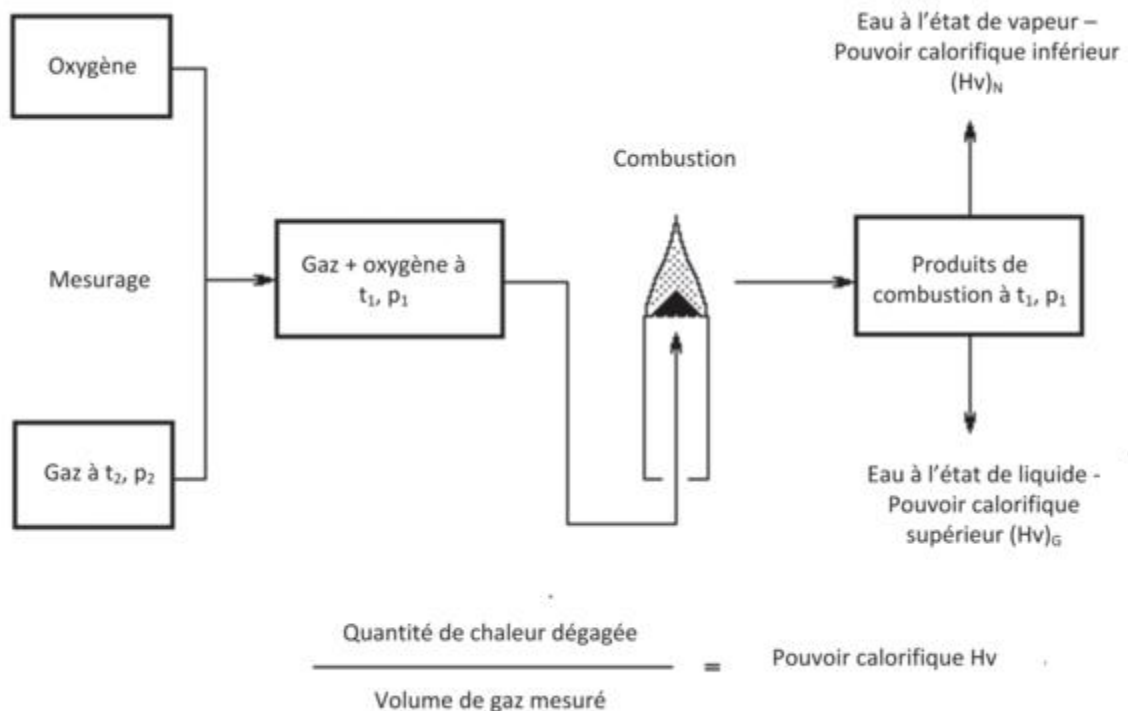
Ce pouvoir calorifique est présenté en  $KJ / m^3$  (n), seule unité légale. Il est encore parfois exprimé en  $th/m^3$  (n) [1 th = 4,1855 MJ].

Ce (tableau II-1) indique le pouvoir calorifique inférieur et supérieur de quelques gaz naturels[16].

**Tableau II-1 : Pouvoir calorifique de quelques gaz naturel[16]**

Origine	PCS (Kj /m <sup>3</sup> (n))	PCI (Kj /m <sup>3</sup> (n))
Lacq	40 474	36 453
Groningue	35 158	31 6642
Sahara (Fos)	40 390	36 372
Sahara (Le Havre ajusté)	43 111	39 511

Lorsque le combustible contient de l'hydrogène ou des produits hydrogénés, il se forme de l'eau. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est obtenu en supposant l'eau à l'état de vapeur dans les produits de combustion. Le pouvoir calorifique supérieur (PCS), par contre, compte de la chaleur de condensation de l'eau. Le (tableau II-1) indique le pouvoir calorifique inférieur et supérieur de quelques gaz naturels.



**Figure II.1. — Pouvoir calorifique sur une base volumétrique — Conditions de référence de mesurage et de combustion**

### II. 3.1. Pouvoir calorifique supérieur (PCS)

Le pouvoir calorifique supérieure est la quantité de chaleur exprimée en kWh ou MJ, qui serait dégagée par la combustion complète de un (1) Mètre Cube normal de gaz. Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) donne le dégagement maximal théorique de la chaleur lors de la combustion, y compris la chaleur de condensation de la vapeur d'eau produite lors de la combustion. L'eau formée pendant la combustion étant ramenée à l'état liquide et les autres produits étant à l'état gazeux. Le pouvoir calorifique supérieur est la quantité d'énergie dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée condensée et la chaleur récupérée [17].

### II. 3.2. Pouvoir calorifique inférieur (PCI)

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée et la chaleur non récupérée. Pouvoir calorifique inférieur (PCI) qui exclut la chaleur dégagée la chaleur de condensation de l'eau supposée restée à l'état de vapeur à l'issue de la combustion. Le pouvoir calorifique inférieur se calcule en déduisant par convention, du PCS la chaleur de condensation (2511 kJ/kg) de l'eau formée au cours de la combustion et éventuellement de l'eau contenue dans le combustible[17].

### II.3.3. Estimation du pouvoir calorifique[16]

Connaissant la composition du gaz naturel, son pouvoir calorifique peut être estimé par pondération linéaire à partir du pouvoir calorifique de chacun des constituants, en assimilant le mélange gazeux de départ et les produits de réaction à des mélanges de gaz parfait :

$$PC = \sum_i PC_i x_i \dots \dots \dots (II .1)$$

Dans la relation au-dessus  $PC_i$  désigne le pouvoir calorifique du constituant  $i$  (PCI ou PCS) exprimé en  $\text{kJ/m}^3(\text{n})$  ou  $\text{kJ/mol}$ ,  $x_i$  la fraction molaire du constituant  $i$  dans le gaz naturel et  $PC$  le pouvoir calorifique du gaz naturel exprimé en  $\text{kJ/m}^3(\text{n})$  ou  $\text{kJ/mol}$ . La valeur du PCS ainsi calculée diffère peu de la valeur réelle, l'écart pouvant être estimé comme inférieur à 50 J/mol,(Le tableauII-2) indique le pouvoir calorifique inférieur et supérieur des principaux constituants du gaz naturel.

Tableau II.2 : Pouvoir calorifique des principaux constituants du gaz naturel [16]

Constituant	Formule Chimique	Masse molaire (kg /kmol)	Masse spécifique	PCI (kJ /m <sup>3</sup> (n))	PCS (kJ /m <sup>3</sup> (n))
Méthane	CH <sub>4</sub>	16,043	0,7175	39 936	35 904
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,070	1,355	70 498	64 404
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,097	2,010	101 364	93 146
n-Butane	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,123	2,709	134 415	123 910
i-Butane	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,123	2,707	153 851	123 356
n-Pentane	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,150	3,51*	172 189	159 045
n-Hexane	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,177	4,31*	210 226	194 445
n-Heptane	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100,200	5,39*	261 390	242 007
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,114	3,83*	162 219	155 582
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,141	4,84*	207 717	198 242
Hydrogène sulfuré	H <sub>2</sub> S	34,082	1,536	25 369	23 338

Connaissant les valeurs de la masse molaire et de la masse volumique qui sont indiquée sur le tableau 2.5, le pouvoir calorifique peut être également exprimé en kJ/kg et kJ/mol.

Pour une paraffine quelconque, le pouvoir calorifique exprimé en kJ/m<sup>3</sup> (n) relié à la masse molaire  $M$  exprimé en grammes par les relations approchées suivantes (Wuithier, 1972 ; Hindrick, 1956) :

$$PCS = 6571 + 2093M \dots\dots\dots (II.2)$$

$$PCI = 4311 + 1967M \dots\dots\dots (II.3)$$

Des corrélations plus précises, s'appliquant à un hydrocarbure quelconque, ont été développées plus récemment. Ces corrélations sont basées sur des méthodes de contributions de groupes (Benson et al. 1969), une méthode un peu moins précise mais d'utilisation plus simple que la méthode de Benson a été proposée par Cardoso (1986). Cette méthode consiste à généraliser une corrélation développée dans le cas des alcanes, en introduisant des termes de correction qui tiennent compte des groupements fonctionnels présents. Dans le cas d'un constituant gazeux, cette corrélation s'écrit :

$$PCI = 198,435 + 614,924N \text{ en kJ/mol} \dots\dots\dots (II.4)$$

Le paramètre de longueur de chaîne  $N$  est déterminé par la relation :

$$N = N_C + \sum_i \Delta N_i \dots \dots \dots (II.5)$$

Avec :

$N_C$  : nombre d'atomes de carbone ;

$\Delta N_i$  : terme de correction tenant compte de la présence de groupement fonctionnel ; les valeurs du terme de correction  $\Delta N_i$  ont été publiées sous forme de tables par Cardoso (1991, 1986) pour différents groupes fonctionnels.

Elle a été étendue ultérieurement au calcul des enthalpies de formation, de vaporisation et de sublimation.

## II.4. Propriétés physiques et chimique

### II.4.1. masse volumique [17]

- La masse volumique d'un gaz représente la masse d'une unité de volume de gaz s'exprime en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Elle est fonction de la température et de la pression. En dehors de conditions spécifiées, on se réfère à des conditions dites normales et standard.

\* conditions normales : température :  $0\text{ }^\circ\text{C}$  ; pression :  $1\text{ atm} = 101\,325\text{ Pa}$ .

\* conditions standard : température :  $15\text{ }^\circ\text{C}$  ; pression :  $1\text{ atm} = 101\,325\text{ Pa}$  a.

Connaissant la masse volumique du gaz aux conditions normales ou standard, les quantités de gaz exprimées en  $\text{m}^3$  (n) ou  $\text{m}^3$  (st) peuvent être converties en quantités exprimées en kg.

La masse volumique du gaz peut aussi être exprimée par la relation suivante, en introduisant le facteur de compressibilité ( $Z$ ) dans l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\rho(\text{gaz}) = P \cdot M(\text{gaz}) / Z \cdot R \cdot T$$

### II.4.2. La densité

La densité d'un gaz quelconque est définie comme étant le rapport d'une masse d'un volume du gaz sur la masse du même volume de l'air pris dans les mêmes conditions de pression et de température. On peut aussi exprimer la densité du gaz comme étant le rapport de la masse volumique du gaz sur celle de l'air dans les mêmes conditions de pression et de température. La densité du gaz est donc [17]:

$$d_g = \rho_g / \rho_{\text{air}} \dots \dots \dots (II.6)$$

Dans les conditions normales (0°C et 1 atm), on a :  $(air)=1,29 \text{ g/L}$ .

La densité des gaz naturel est mesurée par balances qui permettent de comparer à une même température la poussée d'Archimède exercée sur un flotteur par de l'air et par le gaz à étudier.

En faisant l'hypothèse que dans les conditions de références considérées, une mole du gaz étudié occupe le même volume qu'une mole d'air, la densité du gaz devient égal au rapport de la masse molaire du gaz  $M_g$  sur la masse molaire d'air  $M_a$  :

$$d = \frac{M_g}{M_a} \quad \text{Soit :} \quad d = \frac{M_g}{28,964} \quad \text{à } 15^\circ\text{C} \dots\dots\dots (II.7)$$

Connaitre la variation du volume massique et de la densité avec la pression et la température, revient à déterminer l'équation d'état  $f(p, v, t) = 0$  soit expérimentalement, soit au moyen d'un modèle relie les propriétés thermodynamique du gaz considéré à sa composition.

## II. 6. Chaleur spécifique[18]

Puisque toutes les substances changent en volume ou en pression avec le changement de température, il est nécessaire de distinguer les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante, exprimées d'habitude, respectivement, par  $c_p$  et  $c_v$ .

## II. 7. Chaleur spécifique à pression constante (Cp)[18]

La chaleur spécifique d'une substance est la quantité de la chaleur exprimée en Joule exigée pour élever un kilogramme d'une substance d'un degré de température. Tous les gaz, à l'exception des gaz monoatomiques, présentent une augmentation de la chaleur spécifique en fonction de la température.

### II. 7.1. Le calcul de chaleur spécifique à pression constante[16].

Gordon et McBride (1994), profitant de leur expérience dans ce domaine, ont utilisé une forme polynomiale de la chaleur spécifique à pression constante dans leur modèle de calcul des propriétés thermodynamiques des espèces:

$$\frac{C^\circ}{R} = a_0 + a^1T + a^{2T^2} + a^{3T^3} + a^{4T^4} + a^5T \dots\dots\dots (II. 8)$$

On peut calculer la chaleur spécifique à pression des espèces de gaz naturel dans une combustion à partir de méthode de moindres carrés.

Dans la présente étude, une formule générale pour le calcul de la chaleur spécifique à pression constante de l'air, le méthane et des différentes espèces résultant de la combustion incomplète du méthane sont proposées

$$C_P = a^{1T^{10}} + a^2T^9 + a^3T^8 + a^4T^7 + a^5T^6 + a^6T^5 + a_7T^4 + a_8T^3 + a_9T^2 + a_{10}T + a_{11} \dots \dots \dots \text{(II.9)}$$

Les coefficients  $a_i$ , propres à chaque substance, ont été déterminés par une méthode de régression sur la base des données de la littérature (Glassman et Yetter, 2008).

## II. 8. Chaleur spécifique à volume constante ( $C_V$ )[19]

Est la quantité d'énergie thermique qu'une substance absorbe ou libère (par unité de masse) avec le changement de température là où il n'y a pas de changement de volume. En d'autres termes, c'est l'énergie thermique transférée entre un système et son environnement sans aucun changement dans le volume du système.

Ce terme est lié à l'énergie interne d'un système. L'énergie interne est la somme du potentiel et de l'énergie cinétique d'un système. Lorsque la température de ce système est modifiée, le système peut absorber l'énergie de l'extérieur ou libérer de l'énergie dans l'environnement. Si ce changement d'énergie interne se produit à volume constant, alors c'est la chaleur spécifique à volume constant,  $C_V$ . Cela peut être symbolisé comme ci-dessous.

$$C_V = (dU|dT) \dots \dots \dots \text{(II. 10)}$$

Où:

$C_V$ : est la chaleur spécifique à volume constant.

$dU$ : est le changement de l'énergie interne.

$dT$ : est le changement de température.

## II. 9. Le rapport[20]

$$\gamma = C_p/C_V$$

En physique thermique et thermodynamique, le rapport de capacité calorifique ou indice adiabatique ou rapport de chaleurs spécifiques ou constantes de Poisson, est le rapport



## II. 10. Le rapport $CP/(CP - R)$ [20].

Il existe deux chaleurs spécifiques principales pour un gaz. CP est chaleur calorifique spécifique à pression constante, CV est la chaleur spécifique à volume constant.

La chaleur spécifique à pression constante est supérieure à la chaleur spécifique à volume constant par la quantité de travail réalisée en expansion.

## II. 11. Enthalpie et entropie spécifiques

Les principales propriétés thermodynamiques, à savoir l'enthalpie et l'entropie peuvent être tirées de la chaleur spécifique à pression constante en utilisant les relations générales de la thermodynamique[19].

**a--L'enthalpie :** L'enthalpie d'une substance pure, à l'état de gaz parfait, est une fonction uniquement de la température. Une substance pure augmente son enthalpie en absorbant de la chaleur[20].

L'enthalpie standard de formation à la température T d'un composé chimique est la différence d'enthalpie mise en jeu lors de la formation d'une mole de ce composé à partir des corps simples, purs, pris dans l'état standard et stables à la température considérée T.

Dans le cas d'une réaction chimique effectuée à T et p constantes, a été définie une grandeur de réaction appelée enthalpie de réaction, associée à l'équation bilan de la réaction :  $\Delta_r H_{T,P}$ . Cette grandeur de réaction permet d'avoir accès à la chaleur mise en jeu au cours de la réaction. Le calcul peut être effectué grâce aux valeurs de l'enthalpie standard de formation de chaque constituant intervenant dans la réaction :  $\Delta H_{f,T}^\circ$ . Les valeurs ont été consignées dans des tables thermodynamiques, établies à la température de référence de 298 K.

**b. L'entropie spécifique (s):** L'entropie d'une substance pure, à l'état de gaz parfait est fonction extensive et de la température et de la pression[19].

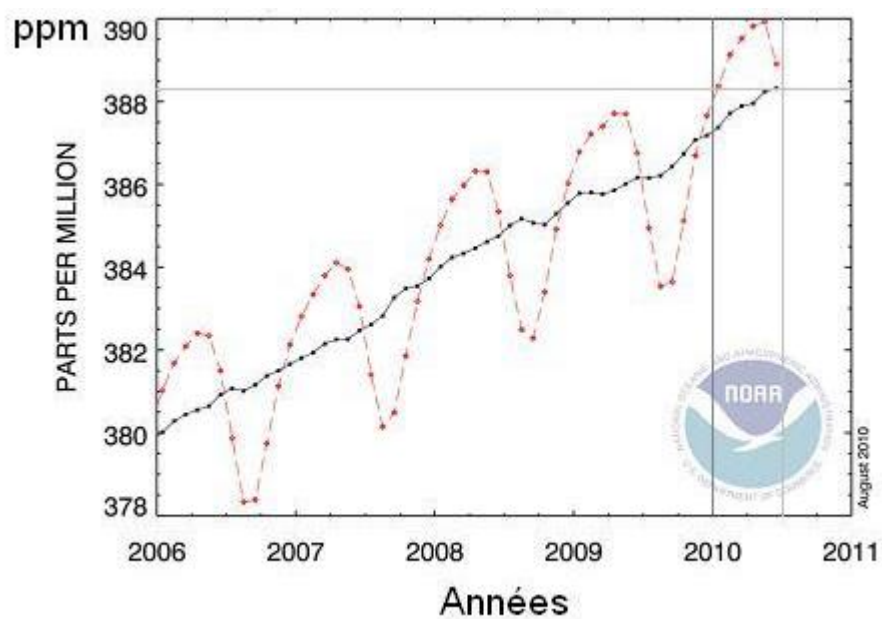
## II. 12. Pression partielle de CO<sub>2</sub>[22]

La pression partielle d'un gaz dans un mélange est égale à la pression qu'il aurait s'il occupait à lui seul le volume total.

Le dioxyde de carbone est le résultat de la combinaison de deux éléments : un atome de carbone C et deux atomes d'oxygène O, soit CO<sub>2</sub> (ou O=C=O). Masse molaire 44,01 g mol<sup>-1</sup>

Il est produit par différents processus : notamment lors de la fermentation aérobie ou de la combustion de composés organiques, et lors de la respiration des êtres vivants et des végétaux. Pour ces derniers, la photosynthèse piège beaucoup plus de  $\text{CO}_2$  que sa respiration n'en produit.

On le trouve en faible proportion dans l'air atmosphérique ou il est assimilé par les plantes qui, à leur tour, produisent de l'oxygène. Il y est présent dans une proportion approximativement égale à 0,0389 % en volume pour cette décennie, soit 389 ppmv (parties par million en volume) ou 591 ppm (massique). Mais elle augmente rapidement, d'environ 1,43 ppmv/an, de par les activités humaines de consommation des combustibles fossiles : charbon, pétrole, gaz.



**Figure II .2:** Moyenne mensuelles globales du  $\text{CO}_2$

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans la solution peut être caractérisée par l'évolution de la pression

Partielle du dioxyde de carbone dans le réacteur en fonction du taux de charge en CO<sub>2</sub> ( $\alpha_{CO_2}$ ).

Celle-ci est calculée en considérant que l'expression de Raoult est applicable, cette validité étant vérifiée à posteriori par comparaison avec les résultats issus de l'analyse de la phase gaz. Ainsi, on a, en considérant les grandeurs apparentes, la relation suivante :

$$P_{CO_2} = P_{tot} - P_{sol} (1 - x^{app}_{CO_2}) \dots \dots \dots (II.13)$$

### II.12.1. VALEURS DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO<sub>2</sub>[22]

Dans l'atmosphère, elle était à la fin des années 1970 de  $2.10^{-4}$  atm, et vingt ans plus tard, du fait de l'évolution des activités humaines elle est en moyenne de  $3,4.10^{-4}$  atm, et actuellement de  $3,89.10^{-4}$  atm (0,394 hPa).

C'est un gaz à effet de serre (voir ici sur le site Hydro-Land) dont la contribution relative à ce phénomène serait de 49 % (le méthane CH<sub>4</sub> de 18).%

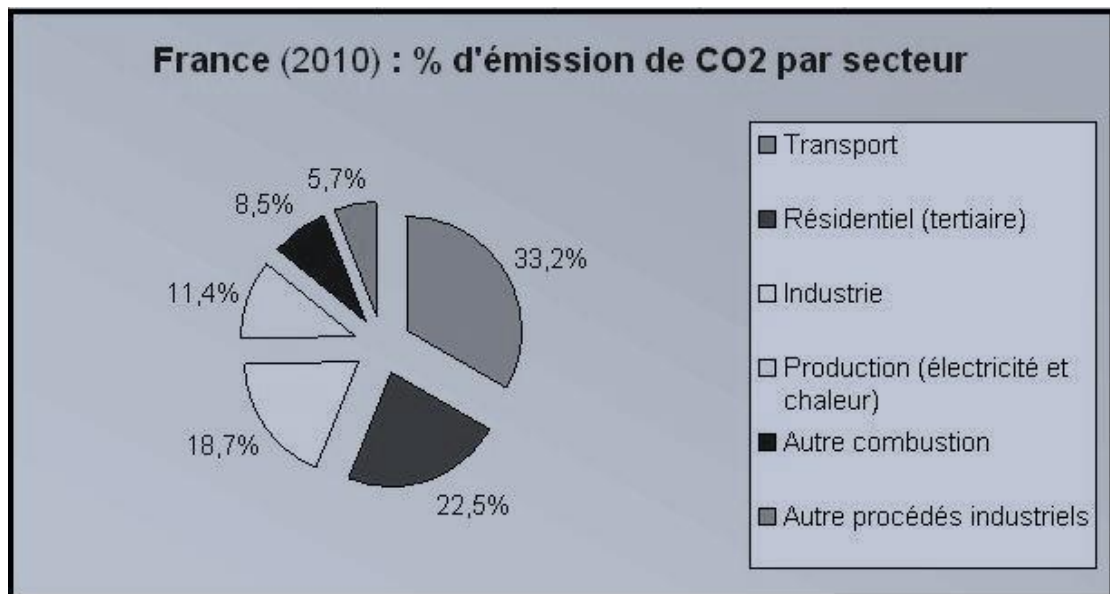
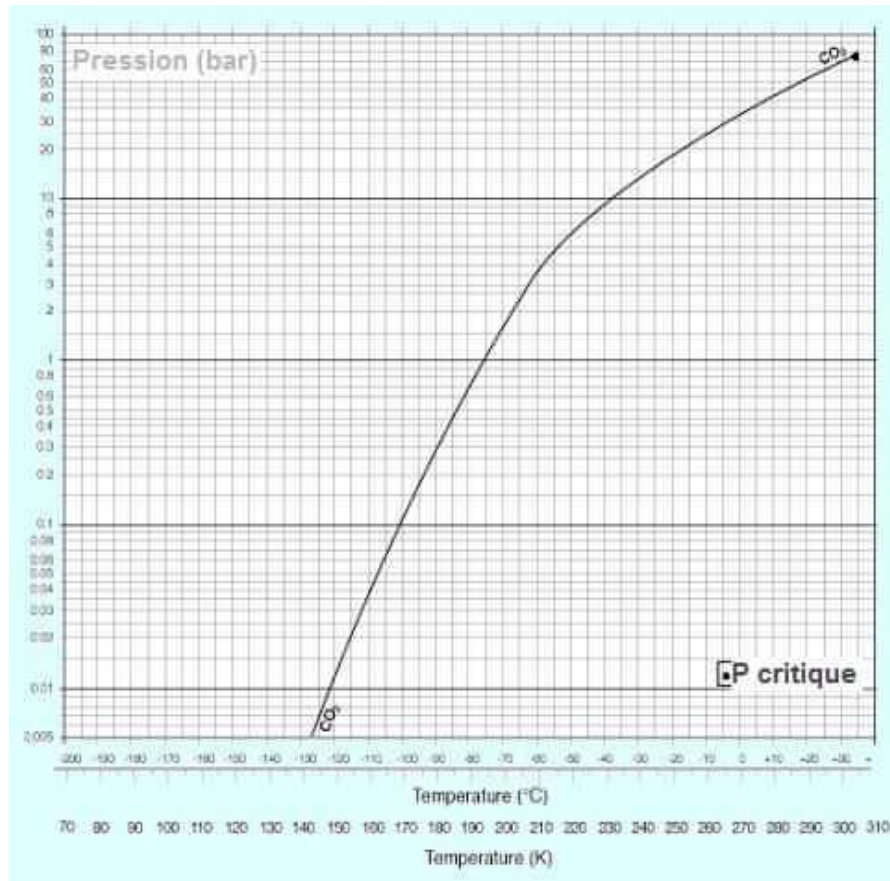


Figure II .3:Montre d'émission de CO<sub>2</sub> par secteur [22].

- **Propriétés**

Le CO<sub>2</sub> gazeux a une odeur très légèrement irritante, il est incolore et plus lourd que l'air.

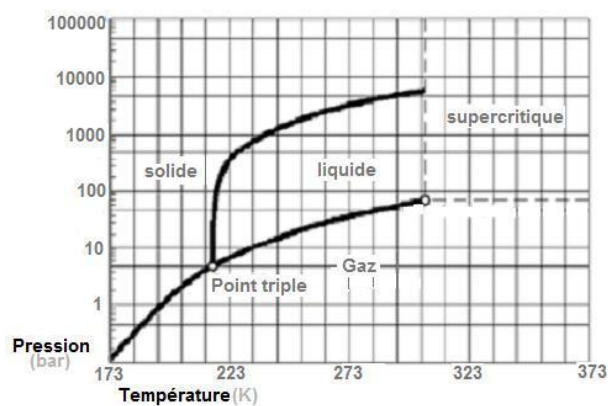
En solution aqueuse, il forme l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> <=> H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ) qui est trop instable pour pouvoir être isolé facilement.



**Figure (II .4):** Graphique de tension de vapeur en fonction de la température[22].

Le diagramme des phases du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ , anhydride ou gaz carbonique) ci-dessous, montre que, contrairement à l'eau, la courbe solide (glace carbonique) et liquide ( $\text{CO}_2$  liquide) présente une pente positive : la glace de  $\text{CO}_2$  est plus dense que le gaz liquéfié.

Nota : Masse volumique de la phase liquide (à  $-20^\circ\text{C}$  et 19,7 bar) :  $1032\text{ kg/m}^3$  et Masse volumique du solide :  $1562\text{ kg/m}^3$ .



**Figure II .5:** Seul gaz présent sous quatre formes : solide, liquide, gazeuse et supercritique[22]

Rappel :  $1\text{ bar} = 1000\text{ hPa} = 0,1\text{ MPa}$

Par ailleurs, le point triple (Température =  $-56,6\text{ °C}$  ( $216,5\text{ K}$ ) et Pression :  $5180\text{ hPa}$  [ $5,18\text{ bar}$ ]) est supérieur à la pression atmosphérique "normale" de  $1013,25\text{ hPa}$  ( $1,013\text{ bar}$ ), ainsi donc le  $\text{CO}_2$  liquide ne peut exister à cette pression (il ne peut donc fondre, ni bouillir à cette pression), par contre il peut se sublimer à toutes pressions inférieures.

Le Point Critique se situe à  $P_c = 7,375\text{ MPa}$  ( $73,75\text{ bar}$ ) et  $T_c = 30,95\text{ °C}$  [ $304,1\text{ K}$ ].

Le  $\text{CO}_2$  solide est appelé glace sèche (car elle ne fond pas, elle se sublime). À noter qu'à  $1\text{ atm}$ , la température de sublimation de cette glace sèche est de  $-78,2\text{ °C}$  ( $194,95\text{ K}$ ). Le  $\text{CO}_2$  se transporte habituellement à l'état liquide dans des cylindres d'acier sous pression ( $-20\text{ °C}$  et  $20\text{ bar}$ ).

**Chapitre III : La  
décarbonatation du gaz  
naturel**

### III. 1. Introduction

La décarbonatation est un procédé qui vise à réduire la teneur en dioxyde de carbone, plus spécifiquement en dioxyde de carbone «CO<sub>2</sub>»; aussi appelé gaz carbonique, est un gaz incolore, inerte et toxique. Le CO<sub>2</sub> est l'un des principaux gaz à effet de serre. Il possède une durée de vie dans l'atmosphère d'environ 100 ans.

On procède à la décarbonatation du gaz naturel afin de :

- Réduire les risques de corrosion des pipes surtout en présence de molécules d'eau libres.
- éliminer les risques de solidification dans les procédés cryogéniques.
- Garder un meilleur pouvoir calorifique[6].

### III.2. Spécification typiques pour un gaz de vente

- ✓ CO<sub>2</sub> < 2.5%
- ✓ H<sub>2</sub>S + COS < 5 mg /Nm<sup>3</sup>
- ✓ Mercaptans < 6 mg/Nm<sup>3</sup>
- ✓ Soufre total < 30 mg/Nm<sup>3</sup>
- ✓ H<sub>2</sub>O ≤ 0,01 ppm (-8°C à 70 bar)

### III.3. Spécifications applicables pour un gaz avant liquéfaction

- ✓ H<sub>2</sub>S ≤ 4 ppm
- ✓ CO<sub>2</sub> ≤ 70 ppm
- ✓ H<sub>2</sub>O ≤ 1 ppm
- ✓ Hg ≤ 0.01 µg /Nm<sup>3</sup> [8].

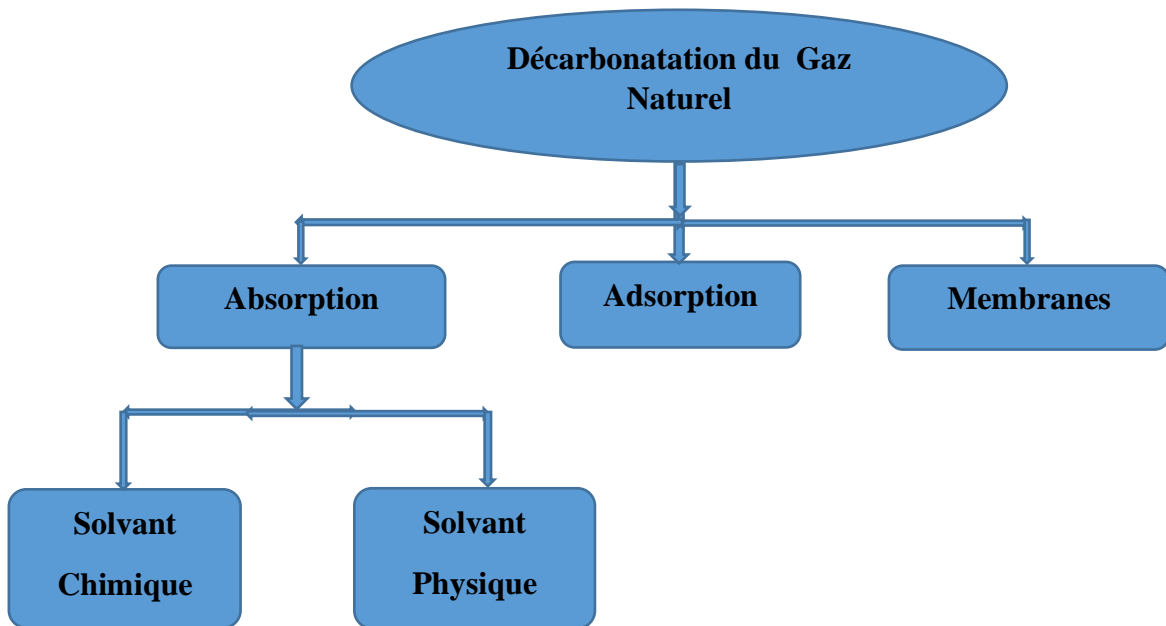


Figure III .1. Différentes méthodes pour la capture du dioxyde de carbone [6].

#### III.4. Décarbonation du gaz naturel par absorption

##### III.4.1. Absorption par solvants physiques

Le premier solvant physique historique est l'eau, mais les gaz acides ont une trop faible solubilité dans l'eau pour que ce solvant puisse être efficace. Le méthanol et le Carbonate de propylène sont les plus anciens solvants commercialisés. Les solvants physiques les plus connus et les plus commercialisés sont rassemblés dans le Tableau (Tableau .III. 1) :

Tableau .III. 1 : Solvant d'absorption physique [9].

Procédé	Fluor	Purisol	Selexol	IFPxol
Solvant physique	Carbonate de Propylene (PC)	N-Methyl-2 pyrrolidone (NMP)	Dimethylether de polyethylene glycol (DEPG)	Methanol
Masse Moleculaire	102	99	280	32
Congélation °C	-48	-24	-28	-92

#### III.4.2. Critères de sélection d'un solvant physique

- Capacité élevée d'absorption du CO<sub>2</sub>.
- Faible pression de vapeur.
- Faible capacité d'absorption des hydrocarbures.

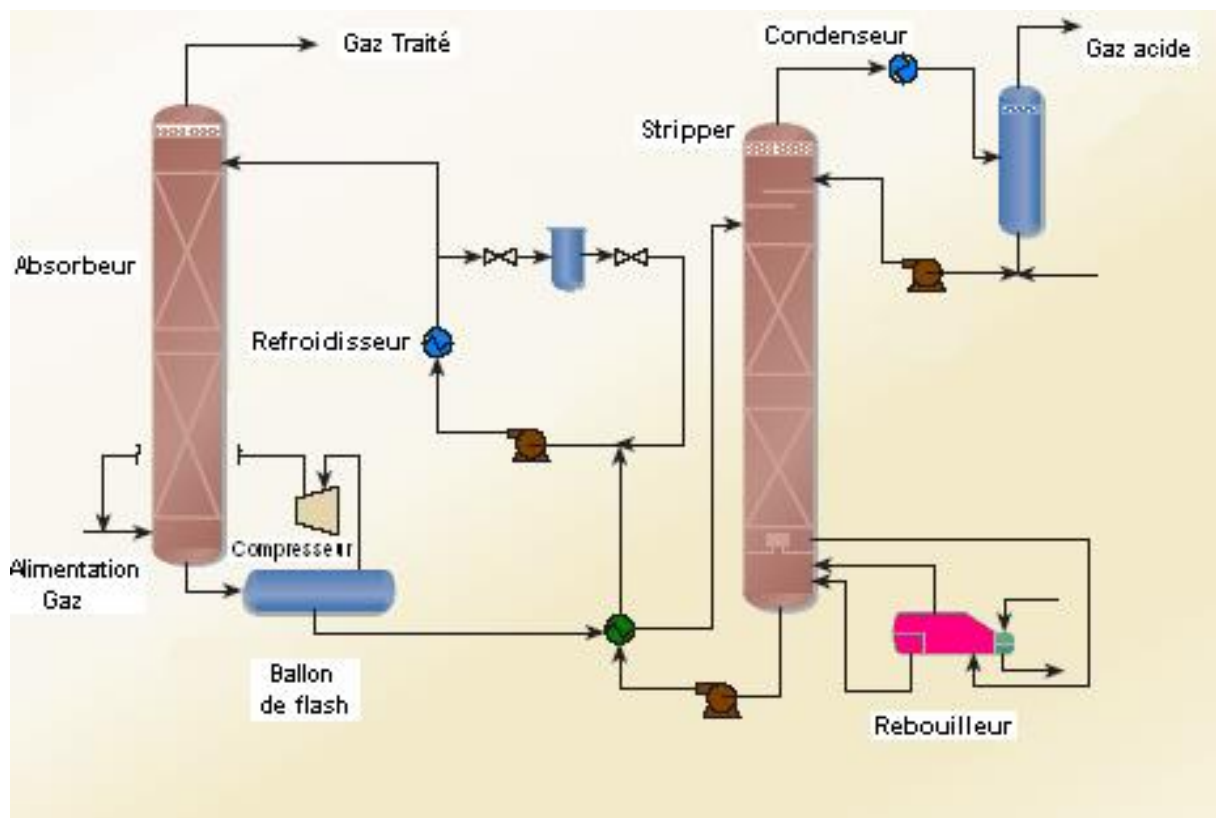


Figure III. 2. Schéma technologie de la décarbonation par solvants physique[9].

### III. 4. 3.Absorption par solvants chimiques

L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz et un liquide afin de solubiliser préférentiellement un composé. Dans le liquide, ou solvant, le composé dissous

S'appelle le soluté. Cette opération nécessite un transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide. La désorption de ce composé s'effectue quand le transfert se fait de la phase liquide à la phase gazeuse. La solubilité du gaz dans le liquide, à température et pression donnée, est la concentration du gaz dissous dans le liquide à l'équilibre[3].

- Absorption



Régénération



Solvants Chimiques Utilisés:

- Solvants Organiques : Amines
- Solvants Inorganiques : Carbonate de potassium

#### III.4.3.1. Mécanismes de l'absorption chimique

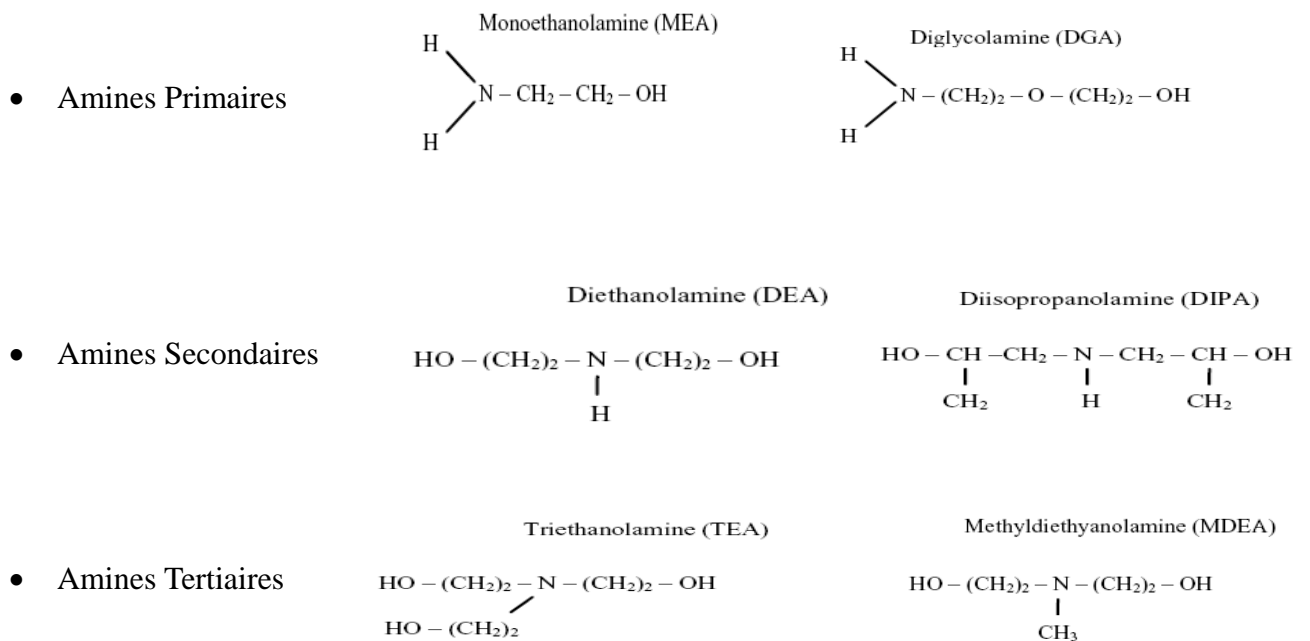
- ✓ Transfert du de 1 CO<sub>2</sub> a phase gazeuse vers le solvant.
- ✓ Réaction chimique du avec CO<sub>2</sub> le solvant.

#### III.4.3.2 Critères de sélection d'un solvant chimique

- Propriétés générales
  - ✓ Capacité d'absorption
  - ✓ Réactivité
  - ✓ Sélectivité
  - ✓ Absorption d'autres contaminants
  - ✓ Absorption des hydrocarbures
  - ✓ Chaleur de réaction
- Propriétés chimiques
  - ✓ Stabilité chimique

- ✓ Régénérable
- ✓ Corrosivité
- ✓ Toxicité
- Propriétés physiques
- ✓ Volatilité
- ✓ Densité
- ✓ Viscosité [11].

#### III.4.4.Solvants chimiques utilisés[11].



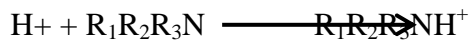
#### III. 4.5.Réactions chimiques: Amines et CO<sub>2</sub>

- ✓ Amines Primaires et Secondaires
  - Formation de sels de carbamate
 
$$\text{CO}_2 + \text{R}_1\text{R}_2\text{NH} \longrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{N} + \text{HCOO}^-$$

$$\text{R}_1\text{R}_2\text{N} + \text{HCOO}^- + \text{R}_1\text{R}_2\text{NH} \longrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^- + \text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2 +$$

$$\text{CO}_2 + 2\text{R}_1\text{R}_2\text{NH} \longrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{NCOO}^-$$
  - Réaction rapide
  - 1 mole d'amine réagit avec 0.5 moles de CO<sub>2</sub>
- Amines Tertiaires
  - Formation uniquement de bicarbonate :
 
$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$$



- Réaction lente
- 1 mole d'amine réagit avec 1 mole de  $CO_2$ [3].

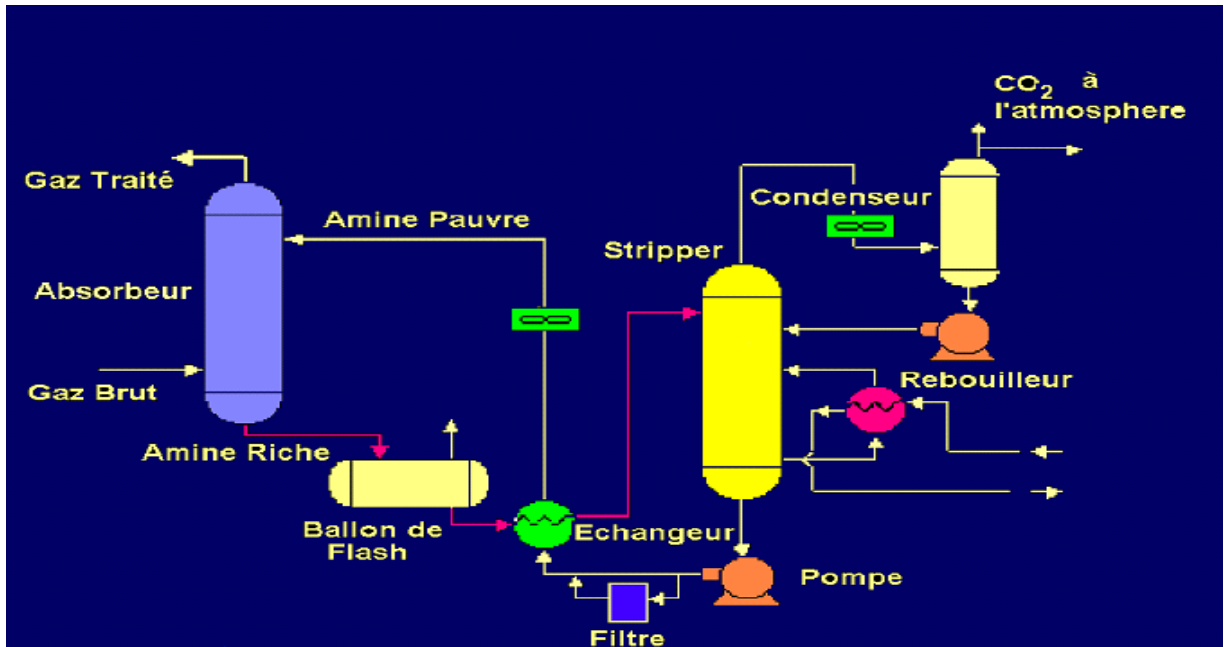


Figure III .3.Schéma technologique de la décarbonatation par solvants chimique[14].

- Solvant inorganique (carbonate de potassium) :

Les carbonates réagissent de manière réversible avec le dioxyde de carbone. Cependant, à température ambiante, leur vitesse d'absorption est réduite et ils demandent des débits de solution très élevés par rapport aux amines. Par conséquent, les carbonates n'étaient pas utilisés [15].

Le schéma de principe d'un procédé de lavage au carbonate de potassium (fig. III.5) est similaire à celui qui a été décrit pour les procédés aux amines, mais les solutions de carbonate de potassium utilisées sont en général plus concentrées (20 à 40 pour cent) que les solutions d'amines. Ce procédé a été employé, à l'origine, pour éliminer le dioxyde de carbone, mais l'hydrogène sulfuré est également absorbé.

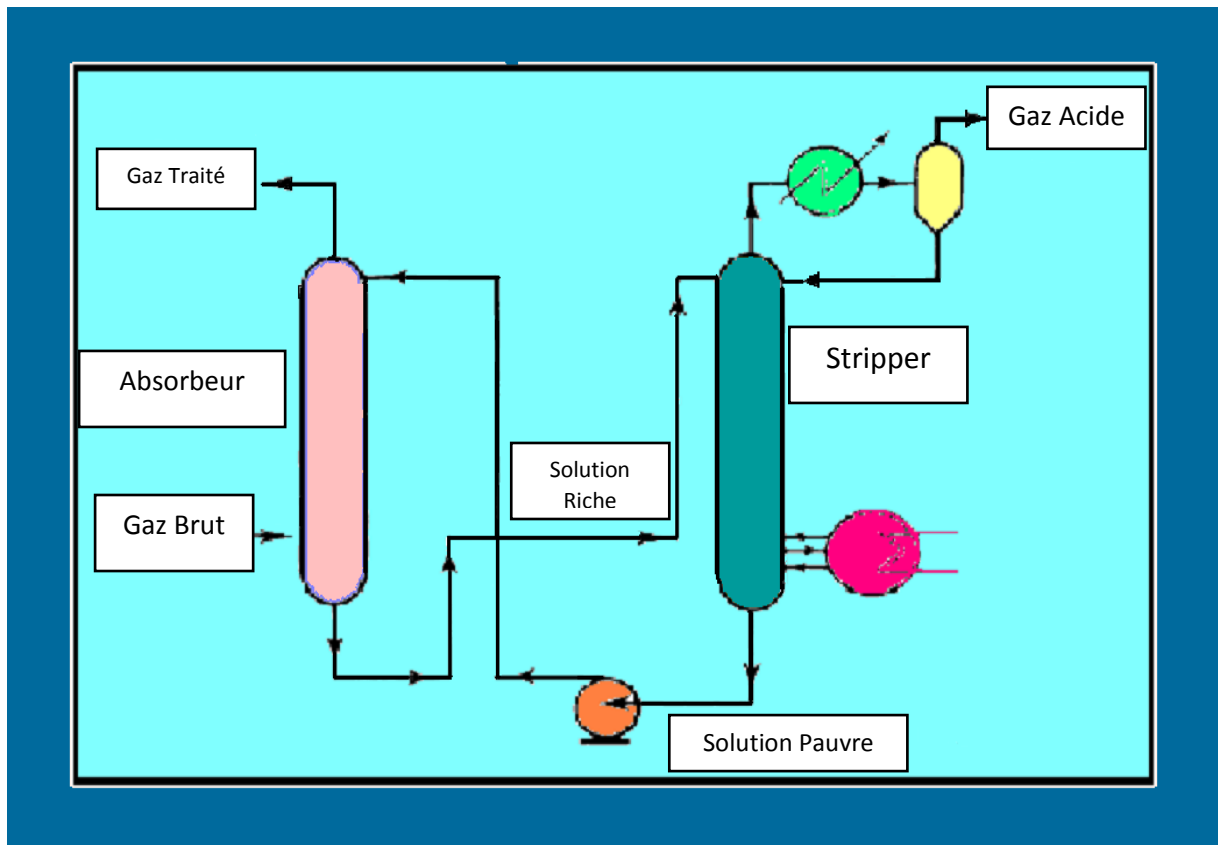
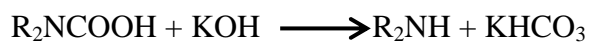
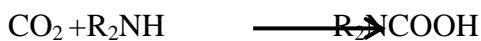


Figure III.4. procédé au carbonate de potassium [3].

- Solvant : Carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ )
- Concentration : 30% massique
- Reaction chimique:  $K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2KHCO_3$
- $K_2CO_3 + H_2S \longrightarrow KHS + KHCO_3$

#### III.4.6. Procédé Benfield

Un agent activant ( diéthanolamine: DEA) est rajouté à la solution de carbonate de potassium pour augmenter la vitesse de réaction et diminuer les besoins énergétiques.



Le procédé utilisant le carbonate de potassium ne convient pas pour la décarbonation des gaz qui contiennent très peu de  $CO_2$ .

- Procédé sous licence offert par UOP
- Concentration de  $CO_2$  (vol) : 5 - 35%
- Pression opératoire : 150 – 1800 psia
- Gaz traité : spécifications pipeline.

### III.4.7. Comparaison des amines

Le tableau montre les critères de la différence les amines suivant :

**Tableau III.2 : Montre la différence des amines par des normes [9].**

<b>Critères</b>	<b>MEA amine primaire</b>	<b>DEA Amine second</b>	<b>MDEA Amine tertiaire</b>
Corrosivité	Forte	Moins MEA	Faible
Besoin énergétique	Elevé	moins MEA	Le plus bas
Dégradation en présence de CO <sub>2</sub> et COS	Forte	Résistant	Résistant
Dégradation en présence de O <sub>2</sub>	Oui	Oui	Oui
Cout	Faible	Plus MEA	Le plus élevé
Réactivité	Forte	Moins MEA	La plus faible
Capacité d'absorption	Faible	Plus MEA	La plus élevée
Vitesse d'absorption	Elevée	2 fois moins	30 x moins

### III.5. Les problèmes rencontrés dans les procédés par décarbonatation aux amines

- ✓ Corrosion
- ✓ Moussage
- ✓ Entartrage
- ✓ Perte de solvant

#### III.5.1. La corrosion

La corrosion a lieu en général dans les endroits où circule l'amine riche, ainsi que la régénération

##### III.5.1.1. Causes de la Corrosion

- **CO<sub>2</sub>**: une forte concentration de CO<sub>2</sub> dans le GN peut conduire à la dégradation de l'amine.

- **Produits de dégradation corrosifs**

Amine + CO<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  Oxazolidoneet Hydroxyethylethylenediamine  
(dégradation thermique)

- **O<sub>2</sub>**: L'oxygène peut mener à la dégradation de l'amine. Une concentration de 100 ppm est suffisante pour dégrader l'amine du à la formation d'acides organiques.

Amine + O<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  Acides carboxylique

- **Particules solides**: Concentration élevée dans le solvant est souvent la cause d'une corrosion par érosion.
- **Température trop élevée dans le rebouilleur**: peut causer la dégradation de l'amine.

- **Formation de sels d'amine thermiquement stable.**

- **Métallurgie inadéquate.**

##### III.5.1.2. Impact de la corrosion

Favorise le moussage et la perte effective d'amine.

- Accumulation des produits de corrosion au niveau des équipements d'échange thermique.

- Augmentation des coûts de filtration due essentiellement au remplacement fréquent des filtres.
- Érosion au niveau des pipes et des pompes.
- Moussage [10].

### III.5.2. Le moussage

Le moussage est un phénomène où il y a formation de la mousse, c'est un système hétérogène composé d'une phase gazeuse et d'un milieu dispersant liquide étiré en pellicule.

L'application des solutions d'amines produit une formation de mousse, qui est un problème concret, puisque les séparateurs installés en tête de colonne, la solution de amine sort sous forme de mousse, soit avec le  $\text{CO}_2$  soit avec le gaz traité [11].

En cas de moussage les pertes en amine augmentent et l'efficacité du phénomène d'absorption est réduite. Dans ce cas il faut impérativement réduire la capacité de gaz entrante dans l'absorbeur.

Le moussage affecte l'efficacité de transfert de masse sur les plateaux par un mauvais contact entre le gaz à traiter et l'amine [13].

#### III.5.2.1. Causes Possibles du Moussage

- Température élevée du solvant pauvre à l'entrée de l'absorbeur
- Hydrocarbures liquides
- Produits de dégradation
- Produits de corrosion
- Particules solides
- Produits injectés en amont
- Sels formés stables thermiquement
- Prévention du Moussage
- Séparation adéquate du gaz à l'entrée.
- Filtration du solvant.
- Élimination ou neutralisation des produits de dégradation et des sels thermiquement stable.
- Injection d'inhibiteur de mousse.

#### III.5.2.2. Pertes de la solution d'amine

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

✓ **Pertes par entrainement :**

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

✓ **Pertes par dégradation :**

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

✓ **Pertes par évaporation :**

La vaporisation d'amine est due à une élévation de la tension de la vapeur de l'amine, la température et la concentration de l'amine. Ces pertes seront récupérées par un simple lavage à l'eau [10].

### III.6. Comparaison entre solvants chimique et physiques

La capacité d'absorption des gaz acides par les solvants physiques est plus importante que celle des solvants chimiques lorsque la pression partielle des gaz acides est élevée.

L'absorption par un solvant physique permet au solvant d'être partiellement régénéré par:

- Une réduction de pression
- Cela permet des économies d'énergie en comparaison aux solvants chimiques.

La capacité d'absorption des gaz acides par les solvants physiques est plus importante que celle des solvants chimique lorsque la pression partielle des gaz acides est élevée[14].

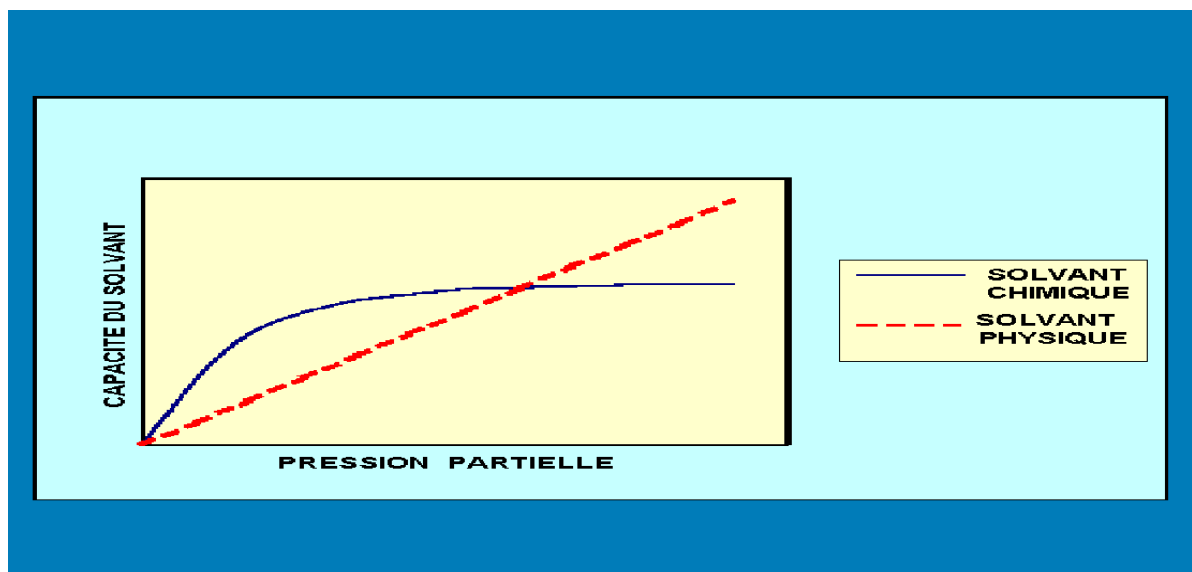


Figure III.5 : la courbe représente Comparaison entre solvants chimique et physiques[14].

### III.7. Décarbonatation du gaz naturel par adsorption

Les procédés d'adsorption consistent à exploiter la capacité de certains solides à concentrer sur leurs surfaces des substances, pour les extraire d'un mélange liquide ou gazeux. Un constituant du mélange, l'adsorbat, s'adsorbe sur un solide, l'adsorbant. Les processus d'adsorption sont de deux types. Le premier consiste en la chimisorption de l'adsorbat, ce qui consiste en la création de liaisons chimiques fortes avec la surface du solide. Ce processus n'est pas toujours réversible. Le second, la physisorption, met en jeu des forces de van der Waal et des forces dues aux interactions électrostatiques. Quand ces forces d'interactions sont plus importantes que celles existant entre les molécules du gaz, celui-ci peut se condenser à la surface du solide.

Le phénomène est alors parfaitement réversible par augmentation de la température ou par abaissement de la pression [9].

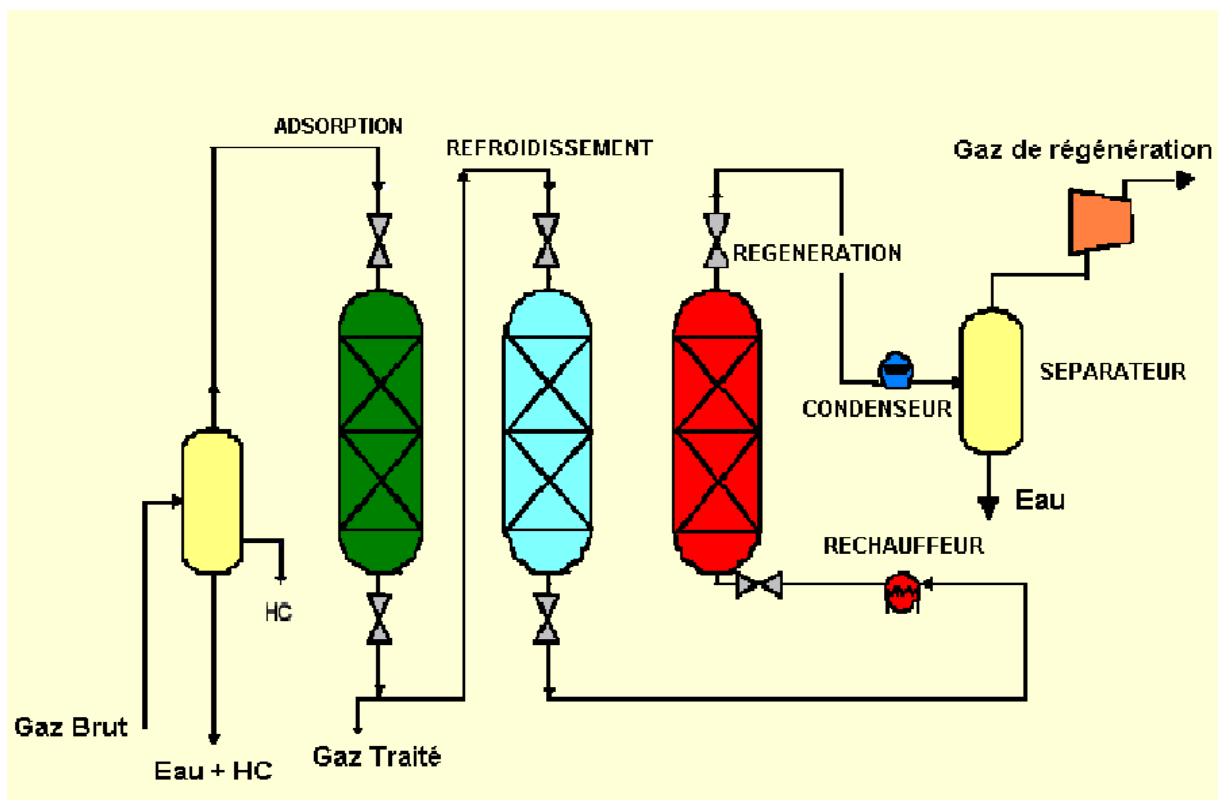


Figure III.6 : Procède de purification par adsorption[9].

### III.8. Décarbonatation du gaz naturel par membrane

Séparation par membrane est déjà appliquée industriellement pour réaliser la décarbonatation du gaz naturel. Ces unités ne sont utilisées que pour de petites capacités. La mise en œuvre de la séparation par membrane permet de réaliser simultanément la décarbonatation et la déshydratation du gaz naturel.

Le schéma de principe d'une opération de séparation par membrane est représenté

sur la figure (III.07).

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[3].

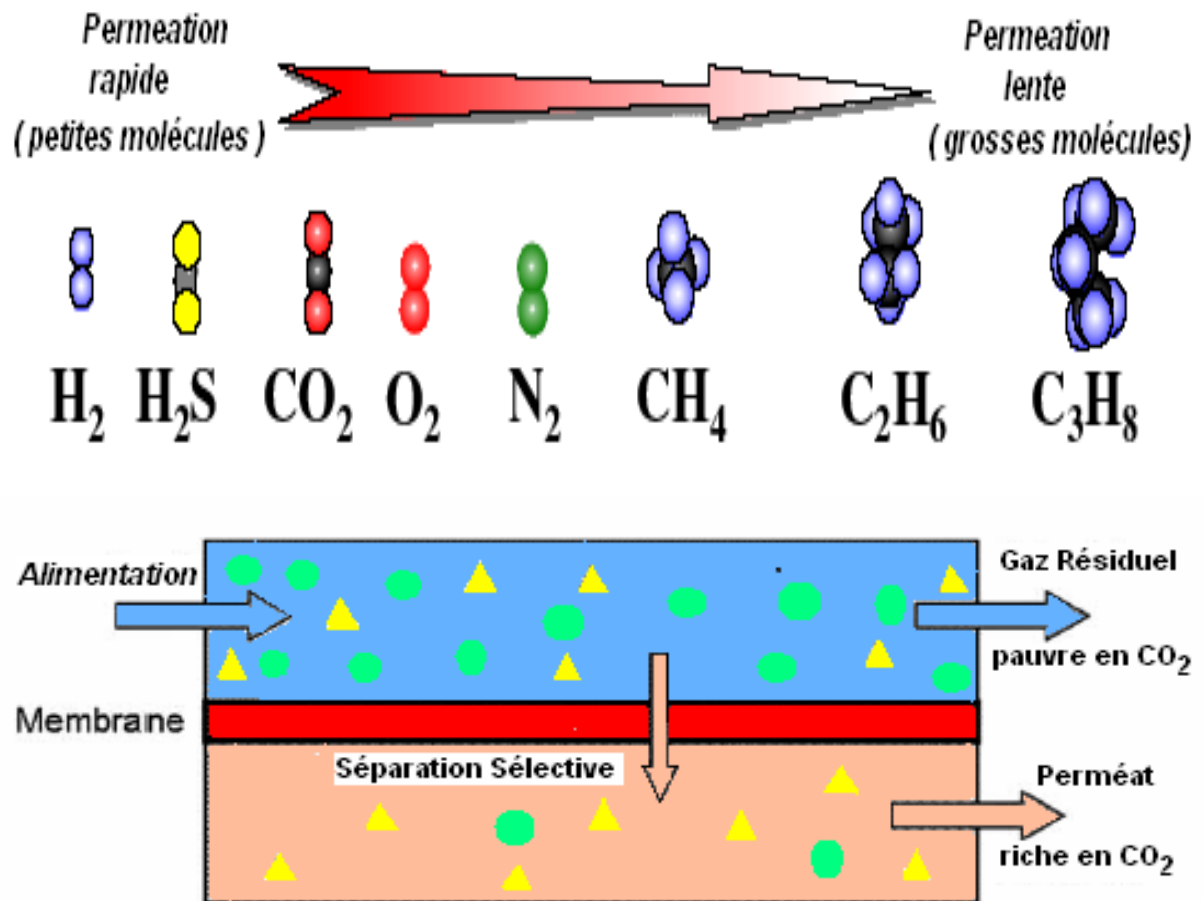


Figure III.7 : Procède à membranes pour la séparation des gaz [3].

Le tableau suivant montre les Déférant des options technologiques

**Tableau III.3: Le tableau montre une différence des options technologiques[3].**

Absorption chimique	Absorption physique	Adsorption	Perméation par membrane
<b>Technologie Maitrisée</b>	<b>Besoins énergétiques Faibles</b>	<b>Disponibilité commerciale</b>	<b>Peu de maintenance</b>
<b>Perte et dégradation de solvant</b>	<b>Solubilité des HC</b>	<b>Faible capacité d'adsorption</b>	<b>Peu d'espace</b>
<b>Besoins énergétiques Elevés</b>	<b>Pression opératoire élevée</b>	<b>Faible sélectivité</b>	<b>Perte d'HC élevée</b>
	<b>Pression partielle du CO<sub>2</sub> élevée</b>		<b>Pression opératoire élevée</b>



**Chapitre IV: Partie  
simulation HAYSYS**

### IV.1. Définition de HYSYS

Le Simulateur HYSYS est un ensemble des modèles mathématiques des opérations unitaires (ballon, colonne de distillation, compresseur, vanne...etc.), ces opérations sont connectées dans un schéma de procédé PFD par le courant d'information généré dans ces opérations.

Donc le HYSYS est un programme informatique pour la simulation des procédés de l'industrie de gaz, des procédés de raffinage et de la pétrochimie,

- A l'état stationnaire.
- En situation dynamique.

Le HYSYS peut être utilisé pour :

- Engineering.
- Établissement des bilans de matière et d'énergie d'un procédé industriel.
- Dimensionnement des équipements.
- Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de composition de l'alimentation.

### IV.2. Présentation du logiciel de simulation HYSYS

HYSYS n'est pas le logiciel de simulation le plus flexible, ni le plus utilisé dans l'industrie, mais il a l'avantage d'être convivial et facile à utiliser une fois que les éléments de base sont compris. HYSYS a été développé pour l'industrie du pétrole, bien qu'il soit utilisé pour d'autres types de procédés chimiques. Les simulations sont accomplies en utilisant les outils des menus. En plus, il dispose d'une interface graphique pour la construction des diagrammes du procédé ( PDF – Process Flow Diagrams)[18].

### IV.3. La composition du gaz naturel de région RHOUDE NOUSS

Le tableau montre la composition de gaz naturel de Région RHOUDE NOUSS

**Tableau IV.1. La composition de gaz naturel de Région RHOUDE NOUSS dans le logiciel HYSYS**

Constituants	% molaire	Xi'	Débitmolaire(kgmole /h)
N <sub>2</sub>	0.11	0.0011	30.8107
CO <sub>2</sub>	0.61	0.0061	170.8593
CH <sub>4</sub>	85.34	0.8534	23903.504
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8.56	0.0856	2397.6328
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.33	0.0333	932.724
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.84	0.0084	235.2817
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.8	0.008	224.0778
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.21	0.0021	58.8204
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.11	0.0011	30.8107
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.06	0.0006	16.8058
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.03	0.0003	8.4029
Total	100	1	28009.73

Les paramètres opératoires de gaz naturel de la région RHOUDE NOUSS sont utilisés dans la simulation par logiciel HYSYS

**Tableau IV.2. Les Paramètres de gaz naturel de la région RHOUDE NOUSS utilisés dans la simulation**

Paramètres	Gazd'alimentant
Température(C°)	61
Pression (bar)	94.68
Débitmolaire (kmole /h)	28009.73
Débitmassique (kg/h)	540587.78

#### IV.4. Les étapes appliquées dans la simulation

Durant la simulation on fait garder les conditions opératoire de la region RHOURE NOUSS (TableauIV.2) et on fait varier la teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz d'alimentation.

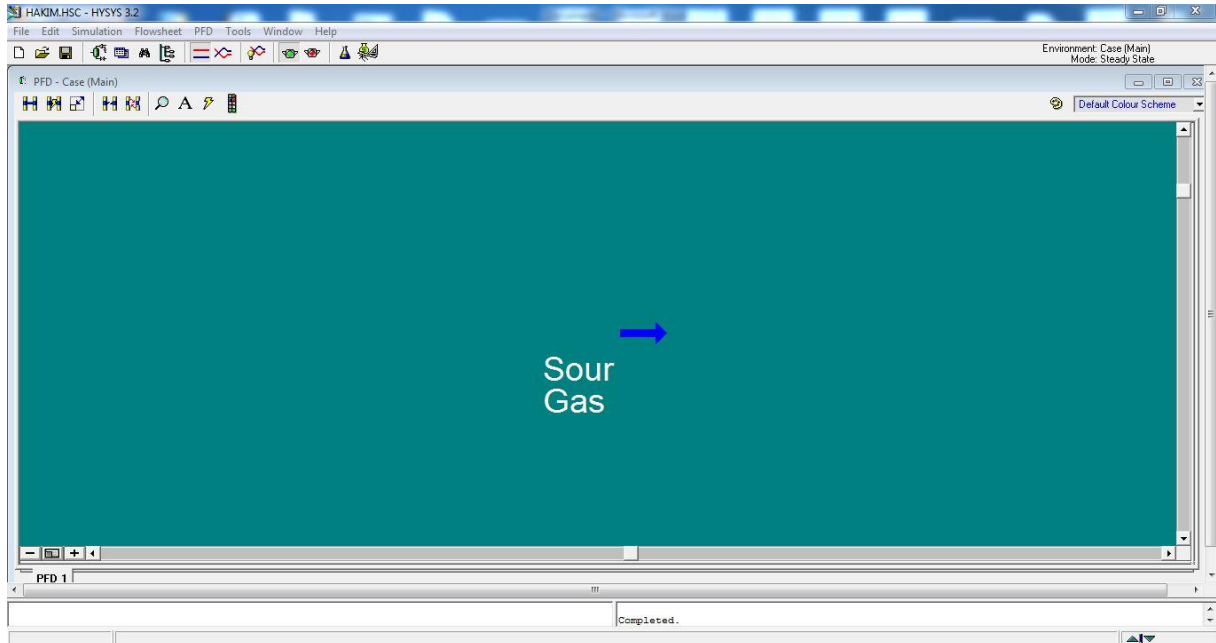


Figure IV.2. Interface HYSYS : gaz d'alimentation

Worksheet	Stream Name	Sour Gas
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0.9652
	Temperature [C]	60.00
Properties	Pressure [kPa]	9400
Composition	Molar Flow [kgmole/h]	2.672e+004
	Mass Flow [kg/h]	7.301e+005
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	1520
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-1.795e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	194.6
	Heat Flow [kJ/h]	-4.797e+009
Cost Parameters	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	<empty>
	Fluid Package	Basis-1

Figure IV.3. Les conditions opératoire d'alimentation.

Sur l'interface HYSYS (figure IV.3) comme il est encadré on peut modifier la teneur en CO<sub>2</sub>

	MoleFraction
Nitrogen	0.0011
CO2	0.0160
Methane	0.8425
Ethane	0.0845
Propane	0.0329
i-Butane	0.0083
n-Butane	0.0079
i-Pentane	0.0021
n-Pentane	0.0039
n-Hexane	0.0006
n-Heptane	0.0003
H2O	0.0000

Figure IV.4. La composition molaire de source le gaz traité

Worksheet	Stream Name	Sour Gas
	Molecular Weight	19.69
Conditions	Molar Density [kgmole/m <sup>3</sup> ]	3.561
<b>Properties</b>	Mass Density [kg/m <sup>3</sup> ]	70.13
	Act. Volume Flow [m <sup>3</sup> /h]	7504
Composition	Mass Enthalpy [kJ/kg]	-4173
K Value	Mass Entropy [kJ/kg-C]	9.927
User Variables	Heat Capacity [kJ/kgmole-C]	44.16
Notes	Mass Heat Capacity [kJ/kg-C]	2.242
	Lower Heating Value [kJ/kgmole]	9.306e+005
Cost Parameters	Mass Lower Heating Value [kJ/kg]	4.725e+004
	Phase Fraction [Vol. Basis]	0.9353
	Phase Fraction [Mass Basis]	0.9146
	Partial Pressure of CO <sub>2</sub> [kPa]	150.4
	Cost Based on Flow [Cost/s]	0.0000
	Act. Gas Flow [ACT_m <sup>3</sup> /h]	<empty>
	Avg. Liq. Density [kgmole/m <sup>3</sup> ]	17.10
	Specific Heat [kJ/kgmole-C]	44.16
	Std. Gas Flow [STD_m <sup>3</sup> /h]	6.318e+005
	Std. Ideal Liq. Mass Density [kg/m <sup>3</sup> ]	336.7
	Act. Liq. Flow [m <sup>3</sup> /s]	6.691e-003
	Z Factor	<empty>
	Watson K	18.21
	User Property	<empty>
	Cp/(Cp - R)	1.232
	Cp/Cv	1.218
	Heat of Vap. [kJ/kgmole]	1.390e+004
	Kinematic Viscosity [cSt]	<empty>
	Liq. Mass Density [Std. Cond] [kg/m <sup>3</sup> ]	<empty>
	Cv [kJ/kgmole-C]	36.26

Figure IV.5. Les propriétés thermodynamiques du gaz d'alimentation.

#### IV.4.1. Présentation des résultats des propriétés thermodynamiques du gaz d'alimentation après simulation

Le tableau suivant représente la variation des propriétés thermodynamiques du gaz en fonction de la teneur en CO<sub>2</sub>.

**Tableau IV.3. Les propriétés thermodynamiques du gaz en fonction de la teneur en CO<sub>2</sub> après la simulation.**

% CO <sub>2</sub>	0.016	0.011	0.009	0.0061	0.004	0.002	0.0001
Densité (kg mole/m <sup>3</sup> )	3.561	3.562	3.562	3.562	3.563	3.563	3.508
Pression partielle de CO <sub>2</sub> (bar)	1.504	1.037	0.847	0.5751	0.3772	0.1886	1.399.10 <sup>-2</sup>
Enthalpie (Kj/Kg)	-4250	-4121	-4097	-4066	-4043	-4020	-6570
Entropie (Kj/kg.C°)	9.844	9.983	10.01	10.04	10.06	10.09	7.124
Chaleur spécifique (Kj/Kgmole.C°)	44.12	44.18	44.19	44.21	44.22	44.23	42.49
Cp/Cv	1.218	1.218	1.218	1.217	1.217	1.217	1.233
Cp/(Cp-R)	1.232	1.232	1.232	1.232	1.232	1.231	1.243
Cv (Kj/Kgmole.C°)	36.22	36.29	36.30	36.31	36.33	36.34	34.47
Capacité calorifique (Kj/kgmole.C°)	44.12	44.18	44.19	44.21	44.22	44.23	42.49

Après le calcul dans logiciel HAYSYS nous obtenons les courbe suivant :

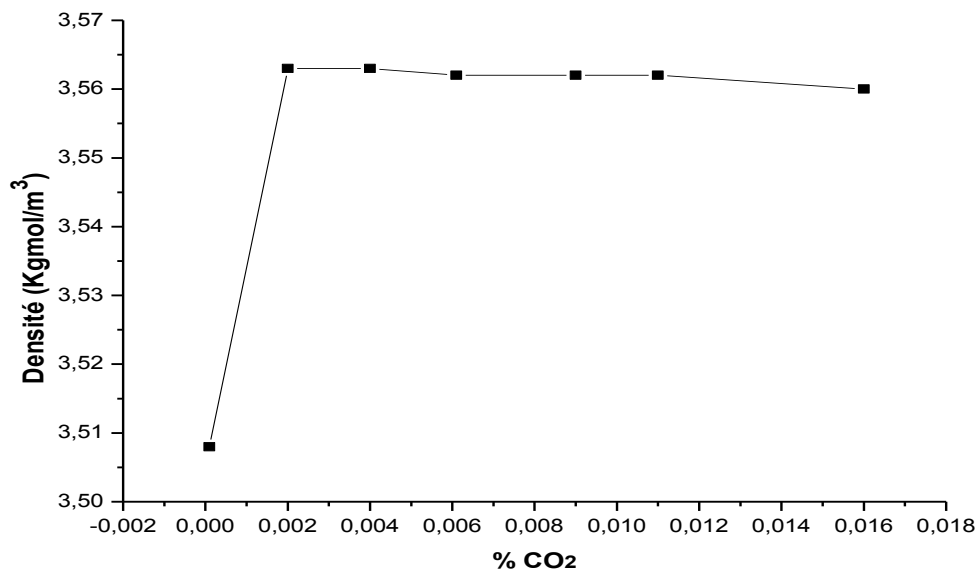


Figure IV.6. Evolution de la densité en fraction de CO<sub>2</sub>.

- La densité du gaz augmente avec l'augmentation du teneur de CO<sub>2</sub>, puis on note de la stabilité de la valeur de la densité en fraction de CO<sub>2</sub> à 3,56

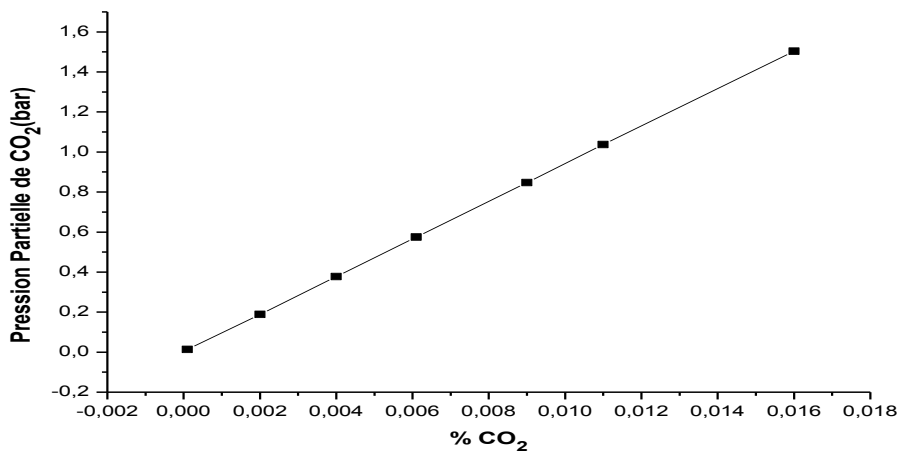
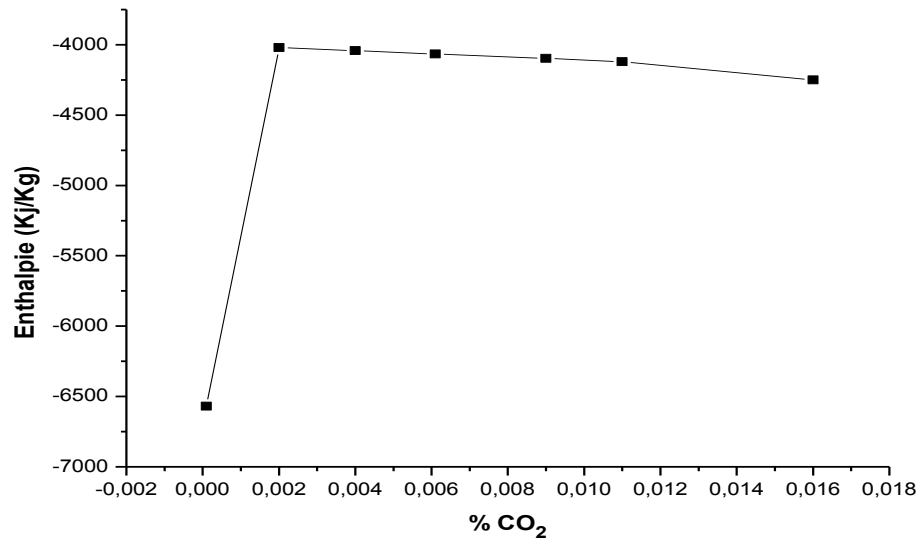


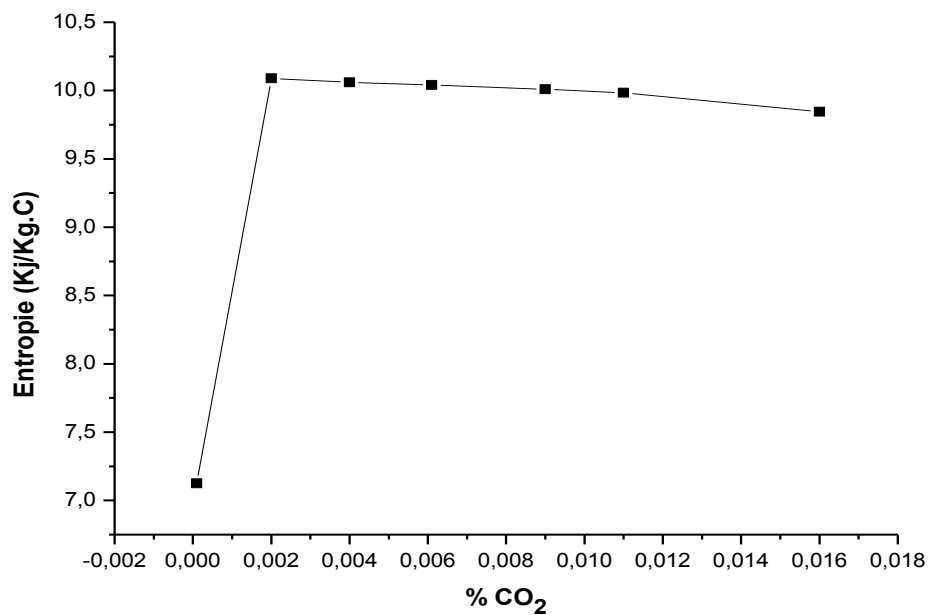
Figure IV.7. Evolution de la pression partielle de CO<sub>2</sub> en fraction de CO<sub>2</sub>.

- La pression partielle de CO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation du teneur de CO<sub>2</sub>



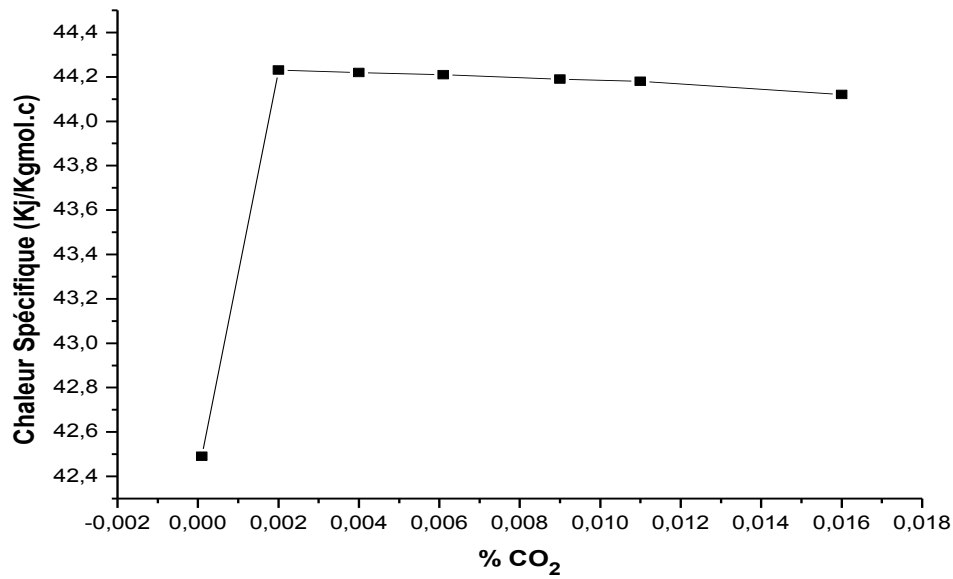
**Figure IV.8. Evolution de l'enthalpie en fonction de la fraction de CO<sub>2</sub>.**

- L'enthalpie du gaz augmente avec l'augmentation de la teneur de CO<sub>2</sub>, après on constate la stabilité de la valeur d'enthalpie en fonction de CO<sub>2</sub> à -4250



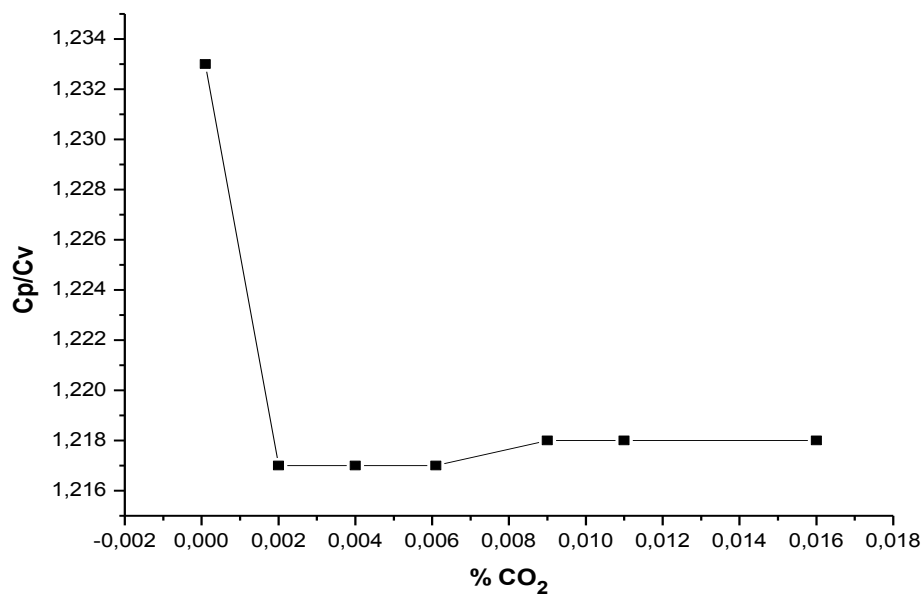
**Figure IV.9. Evolution de l'entropie en fonction de la fraction de CO<sub>2</sub>.**

- L'entropie du gaz augmente avec l'augmentation de la teneur de CO<sub>2</sub>, après l'augmentation note de la stabilité de la valeur d'entropie en fonction de CO<sub>2</sub> à 9,84



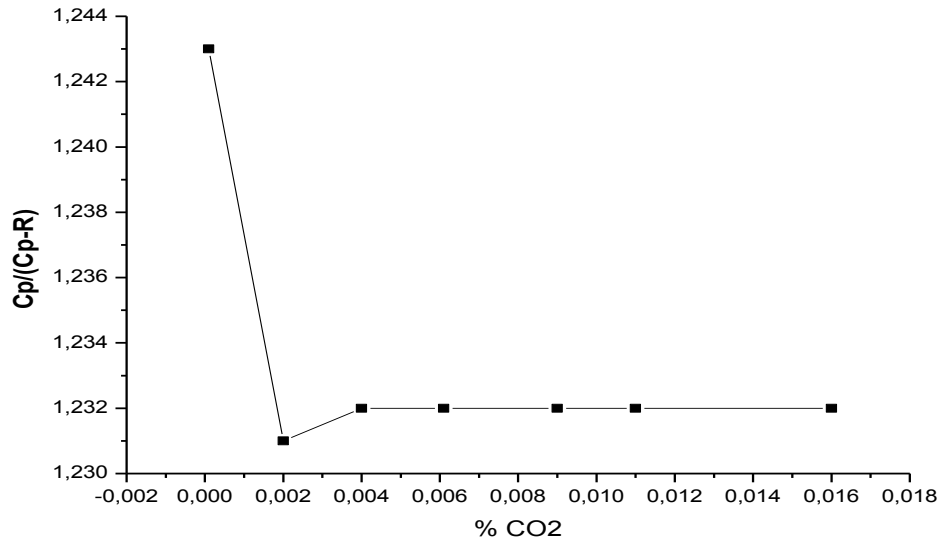
**Figure IV.10. Evolution de la chaleur spécifique en fraction de CO<sub>2</sub>.**

- La chaleur spécifique du gaz augmente avec l'augmentation du teneur de CO<sub>2</sub>, après l'augmentation note de la stabilité de la valeur chaleur spécifique en fraction de CO<sub>2</sub> à 44,12



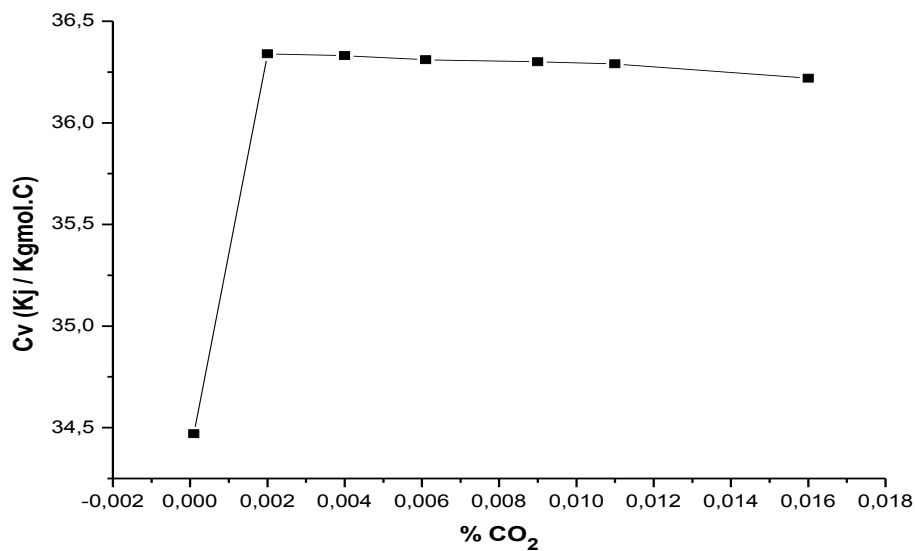
**Figure IV.11. Evolution du Cp/Cv en fraction de CO<sub>2</sub>.**

- Cp/ Cv du gaz diminution avec augmentation du teneur de CO<sub>2</sub>, après la diminution note de la stabilité de la valeur Cp /Cv en fraction de CO<sub>2</sub> à 1,21



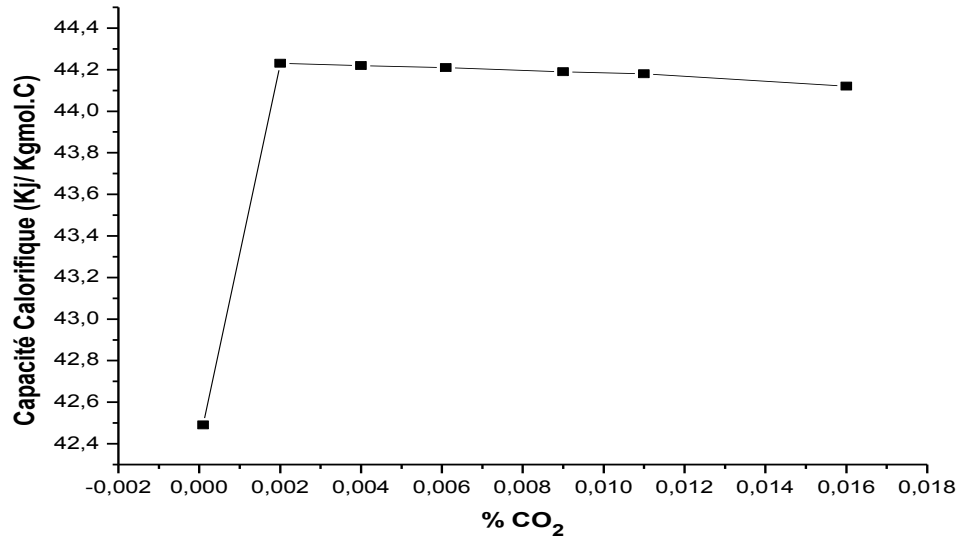
**Figure IV.12. Evolution du  $C_p/(C_p-R)$  en fraction de  $CO_2$ .**

- $C_p/(C_p-R)$  du gaz diminue avec l'augmentation de la teneur en  $CO_2$ , après la diminution, on note la stabilité de la valeur  $C_p/(C_p-R)$  en fraction de  $CO_2$  à 1,23



**Figure IV.13. Evolution du  $C_v$  en fraction de  $CO_2$ .**

- $C_v$  du gaz augmente avec l'augmentation de la teneur en  $CO_2$ , après l'augmentation, on note la stabilité de la valeur  $C_v$  en fraction de  $CO_2$  à 36,22



**Figure IV.14. Evolution de la capacité calorifique du gaz en fraction de CO<sub>2</sub> .**

- La capacité calorifique du gaz augmente avec l'augmentation du teneur de CO<sub>2</sub>, après on note de la stabilité de la capacité calorifique en fraction de CO<sub>2</sub> à 44,12

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans notre travail, nous avons étudié le traitement du gaz naturel par différents types de procédé pour capter les gaz acide ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ) et autres contaminant ( $H_2O$ , Mercaptan) et l'obtention d'une meilleure qualité répond aux spécifications internationales. Et également étudié le procédé de décarbonatation par solvant chimique pour réduire le teneur de  $CO_2$  cela provoque une série de problèmes nous leur rappeler la corrosion des équipements et des tuyauteries ainsi que le givrage (solidification) dus à la formation de cristaux de dioxyde de carbone " $CO_2$ " dans les zones de liquéfaction du gaz naturel fonctionnant à des températures très basses.

Le but de la décarbonatation est de réduire le maximum le teneur de  $CO_2$  par solvant chimique pour exporter une meilleure qualité de gaz sur les normes internationales.

Pour connaitre comment influe la décarbonatation sur les propriétés thermodynamiques de gaz naturel, nous avons utilisé logiciel de simulation HYSYS.

Après cette étude nous avons arrivé la conclusion suivant :

- La décarbonatation réduire les risques de corrosion des pipes surtout en présence de molécules d'eau libres et élimine les risques de solidification dans les procédés cryogéniques.
- La chaleur spécifique augmente avec la décarbonatation ;
- L'enthalpie du gaz augmente avec la diminution du teneur en  $CO_2$  ;
- La capacité calorifique augmente avec l'élimination du  $CO_2$

Cette étude ouvre l'opportunité d'étudier l'effet d'autres procédés de traitement du gaz tel que la déshydratation et la désulfuration sur les propriétés thermodynamiques du gaz.



# **Bibliographie**

## Bibliographie

- [1] PIERRE WHUITIER. Raffinage et génie chimique. Edition de l'institut français du pétrole. ISBN 2-7108-0198-1.
- [2] PIERRE LEPRINCE. Le raffinage du pétrole 3 PROCEDES DE TRANSFORMATION, Institut français du pétrole, Edition technip Paris 1998. ISBN 2-7108-0730-0.
- [3] A. ROJET. Le gaz naturel production traitement et transport. Edition TECHNIP «PARIS» -1997, page 253-299.
- [4] Gas purification. Arthur Kohl, Richard Nielsen. Edition Gulf publishing Company Houston, Texas 1997, ISBN 0-88415-220-0.
- [5] Revue trimestriel de Sonographe. Revue .Décembre 2007.
- [6] COPIGNEAUX. Distillation, Absorption colonnes garnies, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, traité génie des procédés.
- [7] S. BUCH, L'organe d'operating conjoint relatif au développement d'Ohanet, Algérie SONATRACH-BHP BILLITON : 11/03/2009, page 124-137.
- [8] COPIGNEAUX. Distillation. Absorption colonnes garnies, Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédés .
- [9] Absorption avec réaction chimique. Techniques de l'ingénieur.
- [10] INERIS DRA- PREV. Décembre 2004, 46059/tox\_proc\_colonnes à garnissage.doc.
- [11] CHRISTINE ROIZARD, GABRIEL WILD ET JEAN-CLAUDE CHARPENTIER. Absorption avec réaction chimique. Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédés .
- [12] All Rights Reserved. Gas Sweetening. AEA Technology, Edition All Rights Reserved Nat Gas 1998, 11.pdf.
- [13] JOHN POLASEK. Selecting Amines for Sweetening Units, Bryan Research & Engineering, Department of Chemical Engineering, Texas A&M University, College Station, Texas.
- [14] FORMATION D'INGENIEUR : module 26- décarbonatation .

- [15] Hays Procès Documentation, Hyprotech, ING, AEA Groupe, Calgary, 2000 (CD.ROM)
- [16] A.ROJET, B.DURAND. Le gaz naturel production traitement et transport. Edition TECHNIP  
»PARIS » -1994, page 113-116.
- [17]A.ROJET. Le gaz naturel production traitement et transport. Edition TECHNIP  
» PARIS » -1997, page 253-299.
- [18]DJERMOUNI Mohamed, "Evaluation Thermodynamique de l'Utilisation du Gaz Naturel dans les Moteurs Diesel Marins". Thèse de Doctorat de Troisième Cycle à Faculté de Génie Mécanique de l'Université des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF d'Oran.
- [19] The relation between temperature change and heat." 2.4 Specific Heats.N.p. n.d. Web. Available here. 18 July 2017.
- [20]The National Science Foundation under grant numbers: 1246120, 1525057, and 1413739.
- [21]Histoire générale des sciences, t. 3, vol. 1, 1961, p. 282.
- [22] FICHE TOXICOLOGIQUE (INRS) : fichier PDF à télécharger éventuellement (71 ko).

## RESUME

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbure léger, se compose de du méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes et d'autres composés tels que le (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>) et autres contaminant (H<sub>2</sub>O, Mercaptan), La présence du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) dans le gaz naturel provoque la corrosion des équipements et des tuyauteries ainsi que le givrage (solidification) dus à la formation de cristaux de dioxyde de carbone "CO<sub>2</sub>" dans les zones de liquéfaction du gaz naturel fonctionnant à des températures très basses ce qui nécessite la décarbonation du gaz.

Notre travail consiste à simulé l'effet de la décarbonation sur les propriétés thermodynamiques du gaz naturel. Nous avons travaillé avec les conditions opératoires de la région RHOUE NOUSS et on a utilisé le logiciel HYSYS pour la simulation

Nous avons les résultats suivant :

- La chaleur spécifique augmente avec la décarbonation ;
- L'enthalpie du gaz augmente avec la diminution du teneur en CO<sub>2</sub> ;
- La capacité calorifique augmente avec l'élimination du CO<sub>2</sub>

**MOT-CLES:** Gaz naturel, Propriétés thermodynamiques, CO<sub>2</sub>, HYSYS.

## المخلص

الغاز الطبيعي هو خليط من الغازات الخفيفة حيث يتكون اساس من ايثان.ميثان.بوتان.بروبان.بوتان وكذلك بعض المركبات الاخرى ك غاز الكربون وبعض الشوائب مثل الماء ومشتقات الزئبق. ان وجود غاز الكربون في الغاز الطبيعي يؤدي الى تآكل الاجهزة وانايبب النقل وكذلك تشكيل بلورات من غاز الكربون خاصة عند عملية الاسالة باستعمال درجات حرارة جد منخفضة. ان عملنا هذا يتمثل في محاكاة لتأثير نزع غاز الكربون على الخصائص الترموديناميكية للغاز الطبيعي لقد عملنا بالمعطيات المستعملة في منطقة رود النص واستعملنا برنامج هايسيس من أجل المحاكاة حيث توصلنا الى النتائج الاتية

- الحرارة النوعية للغاز ترتفع مع نزع غاز الكربون.
- الطالبي الغاز ترتفع مع نقصان كمية غاز الكربون.
- السعة الحرارية ترتفع مع نزع غاز الكربون.

**الكلمات المفتاحية:** CO<sub>2</sub> ، الغاز الطبيعي، الخصائص الترموديناميكية، الهايسيس