

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



*En vue de l'obtention du diplôme
De MASTER en GENIE DES PROCEDES*

Option : Génie Chimique

Thème

SIMULATION DE L'OPERATION DE DESACIDIFICATION DE
GAZ NATUREL (IN SALAH –KRECHBA)

Réalisé par :

Arar meriem

Mourzagh meroua nesrine

Promoteur :

P^r.HACHEMI

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Mes remerciements vont :

Tout d'abord nous remercions le BON DIEU de nous savoir accorder la connaissance de la science et de nous avoir aidés à réaliser ce modeste travail.

A Mr HACHEMI pour son encadrement, sa disponibilité, sa gentillesse et sa bonne humeur.

A Mme REBAI, ainsi qu'à tout le personnel « IAP » pour leur aide.

Aux membres du jury, qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mon travail.

Nos profonds remerciements à Mr MIMOUN.

Aux enseignants du Département de Génie Chimique pour tout le travail qu'ils accomplissent quotidiennement au sein de cette Faculté.

Enfin nous remercions tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

merci

Dédicace

C'est avec énorme joie que je dédie le fruit de ce travail aux plus chères personnes de ma vie :

A la source de ma naissance, à ma mère, la lumière de ma vie, la source de mon courage.

A celui qui a toujours veillé à mon confort et mon réconfort, à le plus cher du monde : à mon père, la lumière de ma vie, la source de mon courage et réussite

A mon très cher mari pour leur amour, et leurs sacrifices durant mes années d'études.

A mon enfant zaid, la lumière de ma vie.

A mon chère frère Mohamed et sa femme.

A mes chères sœurs amira et son mari, Nabila et son mari, Isma et son mari.

A mes neveux et mes nièces.

A ma belle famille.

A mon binôme : Meroua.

A mes amies : Saloua et fatma.

A tous ceux qui ont participé à la réussite de ce travail.

A.meriem

Dédicace

Je dédie ce mémoire à tous ceux qui me sont chers :

- ✓ A mes parents, qui ne cessent de m'encourager, de me soutenir pendant tout mes études.
- ✓ A tout ma famille et proches.
- ✓ A mon binôme : MERIEM.
- ✓ A mes amis : SALOUA, FATMA.

M.MEROUA NESRINE

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Généralités sur le gaz naturel	
I.1. Gaz naturel	2
Introduction	2
I.1.1 Définition du gaz naturel	2
I.1.2 Composition du gaz naturel	2
I.1.3 Propriétés physiques et chimiques du gaz naturel	3
a. Propriétés physique	3
b. propriétés chimique	3
I.1.4 Caractéristiques du gaz naturel	3
I.1.4.a. Pouvoir calorifique	4
1. Pouvoir calorifique supérieur PCS	4
2. Pouvoir calorifique inferieur PCI	4
I.1.4.b. Densité	4
I.1.5 Les types de gaz naturel	4
I.1.5.a. Le gaz sec	4
I.1.5.b. Le gaz humide	4
I.1.5.c. Le gaz à condensat	4
I.1.5.d. Le gaz associé	4
I.1.6. Les procédés de traitement du gaz naturel	5
I.1.6.a. Séparation des condensats	5
Procédés de RITCHARD	5
Procédés de HUDSON	5
I.1.6.b. Fractionnement des hydrocarbures	6
I.1.6.c. Opérations de fractionnement et de purification	6
I.1.6.d. La déshydratation	6
I.1.6.e. Désacidification	6
I.1.7. Transport et stockage	7
Le transport par gaz au duc	7
Le transport par méthaniers	7
I.1.8. Utilisation	8

I.2. Le gaz naturel en Algérie	9
I.2.1. La production de gaz en Algérie	9
I.2.2. La consommation de gaz en Algérie	10

Chapitre 2 : Désacidification du gaz naturel

II.1. Introduction	12
II.2. Pourquoi enlever le CO ₂ du gaz naturel	12
II.3. Caractéristiques physico-chimique du dioxyde de carbone CO ₂	12
II.4. Méthodes utilisées pour la capture du dioxyde de carbone	13
II.4.1. Décarbonatation du gaz naturel par membrane	14
II.4.2. Décarbonatation de gaz naturel par adsorption	14
II.4.3. Décarbonatation de gaz naturel par absorption	15
II.5. Les différents types de l'absorption	15
II.5.1. Absorption chimique	15
II.5.2. Absorption physique	15
II.6. Absorption par solvant chimique	16
II.6.1. Type de solvant chimique	16
II.6.2. Critères de s'élection un solvant chimique	16
Propriétés	16
Propriétés chimique	17
Propriétés physique	17
II.6.3. Solvant chimique utilisés : Amines	17
Amines primaires	17
Amines secondaires	17
Amines tertiaires	17
II.6.4. Mécanismes réactionnels	17
Amines primaires et secondaires	17
Amines tertiaires	18
II.6.5. Comparaison des solvants	18
II.7. Absorption du dioxyde de carbone (CO ₂) par la monoéthanolamine (MEA)	19
II.7.1. Propriétés du MEA	19
a. Propriétés physiques	19
b. Propriétés chimiques	19

Chapitre 3 : Simulation de l'unité de décarbonatation de KRECHBA

III.1. Introduction	21
III.2. Utilisation de la simulation	21
III.3. Simulation des opérations unitaires	21
III.3.1. PIPING EQUIPEMENTS	21
III.3.2. Rotating Equipments	23
III.3.3. Separation equipment	24
III.3.4. Heat transfer equipments	25
III.4. Modèle mathématique	26
III.5. Modèle thermodynamique	27
III.5.1. Modèles basés sur les équations d'état	27
III.5.2. Peng Robinson	27
III.5.3. Modèle d'activité	28
III.5.4. Universel quassia chemical	28
III.5.5. Rendement	28
III.5.6. Hauteur	29

Chapitre 4 : Description du site In Salah gaz Krechba

VI.1. Introduction	31
VI.2. Description des installations	31
VI.3. Composition du gaz	33
VI.4. Vue d'ensemble du processus	34
VI.5. Vue d'ensemble des installations	34
VI.6. Champ de Krechba	34
VI.7. Stockage géologique du CO ₂ à Krechba	35
VI.8. Déformations sivevenues suite à l'injection du CO ₂	36
VI.9. Mise en œuvre de techniques de surveillance du site d'injection	38
VI.10. Etat actuel du projet.....	39
Conclusion générale	40

Liste des figures

Liste des figures :

- Fig. I.1. Chimie du méthane
 - Fig. I.2. Répartition des réserves gazières en Algérie
 - Fig. I.3. Demande en gaz en Algérie pour la période 2006-2015 en millions de m³
 - Fig. II.1. Différentes méthodes pour la capture du dioxyde de carbone
 - Fig. III.1. Transformation isentropique
 - Fig. VI.1. Vue d'ensemble des installations
 - Fig. VI.2. Localisation des puits injecteurs du projet In Salah gaz
 - Fig. VI.3. Déformation à partir de données satellites InSAR observées autour des puits injecteurs entre le 15/12/2003 et le 19/03/2007
 - Fig. VI.4. Déformations à partir de données satellites InSAR observées autour des puits injecteurs entre le 04/09/2004 et le 31/05/2008
-

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

- Tab I.1. Propriétés physique du gaz naturel
 - Tab II.1. Les propriétés physique et thermochimique de CO₂
 - Tab II.2. Les avantages et les inconvénients des solvants
 - Tab II.3. Propriétés physique du MEA
 - Tab VI.1. Composition nominale des fluides de puits de Krechba
 - Tab VI.2. Présentation des puits injecteurs KB-501, KB-502 et KB-503
-

Liste des abréviations

Liste des abréviations

GN : Gaz Naturel

GNL : Gaz naturel liquéfié

GPL : Gaz pétrolier liquéfié

GNV : Gaz naturel des véhicules

CO₂ : Dioxyde de Carbone

CH₄ : Méthane

SO₂ : Dioxyde de Soufre

NO_x : D'oxyde d'Azote

H₂S : Hydrogène Sulfure

Hg : Mercure

H₂O : Eau

N₂ : Azote

O₂ : Oxygène

NH₃: L'ammoniac

CO (NH₂)₂: L'urée

H₂CO₃: L'acide Carbonique

R: La constante des gaz parfaits

Résumé

Résumé :

Le procédé de décarbonatation est très important dans le traitement du gaz naturel ; Puisque la présence du CO₂ dans le gaz naturel provoque plusieurs problèmes tels que la Corrosion des équipements, ainsi que le CO₂ se comporte comme diluant, réduisant la Valeur énergétique du gaz tout en augmentant le coût de transport.

Dans ce cadre et afin de contribuer à l'étude et la compréhension du procédé de décarbonatation du gaz naturel, nous avons étudié une unité de décarbonatation par le MEA au niveau du champ Krechba.

Mots-clés : gaz naturel, MEA, CO₂, absorption chimique, champ Krechba.

ملخص

نزع ثاني اوكسيد الكربون مهم جدا لمعالجة الغاز الطبيعي لان وجوده يسبب مشاكل منها تآكل التجهيزات ومن جهة اخرى ثاني اوكسيد الكربون له خاصية التمديد التي تخفض من القيمة الطاقوية للغاز وبالتالي يؤدي الى ارتفاع تكلفة النقل.

في هذا الاطار ومن اجل المساهمة في دراسة نزع ثاني اوكسيد الكربون قمنا بتربص عملي في وحدة نزع ثاني اوكسيد الكربون بواسطة MEA على مستوى حقل كريشبا.

الكلمات المفتاحية: غاز الطبيعي, منو اثنول الامين, ثاني اوكسيد الكربون, امتصاص الكيميائي, حقل كريشبا

Introduction générale

Introduction générale :

Le gaz naturel vivants est une énergie fossile ou énergie primaire qui se forme à partir de la décomposition d'organismes. Il est traditionnellement perçu comme un produit secondaire de l'activité pétrolière. Il est considéré comme la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole et le charbon. Aujourd'hui le gaz naturel est une principale source alternative en énergie avec moins d'impact environnementale. La présence du gaz carbonique (CO_2) dans le gaz naturel provoque la corrosion des équipements et tuyauteries ainsi que la solidification à la formation de cristaux de dioxyde de carbone « CO_2 » sous forme de carbonate dans les zones de liquéfaction du gaz naturel fonctionnant à des températures très basses. L'opération d'élimination du CO_2 dite « Décarbonatation ». Dans cette étape et la compréhension du procédé de décarbonatation du gaz naturel, nous avons effectués un stage ou la décarbonatation est effectuée par absorption chimique à l'aide du solvant mono éthanol amine « MEA ».

La variation de la teneur du dioxyde de carbone dans le gaz d'alimentation nous incite à travers la concentration optimale du MEA pour baisser la teneur de CO_2 . La modélisation et la simulation s'avèrent des outils très importants dans ce domaine. Donc le simulateur HYSYS est utilisé pour étudier la colonne d'absorption.

Le manuscrit comprend les parties suivantes :

- Introduction générale
- Chapitre 1 : Généralités sur le gaz naturel
- Chapitre 2 : Désacidification du gaz naturel
- Chapitre 3 : Simulation d'unité de décarbonatation de Krechba
- Chapitre 4 : Description du site In Salah Krechba
- Conclusion générale

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LE GAZ NATUREL

I.1. Gaz naturel :**Introduction : [1]**

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

I.1.1 Définition du gaz naturel : [2]

Le gaz naturel est une énergie primaire non renouvelable bien répartie dans le monde propre et de plus en plus utilisée. Dispose de nombreuses qualités : abondance relative, souplesse d'utilisation, qualités écologiques, prix compétitifs. La mise en œuvre de cette énergie repose sur la maîtrise technique de l'ensemble de la chaîne gazière, qui va de production, de traitement et de transport. Le gaz naturel, matière première de plus en plus recherchée tant pour des raisons d'environnement que d'efficacité, est désormais considéré comme une énergie de premier choix pour les 21^{ème} siècle, en raison de sa disponibilité et de sa qualité d'énergie propre qui joue un rôle de plus en plus grand dans l'électricité.

Le gaz naturel est une énergie fossile comme l'huile ou le charbon présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse. C'est un mélange dont le constituant principal, de 70% à 95% est de méthane (CH₄). Il est donc composé majoritairement d'hydrogène et de carbone, d'où son nom d'hydrocarbure

I.1.2 Composition du gaz naturel : [3]

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant du méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes. D'autre composé tel 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. Ce pendant on peut dire que son composant principal est le méthane (environ 83 %). Il est considéré comme un combustible propre. Sous sa forme commercialisable, il ne contient presque pas le soufre et ne produit pratiquement aucun dioxyde de soufre (SO₂). Ses émissions d'oxyde d'azote (NO_x) sont plus faibles que celles du pétrole ou du charbon et celles de gaz carbonique (CO₂) inférieures à celles des combustibles fossiles (selon Eurogas de 40 à 50 % de moins que le charbon et de 25 à 30 % de moins que le pétrole).

I.1.3 Propriétés physiques et chimiques du gaz naturel : [3]

Le gaz naturel est un mélange gazeux d'hydrocarbures saturés ; il a le comportement physique d'un gaz

a. Propriétés physique :

Les différentes propriétés physiques du gaz naturel sont présentées dans le tableau I.1

Etat physique	Gaz
Odeur et apparence	Gaz incolore et inodore mais contenant un produit odorant (mercaptan pour la détection d'une fuite)
Masse molaire	16.7g/mol
Densité de vapeur à 15 ⁰ C	0.58 (plus léger que l'air =1)
Masse volumique	0.72g/cm ³
Point de liquéfaction	109K
Point de solidification	88K
Solubilité dans l'eau	0.00023g/mol
% de substance volatile par volume	100%

Tableau I.1 : propriétés physiques du gaz naturel

b. Propriétés chimiques :

- ❖ Le gaz naturel est le combustible fossile le moins polluant. Composé essentiellement du méthane, sa forme gazeuse lors de la combustion, libère une grande quantité de chaleur.
- ❖ 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.

I.1.4 Caractéristiques du gaz naturel :[4]

Le gaz naturel est incolore, inodore, insipide, sans forme particulière et plus léger que l'air. Il se présente sous sa forme gazeuse au-delà de -161°C. (C'est le méthane) Pour des raisons de sécurité, un parfum chimique, le mercaptan, qui lui donne une odeur d'œuf pourri, lui est souvent ajouté afin de permettre de détecter une fuite de gaz éventuelle.

Bien que la composition du gaz naturel varie, son composant principal est le méthane (au moins 90%). Il possède une structure d'hydrocarbure simple, composé d'un atome de carbone et de quatre atomes d'hydrogène (CH₄). Le méthane est extrêmement inflammable. Il brûle facilement et presque totalement et n'émet qu'une faible pollution. Le gaz naturel n'est ni corrosif, ni toxique, sa température de combustion est élevée et il possède un intervalle restreint d'inflammabilité, ce qui en fait un combustible fossile sûr comparé à d'autres sources d'énergie. En outre, en raison de sa densité de 0,60, inférieure à celle de l'air (1,00), le gaz naturel a tendance à s'élever et peut, par conséquent, disparaître facilement du site où il se trouve par n'importe quelle fissure.

I.1.4.a. Pouvoir calorifique : [4]

Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur exprimée en KW/h ou MJ, qui serait dégagée par la combustion complète d'un m³ normal de gaz sec dans l'air à une pression absolue constante

Égale à 1,01325 bar, le gaz et l'air étant à une température initiale de 0°C, tous les produits de combustion étant ramenés à 0°C et une pression de 1,01325 bar. On distingue deux pouvoirs calorifiques :

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

1. **Pouvoir calorifique supérieur PCS :**

C'est la quantité de chaleur (KW/h ou MJ) qui serait dégagée par la combustion complète d'1 m³ normal de gaz, l'eau formée pendant la combustion restant à l'état liquide, et les autres produits étant à l'état gazeux.

2. **Pouvoir calorifique inférieur PCI :**

Il correspond à la chaleur dégagée par la combustion complète d'1 m³ normal de gaz dont laquelle l'eau formée se transformerait en vapeur.

Le PCI se calcule en déduisant du PCS la chaleur latente de vaporisation (2511 KJ/Kg) de l'eau au cours de la combustion.

PCS= PCI + chaleur latente de vaporisation.

I.1.4.b. Densité :

La densité se définit par le rapport de sa masse volumique dans les conditions de références choisies (Ex : 1 atm et 15°C) à celle de l'air dans les mêmes conditions (1,225 Kg/m³). Elle peut aussi être obtenue à partir de sa masse moléculaire que l'on peut définir au moyen de sa composition chimique en utilisant la relation suivante :

Densité de gaz = masse moléculaire/ 28,97.

I.1.5. Les Types de gaz naturel : [5]

La présence et l'apparition d'une phase liquide avec le gaz selon les conditions de pression et de température dans le réservoir de gisement et en surface conduit, à distinguer :

I.1.5.a Le gaz sec

Dans les conditions de production de ce gaz, il n'y a pas formation de phase liquide et le gaz est concentré en méthane et contient très peu d'hydrocarbures plus lourds que l'éthane.

I.1.5.b Le gaz humide

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

I.1.5.c Le gaz à condensât

Dans les conditions de production de ce gaz, il y'a une formation de phase condensée riche en hydrocarbures lourds dans le réservoir.

I.1.5.d Le gaz associé

C'est un gaz de couverture qui coexiste avec la phase d'huile dans les réservoirs d'huile (Gisement de pétrole).

I.1.6. Les procédés de traitement du gaz naturel : [6]

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 (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.

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.

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 où 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.1.6.a. 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 Turboexpander et une vanne de détente appelée JOULE-THOMSON

I.1.6.b Fractionnement des hydrocarbures :

Lorsque le gaz naturel contient une fraction relativement importante d'hydrocarbures lourds, la séparation est en général réalisée par abaissement de la température avec formation d'une phase liquide ; il peut être également effectué par une opération d'absorption ou d'adsorption.

I.1.6.c 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

I.1.6.d La déshydratation :

L'exploitation du gaz naturel s'est heurtée à des difficultés liées au bouchage des canalisations par dépôt des cristaux, d'abord considérés comme étant de la glace. 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 différent types des procédés:

- Absorption.
- Adsorption.
- Permèation gazeuse

I.1.6.e Désacidification :

La désacidification consiste à séparer du gaz naturel les gaz acides, essentiellement CO₂ et H₂S. L'élimination d'hydrogène sulfuré doit être en général 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 par absorption
- Désacidification par adsorption
- Désacidification par perméation 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 traité.
- Spécification en sortie.
- Débit de gaz à traiter et conditions de pression et température à l'entrée.
- Conditions d'élimination de H₂S avec ou sans récupération de soufre.

I.1.7 Transport et stockage : [7]

Son transport comporte des contraintes qui influent sur le développement de son commerce international.

➤ Le transport par gazaduc :

C'est l'option la plus répandue. Elle est quatre à cinq fois plus coûteuse que le transport du pétrole par pipe-line. Le gaz naturel doit être comprimé tous les 120 à 150km par des stations de compression, car la différence de pression provoque le déplacement du gaz à une vitesse de 15 à 20km/heure.

➤ Le transport par méthaniers :

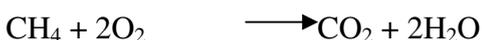
Les méthaniers sont des navires de plusieurs centaines de mètres de long, propulsés à une vitesse moyenne de 18 nœuds (soit 33km/heure). Offrant une plus grande flexibilité d'approvisionnement que l'option gaz au duc, il devrait connaître un bel essor dans les années à venir. On y a recours en cas de longue distance ou de difficultés liées aux conditions géopolitiques ou géographiques des pays traversés, cela nécessite de liquéfier le gaz naturel le temps de son transport. Il est alors appelé **GNL (Gaz Naturel Liquéfier)** et transporté par mer avant d'être gazéifié dans le pays acheteur.

Les terminaux méthaniers comportent des installations de déplacement et de stockage et des installations de gazéification de GNL. Un procédé à un réchauffage du gaz en utilisant de l'eau de mer ou de l'eau chauffée.

Le stockage est nécessaire pour assurer l'ajustement des consommations et des ressources en gaz à tout moment et offrir au consommateur une énergie disponible en permanence. Le gaz naturel est en général stocké dans l'ancien gisement de gaz ou de pétrole épuisé, dans des nappes aquifères ou des cavités salines.

I.1.8 Utilisation : [7]

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 :



Comme tous les combustibles fossiles, après combustion, il rejette du gaz carbonique, mais seulement 55 kg par giga joule de chaleur produite, contre 75 pour le pétrole brut, et 100 environ pour le charbon. L'utilisation du gaz naturel ne produit pratiquement pas d'oxydes d'azote (NO_x), et quasiment aucune pollution locale comme les oxydes de soufre, les poussières, etc. Cet intérêt écologique a une conséquence économique directe : une installation (centrale électrique, chaufferie, cimenterie ou autre) brûlant du charbon a besoin de dispositifs de

dépollution, pour extraire le soufre, les NO_x et les poussières des fumées. Ces installations sont très coûteuses à construire et à entretenir. Avec le gaz naturel, ces appareillages sont inutiles, d'où une économie importante. De plus, 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. En 2006, 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. Enfin, depuis quelques années, le gaz naturel comprimé en bouteilles est utilisé comme carburant pour les véhicules (**GNV**), mais déjà plus d'un million de véhicules au gaz naturel roulent déjà dans le monde, dans des pays comme l'Argentine, l'Italie et l'**Algérie**. Le gaz naturel est aussi la matière première d'une bonne partie de l'industrie chimique et pétrochimique : à la quasi-totalité de la production d'hydrogène, de méthanol et d'ammoniac, trois produits de base, qui à leur tour servent dans diverses industries :

- Engrais
- Résines
- Plastiques
- Solvants
- Raffinage du pétrole

Ci-après est la présentation de la chimie du méthane dans l'industrie pétrochimique :

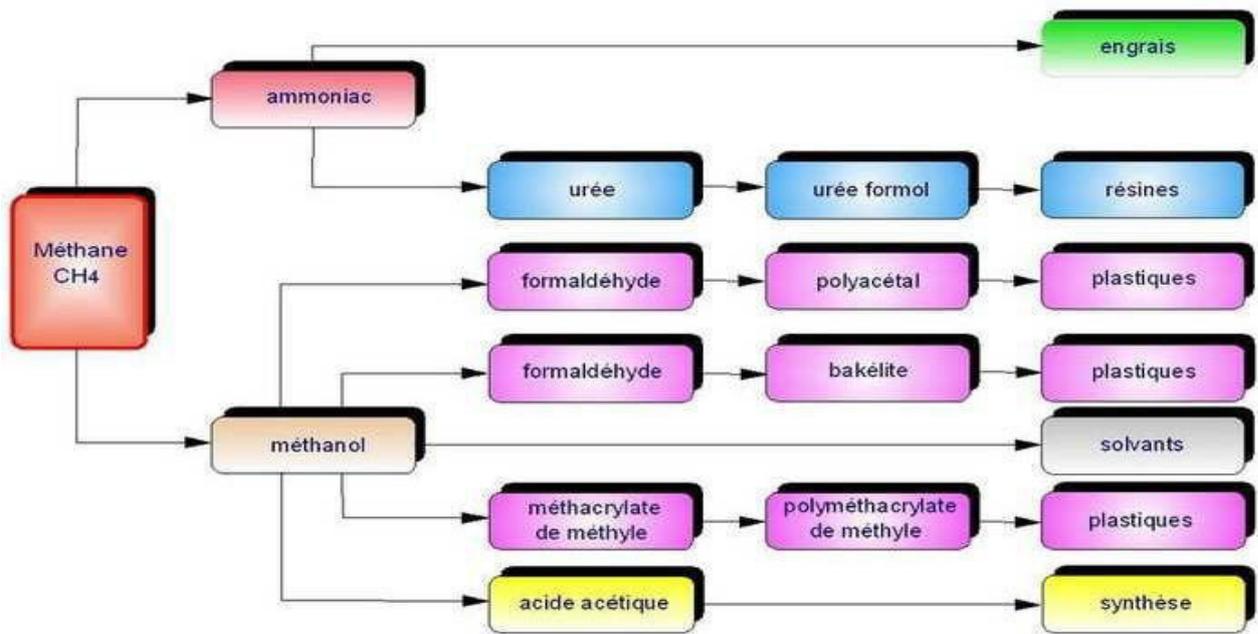


Figure I-1 : Chimie du méthane

Le méthane est un précurseur dans la synthèse de l'ammoniac (NH₃) et l'urée (CO (NH₂)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.

I.2. Le gaz naturel en Algérie : [8]

I.2.1. La production de gaz en Algérie :

L'Algérie est un pays traditionnellement fournisseur de gaz naturel à l'Europe depuis 1964, d'abord en Angleterre, puis en France, à travers les flux de GNL. Sonatrach joue un rôle important dans l'économie algérienne. La Sonatrach est classée comme étant la treizième compagnie pétrolière mondiale, deuxième exportateur en GNL et GPL, troisième en gaz naturel et premier exportateur de condensat. En 1973, presque 85 % de la production était constituée de pétrole brut. La part de pétrole brut représente actuellement à peine 25 % des exportations, le reste étant réalisé par le gaz naturel sous forme GNL, c'est-à-dire liquéfié, ou par gazoduc, le GPL, le condensat et les produits raffinés. En 2003 l'Algérie a assuré une production brute de gaz naturel de 85 Milliards, y compris la consommation nationale ; en 2010 le volume des exportations sera de 85 Milliards de mètre cube et comme il y a des besoins de gaz en réinjection et en consommation locale, il y aura donc une production de 117 milliards de mètres cubes et en 2020 de 172 milliards de mètres cubes L'Algérie a exporté la majorité de son gaz, soit un volume de 53 milliards de mètres cubes vers l'Europe en 2003, essentiellement vers l'Espagne, 26%, l'Italie, 45 %, et la France 17 %, et il y a bien sûr les autres pays tels que la Belgique, le Portugal, la Grèce, sans parler aussi de la Turquie, de la Slovénie, de la Tunisie et des États-Unis d'Amérique. Actuellement l'Algérie exporte 62 milliards de m³/ans de gaz naturel dont la moitié environs sous forme de

GNL. A l'horizon 2010, l'Algérie compte porter ses exportations totales de gaz à 82 milliards de m³, et davantage encore vers 2012 avec l'entrée en service de deux importants projets de production de GNL avec une capacité de 4,5 millions chacun.

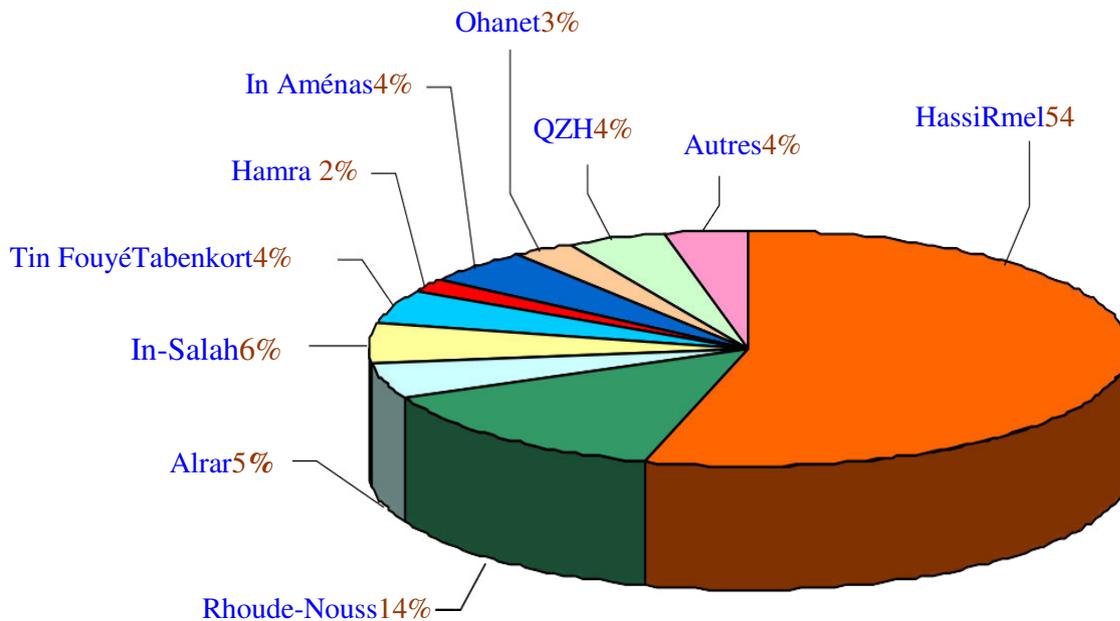


Figure I.2: Répartition des réserves gazières en Algérie

1.2.2 La consommation de gaz en Algérie :

Troisième exportateur mondial de gaz, l'Algérie fera face à une hausse importante de la demande intérieure de gaz en raison de la croissance soutenue de son économie. En 2006, la consommation locale en gaz naturel est d'environ 17,43 milliards de mètres cubes répartis par type d'utilisation comme suit :

- Distribution publique : 4,32 milliards de m³ (hausse de 9,7% par rapport à 2006).
- Clients industriels : 2,62 milliards m³ (hausse de 2,6% par rapport à 2006).
- Centrales électriques : 10,50 milliards de m³ (hausse de 1,9% par rapport à 2006) [5].

L'élévation de la demande prévisionnelle en GN pour la période 2006-2015 est représentée comme suit :



Figure I.3 : Demande en gaz en Algérie pour la période 2006-2015 en millions de m³.

CHAPITRE 2
DESACIDIFICATION DU GAZ
NATUREL

II.1. Introduction :

Le rôle de la section de désacidification consiste à éliminer le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans le gaz naturel, par lavage chimique au moyen d'une solution de mono éthanol amine (MEA), pour atteindre une teneur résiduelle de moins de 70 ppm. L'admission d'un débit de gaz à forte concentration de dioxyde de carbone se traduirait par une cristallisation du CO_2 dans les circuits cryogéniques du procédé provoquant notamment un bouchage au niveau des réfrigérants et de l'échangeur cryogénique principal. Le recours à l'arrêt du train de procédé deviendrait alors impératif pour pouvoir dégivrer les équipements fonctionnant à basse température, avec comme conséquence un manque à gagner substantiel.

Le but de ce chapitre est de présenter une description détaillée de la section de décarbonatation.

II.2. Pourquoi enlever le CO_2 du gaz naturel :

- Risque de corrosion des pipes (surtout en présence d'eau libre)
- Risque de solidification dans les procédés cryogéniques.
- Diminution du pouvoir calorifique du gaz. [9]

II.3. Caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de carbone CO_2 :

- Le CO_2 se dissout dans l'eau et forme avec elle de l'acide carbonique (H_2CO_3).
- Le CO_2 à partir d'une certaine concentration dans l'air, s'avère dangereux voire mortel.

Le CO_2 est le deuxième gaz à effet de serre le plus important dans l'atmosphère après la vapeur d'eau. Le tableau (II.1) regroupe quelques propriétés de ce gaz.[10]

	propriétés	valeurs
Générales	<ul style="list-style-type: none"> • Formule brute • Nom IUPAC • Numéro CAS • Apparence 	<ul style="list-style-type: none"> • CO₂ • Dioxyde de carbone • 124-38-9 • Gaz incolore
Physiques	<ul style="list-style-type: none"> • Masse moléculaire • Température de fusion • Température de vaporisation • Solubilité • Densité • Viscosité dynamique • Température critique • Pression critique • Point triple • Chaleur latente de vaporisation (0°C) • Chaleur latente de vaporisation (-16.7°C) • Chaleur de vaporisation (-28.9°C) • Chaleur latente de fusion (à -56.6°C) 	<ul style="list-style-type: none"> • 44.01 g/mol • -78.5°C (195°K) • -57°C (216°K) • 1.45 kg/m³ • 1.87 kg/m³ (298°K 1.013bar) plus dense que l'air • 0.07 Cp à -78°C • 31.1°C • 7.4MPa • -56.6°C à 519 KPa • 234.5 KJ/Kg • 276.8 KJ/Kg • 301.7 KJ/Kg • 199 KJ/Kg
Thermochimique	<ul style="list-style-type: none"> • ΔfH₀ gaz 	<ul style="list-style-type: none"> • -393.5 KJ/mol

Tableau. II.1 : Les propriétés physique et thermochimique de CO₂

II.4. Méthodes utilisées pour la capture du dioxyde de carbone :

Les principaux procédés utilisés pour réaliser la décarbonatation font appel à l'absorption, la sélectivité du solvant vis-à-vis des gaz acides est basée sur une affinité soit de type chimique. L'adsorption est également employée pour réaliser des purifications poussées. Enfin, la permutation gazeuse, est une technique en développement ; elle présente un intérêt potentiel important mais, actuellement, les applications industrielles restent en nombre très limité.

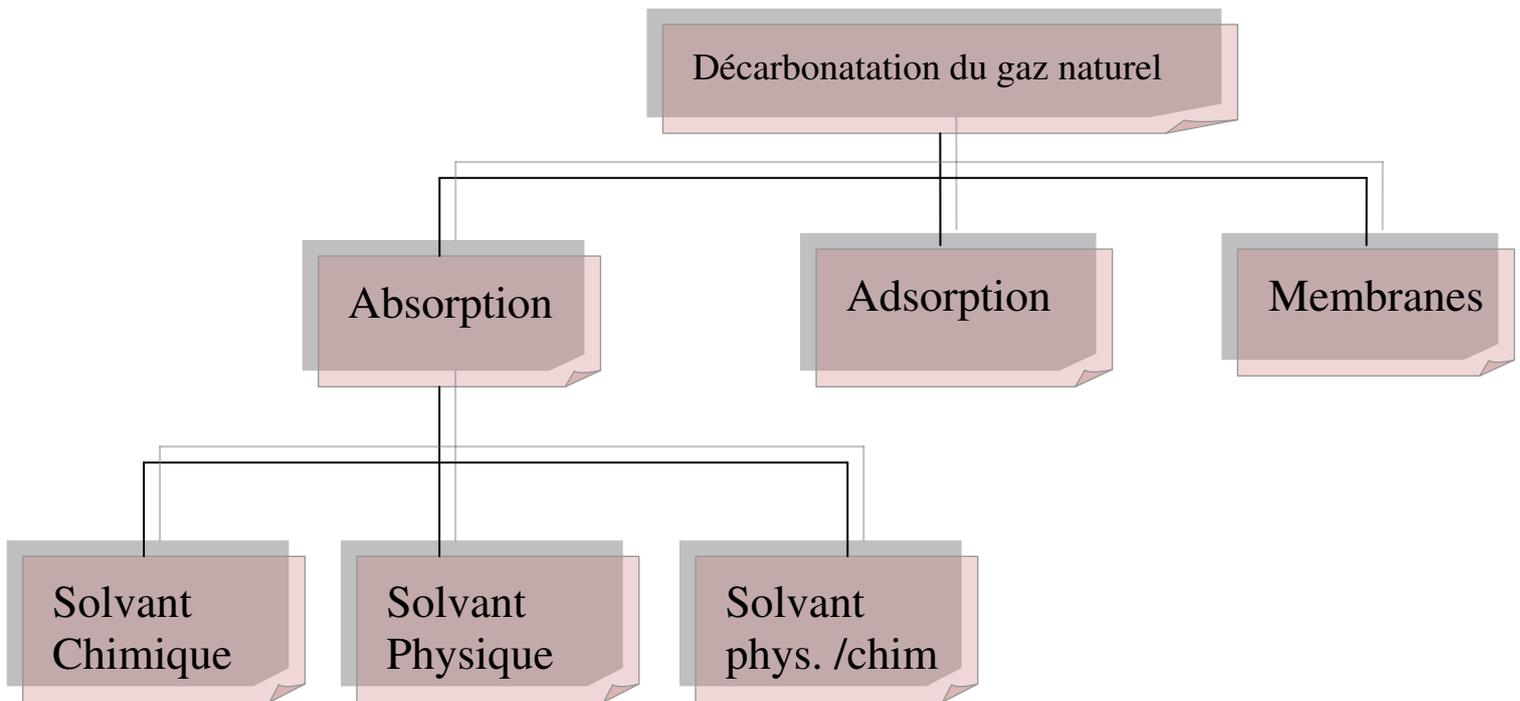


Figure. II.1. : Différentes méthodes pour la capture du dioxyde de carbone

II.4.1. Décarbonatation du gaz naturel par membrane :

La 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.

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.

II.4.2. Décarbonatation du gaz naturel par adsorption :

Les procédés d'adsorption consistent à exploiter la capacité de certains solides à concentrer sur leur surface 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 Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques. Quand ces forces d'interactions sont plus importantes que celles existant entre les molécules du gaz, celui-ci peut se condenser à la surface du solide.[11]

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

II.4.3. Décarbonatation du gaz naturel par absorption :

L'absorption est une opération unitaire dans laquelle un mélange gazeux est mis en contact avec un liquide approprié pour le but de dissoudre préférentiellement une ou plusieurs des constituants du gaz.

Ces constituants sont ainsi éliminés ou partiellement éliminés du gaz dans le liquide.

Les constituants dissous peuvent soit former une solution physique avec le liquide ou réagir chimiquement avec le liquide. Les constituants dissous sont appelés solutés, tandis que le liquide dissolvant est appelé le solvant. Lorsque la concentration du soluté dans le gaz d'alimentation est faible, le procédé inverse est appelée stripages, la désorption, ou la régénération, est employée quand il est souhaitable d'éliminer les solutés du solvant afin de récupérer les solutés ou le solvant ou les deux.

II.5. Les différents types de l'absorption :**II.5.1. Absorption chimique :**

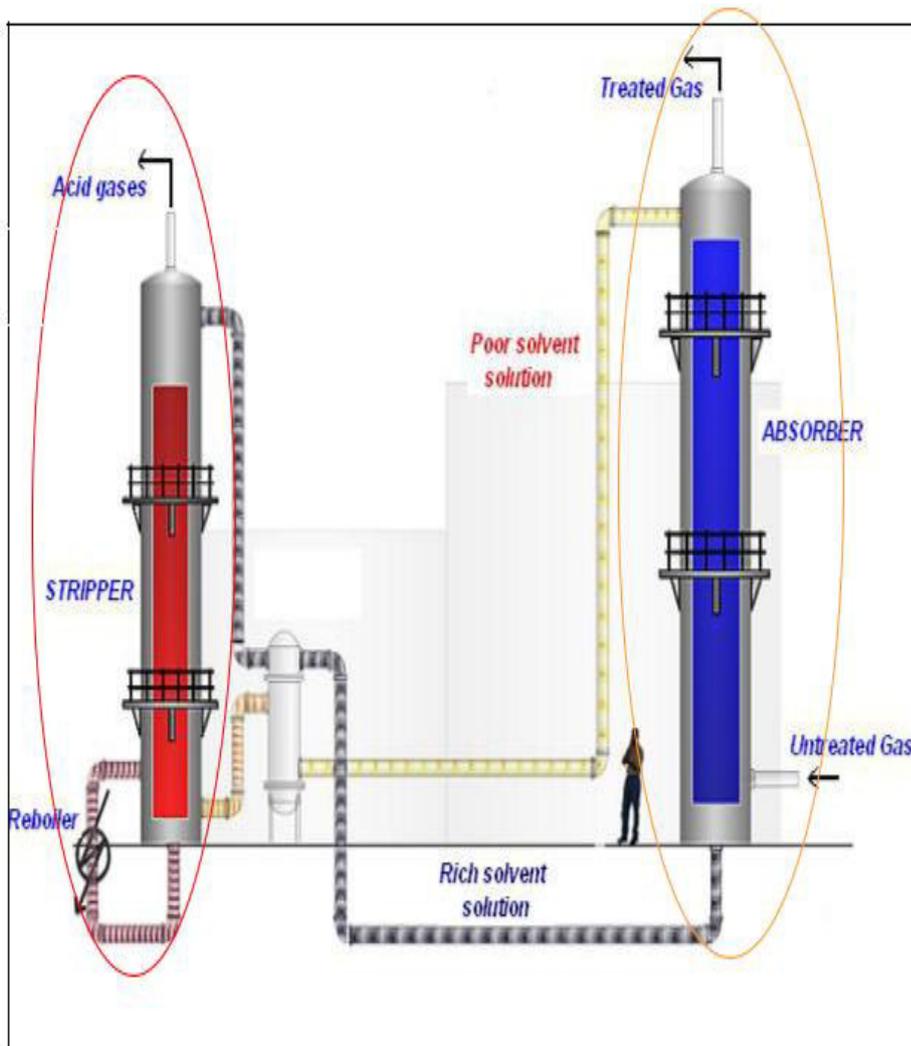
L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz et un liquide afin de solubiliser préférentiellement un composé. Cette opération nécessite un transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase liquide. La désorption de ce composé s'effectue quand le transfert se fait de la phase liquide 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.

II.5.2. Absorption physique :

Le gaz acide est absorbé dans un solvant physique du fait de sa solubilité par rapport aux autres constituants de la phase gazeuse. L'équilibre liquide-vapeur dépend de la pression partielle des composés dans la phase vapeur.

Dans ce type d'opération le constituant absorbé ne réagit pas avec le solvant. La concentration à l'équilibre du constituant absorbé dépend fortement de la pression partielle dans la phase gazeuse comme exemple on peut citer l'absorption de CO_2 et H_2S par le diméthyle éther polyéthylène glycol. Ce procédé de séparation appelé traitement du gaz par absorption physique est basé sur la capacité du solvant à solubiliser préférentiellement.

II.6.Absorption par Solvant Chimique : [12]



Régénération :

Sel + Chaleur Acide + Base

Sel + Chaleur CO_2 + Amine

Absorption :

Acide + Base Sel + Chaleur

CO_2 + Amine Sel + Chaleur

II.6.1.Type de Solvant Chimique :

- Solvants organiques : Amines
- Solvants Inorganiques : Carbonate de Potassium

II.6.2.Critères de sélection d'un Solvant Chimique :

✓ **Propriétés :**

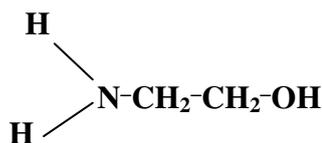
- Capacité d'absorption
- Réactivité
- Sélectivité
- Absorption d'autres contaminants

- Absorption des hydrocarbures
- Chaleur de réaction
- ✓ **Propriétés Chimique :**
 - Stabilité chimique
 - Régénérabilité
 - Corrosivité
 - Toxicité
- ✓ **Propriétés Physique :**
 - Volatilité
 - Densité
 - Viscosité

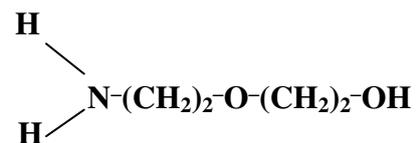
II.6.3.Solvant Chimique utilisés : Amines

- **Amines primaires :**

- *Monoethanolamine(MEA)*

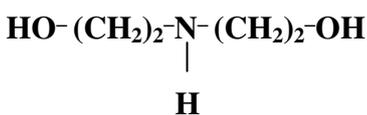


- *Diglycolamine(DGA)*

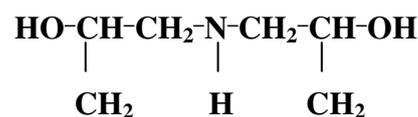


- **Amines secondaires :**

- *Diethanolamine (DEA)*

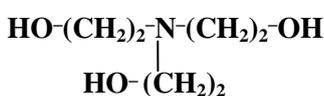


- *Diisopropanolamine (DIPA)*

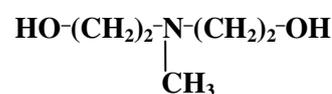


- **Amines tertiaires :**

- *Triethanolamine (TEA)*



- *Methyldiethanolamine (MDEA)*

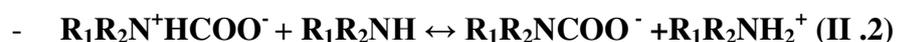


II.6.4.Mécanismes réactionnels :

Les amines réagissent avec le dioxyde de carbone selon les **RTS** (Revêtements et traitements de surface) :

- ❖ *Amines primaires et secondaires :*

- *Formation de sels de carbonate :*

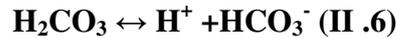
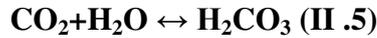


- Formation de bicarbonate :



❖ Amines tertiaires :

- Formation uniquement de bicarbonate :



II.6.5. Comparaison des Solvants :

Le tableau (II.2) récapitule les avantages et les inconvénients des solvants chimiques qui sont utilisées :

Amines	Avantages	Inconvénient
MEA	<ul style="list-style-type: none"> • Cout faible • Produits de dégradation peuvent être enlevés par l'utilisation d'un récupérateur • Forte réactivité • Faible absorption des hydrocarbures 	<ul style="list-style-type: none"> • Non sélective • Dégradation irréversible en présence de COS, CS₂ • Produits de dégradation sont corrosifs • Besoin énergétiques élevés durant la régénération • Pression de vapeur élevée
DGA	<ul style="list-style-type: none"> • Débit de circulation plus faible que celui de la MEA • Produits de dégradation peuvent être enlevés par l'utilisation d'un récupérateur • Forte réactivité • Capture partielle de COS et CS₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Non sélective • Solubilité élevée des hydrocarbures • Produits de dégradation sont corrosifs • Besoin énergétiques élevés durant la régénération • Cout élevée du solvant
DEA	<ul style="list-style-type: none"> • Moins corrosive que la MEA • Pression de vapeur plus faible que celle de la MEA • Résistance à la dégradation par COS et CS₂ • Besoins énergétiques moins élevés que MEA 	<ul style="list-style-type: none"> • Réactivité plus faible que MEA • Débit de circulation plus élevé que MEA • Cout du solvant plus important que MEA
DIPA	<ul style="list-style-type: none"> • Certaine sélectivité • Besoins énergétiques relativement modérés 	<ul style="list-style-type: none"> • Cout relativement élevé • Dégradation par COS et CS₂
MDEA	<ul style="list-style-type: none"> • Sélectivité élevée • Faible corrosivité et volatilité • Besoins énergétiques relativement faibles • Faible dégradation en présence de CO₂ et COS 	<ul style="list-style-type: none"> • Cout le plus élevé • Réactivité la plus faible

Tableau II.2 : Les avantages et les inconvénients des solvants

II.7. Absorption du dioxyde de carbone (CO₂) par le mono éthanol amine (MEA) :

Parmi les amines la MEA (mono éthanol amine) est la plus utilisée. Elle est le solvant préféré pour ramener le teneur en CO₂ et en H₂S à un niveau réduit en termes de ppm. Les systèmes à MEA sont caractérisés par une consommation élevée d'utilité en raison d'énorme chaleur d'absorption. La corrosion un des problèmes les plus fréquents rencontrés lors de l'utilisation d'une solution très chargé en MEA. La DEA (diéthanolamine) est similaire à la MEA, mais raréfiable à cette dernière lorsque le gaz d'alimentation contient de COS (sulfure carbonyle). En milieu neutre il est possible d'utiliser la DEA plus chargé que la MEA.

II.7.1. Propriétés du MEA :

a. Propriétés Physiques :

Ses principales caractéristiques physiques sont présentées dans le tableau II.3

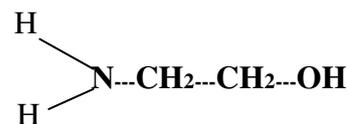
Etat physique	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	Ammoniacale
Masse molaire	61,08 g/mol
Point de fusion	10,03°C
Point d'ébullition	170,5°C (à 1 atm)
Densité (D)	1,018
Tension de vapeur	0,5 KPa à 20°C 0,78 KPa à 60°C 2,6 KPa à 80°C
Point d'éclair	85°C en coupelle fermée 93°C en coupelle ouverte
Limites d'explosivité dans l'air (%vol)	Limite inférieure 5,5% Limite supérieure 17%
Température d'auto-inflammation	780°C
Viscosité (cst)	24 à 20°C
Limite d'explosivité dans l'air (% en volume)	Limite inférieure 5,5% Limite supérieure 17%

Tableau II.3 : Propriétés physiques du MEA

b. Propriétés Chimiques :

Le Mono éthanol amine est obtenu par fixation d'une molécule d'oxyde d'Éthylène sur l'ammoniac.

Sa formule structurale est :



La MEA est un composé mixte qui possède à la fois les propriétés des alcools primaires et des amines primaires, mais réagit plutôt comme ces derniers. Elle possède de forte propriétés basique ($\text{pH}=12,05$) à une température ambiante. La présence du groupe hydroxyde (OH) et d'un groupe aminé donnent au composé les caractéristiques nécessaires qui le rend adéquat à l'élimination des gaz acides, le groupe hydroxyde permet de réduire la tension de vapeur et augmente la solubilité dans l'eau, et le groupe amine fournit l'alcalinité nécessaire dans les solutions aqueuses pour permettre l'absorption des solutions acides. Ce la se fait en donnant des sels avec les acides minéraux ou organiques, et la réaction est exothermique.

CHAPITRE 3
SIMULATION DE L'UNITE
DE DECARBONATATION
DE KRECHBA

III.1 Introduction :

La simulation des procédés est une représentation basée sur un modèle de propriétés chimiques, physiques, biologiques et d'autres procédés techniques et d'opérations unitaires. Les conditions de base exigent une connaissance approfondie des propriétés chimiques et physiques des composants purs et des mélanges, les réactions et les modèles mathématiques qui sont en combinaison pour permettent le calcul d'un procédé.

Le simulateur de procédés décrit les procédés dans les diagrammes de flux (PFD), ou les opérations unitaires sont positionnées et reliés par des flux de produits ou des produits de départ. Le simulateur doit résoudre le bilan de masse et d'énergie pour un point de fonctionnement stable. L'objectif d'une simulation d'un procédé est de trouver les conditions optimales pour le procédé en question. Il s'agit essentiellement d'un problème d'optimisation qui doit être résolu dans un processus itératif.

La simulation des procédés toujours des modèles qui introduisent des approximations et des hypothèses basés sur le retour d'expériences et les recherches en laboratoires qui permettent la description des propriétés sur une large plage de températures et de pression qui pourraient ne pas être couverts par les données réelles. Ces modèles permettent également d'interpolation et d'extrapolation dans certaines limites et permettre la recherche des conditions en dehors de la gamme de propriétés connues.

Plusieurs simulateurs ont été développées pour résoudre les problèmes complexe dans le cas ou le calcul manuel s'avère impossible. Les simulateurs développés sont spécialisés par champs d'application. Dans le domaine d'hydrocarbure plusieurs simulateurs était développés dont Hysys fait partie.

III.2 Utilisation de la simulation :

Les différentes tâches qu'un simulateur de procédé devrait effectuer sont :

➤ **Dans la conception (engineering) :**

- ✓ La résolution des bilans de matières et d'énergie.
- ✓ La dimensionnement des équipements.
- ✓ L'évaluation économique du procédé
- ✓ L'optimisation du procédé

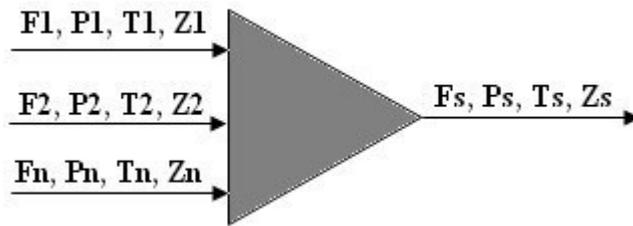
➤ **Dans le suivi des procédés :**

- ✓ Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas des changements de composition de l'alimentation.
- ✓ Détermination de la performance des équipements.

III.3 Simulation des opérations unitaires : [12]

III.3.1 PIPING EQUIPEMENTS :

- **Mixer/Collecteur**



- Bilan de matière global

$$F_s = F_1 + F_2 + \dots + F_n = \sum_{i=1}^n F_i$$

- Bilan de matière partiel

$$F_s Z_{s,j} = F_1 Z_{1,j} + F_2 Z_{2,j} + \dots + F_n Z_{n,j} = \sum_{i=1}^n F_i Z_{i,j}$$

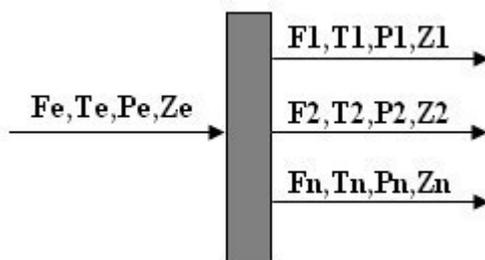
La résolution des bilans de matière permet de déterminer le débit de la composition de sortie (ou une des entrées).

- Bilan Enthalpique

$$H_s = H_1 + H_2 + \dots + H_n = \sum_{i=1}^n H_i$$

La résolution de cette dernière équation permet de déterminer la température de sortie (ou une des températures des flux d'alimentation).

➤ Tee



- Bilan de matière global

$$F_e = F_1 + F_2 + \dots + F_n = \sum_{i=1}^n F_i$$

$$T_e = T_1 = T_2 = \dots = T_n$$

$$P_e = P_1 = P_2 = \dots = P_n$$

On définit

$$r_1 = \frac{F_1}{F_e}, r_2 = \frac{F_2}{F_e}, \dots, r_n = \frac{F_n}{F_e}$$

Donc, on peut écrire :

$$F_e = r_1 F_e + r_2 F_e + \dots + r_n F_e$$

Pour déterminer la composition

$$Fe_{Ze,j} = r1FeZ1,j + r2FeZ2,j + \dots + mFeZn,j$$

Ou

$$Ze,j = r1Z1,j + r2Z2,j + \dots + mZn,j$$

Pour définir un Tee, il faut fixer (n-1) F_i ou (n-1) r_i et le HYSYS nous détermine les propriétés de la sortie (ou l'entrée) inconnue.

➤ Valve

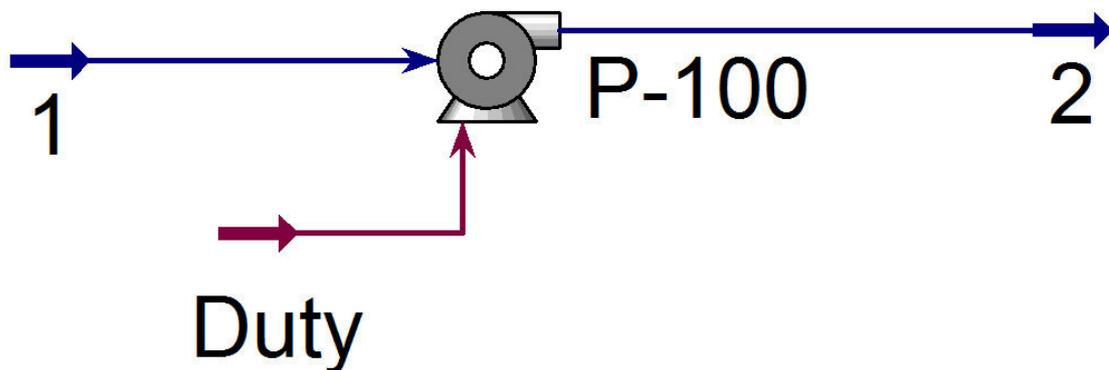
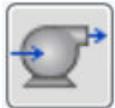


La vanne permet de réaliser une détente isenthalpique.

$$H(T1, P1) = H(T2, P2)$$

III.3.2 Rotating Equipements :

➤ Pump (pompe)



Le travail théorique est donné par la relation :

$$\text{Widely} = \frac{(P_{out} - P_{in}) * \text{FlowRate}}{\text{liquid Density}} = \frac{(P_{out} - P_{in}) * F * MW}{\rho}$$

Le rendement d'une pompe:

$$\text{Efficience (\%)} = \frac{\text{Power required ideal}}{\text{Power required actual}} * 100$$

Le travail réel fourni à la pompe est :

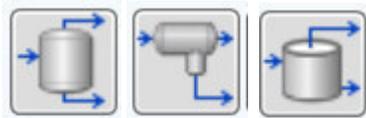
$$\text{Power requires actual} = \frac{(P_{out} - P_{in}) * \text{FlowRate} * 100\%}{\text{liquid density} * \text{Efficience}}$$

L'énergie nécessaire pour fonctionner la pompe peut être exprimée, aussi, en fonction de l'enthalpie sous la forme suivante :

$$\text{Power require acual} = H_{out} - H_{in}$$

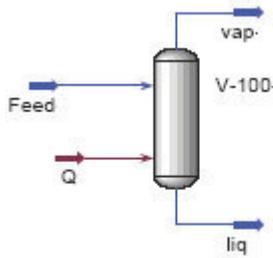
III.3.3 Separation equipments:

➤ 1. Separator, 3-Phase Separator, Tank



Le calcul de ces opérations est réalisé de la façon suivante :

- Un calcul flash (PH) est utilisé pour déterminer les conditions des produits.
- La pression de séparation est la pression minimale des flux d'alimentation ;
- La chute de pression due au changement de section est prise en compte dans la page parameters ;
- L'enthalpie est la combinaison de tous les enthalpies des alimentations avec l'énergie attachée à l'appareil (pour chauffage (+), pour le refroidissement (-)).



Delta P : chute de pression à travers le séparateur,

- Intel :

$$P = P_v = P_L = P_{\text{feed}} - \Delta P$$

Ave

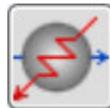
- P: pression dans le séparateur
- P_v : pression du produit vapeur
- P_L : pression du produit liquide
- P_{feed} : pression de l'alimentation
- ΔP : chute de pression dans le séparateur

- Vapeur Outlet :

$$P_v = P_L - \Delta P(\text{vapeur outlet})$$

III.3.4 Heat transfer equipments :

➤ 1.Cooler/Heater



Les deux opérations “Cooler/Heater” sont des échangeurs alimentés par un seul flux de matière.

Ce flux d'alimentation (fluide process) sera refroidi ou chauffé, selon les spécifications de l'utilisateur jusqu'à l'atteinte des conditions de sortie.

Le fluide réfrigérant/caloporteur sera, alors, présenté par un flux d'énergie.

Ce type d'appareils est utilisé lorsque l'utilisateur ne s'intéresse qu'à la quantité d'énergie nécessaire pour le refroidissement ou le chauffage de l'alimentation par une utilité.



La même équation de base est utilisée dans les deux opérations (Cooler/Heater), en tenant en compte du signe de flux d'énergie fournie ou absorbée par le fluide d'utilité.

Pour un « Cooler »: $\text{Heat Flow}_{\text{inlet}} - \text{Duty} = \text{Heat Flow}_{\text{outlet}}$

Pour un « Heater »: $\text{Heat Flow}_{\text{inlet}} + \text{Duty} = \text{Heat Flow}_{\text{outlet}}$

Afin de résoudre ces appareils, l'utilisateur doit spécifier pour une alimentation donnée :

- La pression de sortie (Poutlet) ou la perte de charge à travers l'échangeur ;
- La température de sortie (Toutlet) ou la quantité d'énergie échangée « Duty ».

➤ Air Cooler

Cet appareil est basé sur la vérification du bilan d'énergie autour de cette opération, alimentée principalement par l'air et le flux de matière à refroidir :

$$M_{\text{air}} (H_{\text{out}} - H_{\text{in}})_{\text{air}} = M_{\text{process}} (H_{\text{in}} - H_{\text{out}})_{\text{process}}$$

Ou

M_{air} : débit massique de l'air ;

M_{process} : débit massique du fluide de process ;

H : Enthalpie.

Le flux thermique « Duty » de l'échangeur est déterminé, aussi, à partir de la relation :

$$Q = -U.A.DTLM.Ft$$

U : coefficient de transfert de chaleur global ;

A : surface d'échange thermique ;

DTLM : différence moyenne logarithmique de température ;

Ft : facteur de correction.

➤ Heat exchanger-Shell & Tube

Le calcul des échangeurs tube/calandre se base sur deux équations principales :

1. Bilan d'énergie sur l'échangeur:

$$(M_{\text{cold}}(H_{\text{out}} - H_{\text{in}})_{\text{cold}} - Q_{\text{leak}}) - (M_{\text{hot}}(H_{\text{out}} - H_{\text{in}})_{\text{hot}} - Q_{\text{loss}}) = \text{balance Error}$$

2. Le flux thermique échangé : est déterminé à partir de la relation

$$Q = -U.A.DTLM.Ft$$

U : coefficient de transfert de chaleur global ;

A : surface d'échange thermique ;

DTLM : différence moyenne logarithmique de température ;

Ft : facteur de correction.

III.4 Modèle mathématique :

Le modèle mathématique est composé d'une série d'équations développées dans l'objectif de décrire le comportement d'un système donné (opération unitaire : séparation des phases, fractionnement des composants, compression, détente, échange de chaleur ou autre).

Ce sont en général :

- ✓ Soit des équations de conservation de Masse, d'Énergie et de Quantité de mouvement.
- ✓ Soit des équations empiriques ou semi-empiriques...etc.

Ces équations peuvent être algébriques ou différentielles.

III.5 Modèle thermodynamique :

Les modèles thermodynamiques sont souvent utilisés pour la détermination des propriétés thermodynamiques et volumiques ainsi que l'état des composants purs et des mélanges.

Parmi les modèles thermodynamiques existants, on cite :

III.5.1 Modèles basés sur les équations d'état :

Cette classe de modèles thermodynamiques se base sur une seule équation d'état pour représenter le comportement des deux phases : vapeur et liquide

Avec $f_i^V = f_i^L$. f_i^V : fugacité du constituant i dans la phase vapeur

f_i^L : fugacité du constituant i dans la phase liquide

$f_i^V = \phi_v y_i P$ ϕ_v : coefficient de fugacité du constituant i dans la phase vapeur.

$f_i^L = \phi_l x_i P$ ϕ_l : coefficient de fugacité du constituant i dans la phase liquide.

X_i, y_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide et vapeur respectivement.

P : pression du système.

III.5.2 PENG ROBINSON:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$$

Où

P : la pression du système ;

T : la température,

V : le volume molaire du gaz.

On reconnaît un terme de répulsion, qui prend en compte le volume propre des molécules à l'aide du paramètre b , ou covolume, d'une part, et un terme d'attraction, ou pression interne, qui est exprimé par le paramètre a .

Le calcul de la fugacité est effectué à partir de la relation suivante :

$$\ln \phi_i = - \ln (Z - B) + (Z - 1) B_i - \frac{A}{2\sqrt{2}B} (A_i - B_i) \ln \left[\frac{A + \sqrt{2} + 1}{A - \sqrt{2} + 1} \frac{B}{B} \right]$$

Avec $A = \frac{aP}{(RT)^2}$ $B = \frac{bP}{RT}$

ET $\alpha = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j (a_{ij}) 0.5 (1 - K_{ij})$ $b = \sum_i^n x_i b_i$

Les termes A_i et B_i sont données par :

$$A_i = \frac{1}{a} [2a_i 0.5 \sum_j^n x_j a_j 0.5 (1 - k_{ij})]$$

Le calcul de la fugacité est effectué à partir de la relation suivante :

$$a_i = 0.457235 \frac{(RTc_i)^2}{Pc_i} a$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RTc_i}{Pc_i}$$

$$a_i = (1 + m_i (1 - Tr_i 0.5))^2$$

$$m_i = 0.37646 + 1.54226w_i - 0.26992w_i^2$$

III.5.3 Modèles d'activité:

Ces modèles sont surtout recommandés pour les solutions non idéales comportant des constituants polaires (Acides, alcools).

$$\int_i^V = \int_i^L .$$

Avec

$$\int_i^V = \phi_i y_i P \quad \int_i^L \gamma_i x_i \int_i^{0L} .$$

\int_i^{0L} : Coefficient de fugacité du constituant i dans la phase liquide calculé à l'état de référence.

γ_i : Coefficient d'activité du constituant i.

$$\int_i^{0L} = P \phi \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P_{i0}}^P V dp \right]$$

III.5.4 Universal quasi chemical :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i \text{ combinatoire} + \ln \gamma_i \text{ résiduel}$$

$$\ln \gamma_i \text{ combinatoire} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j$$

$$\text{Avec } l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{et } z=10$$

$$\ln \gamma_i \text{ résiduel} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{j,i} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{i,j}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{k,j}} \right]$$

Où les paramètres r_i et q_i représentent, respectivement, les volumes et les surfaces moléculaires des constituants. Les termes ϕ_i et θ_i sont les fractions volumiques et

$$i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j}$$

Les paramètres binaires dépendent de la température :

$$\tau_{j,i} = \exp \left(- \frac{u_{j,i} - u_{i,j}}{RT} \right)$$

III.5.5 Rendement :

- Rendement Adiabatique

Le rendement isentropique est donné comme étant le rapport entre le travail isentropique (idéal) et le travail actuel (réel).

- Rendement Polytropique

Le rendement polytropique est défini comme étant le rapport entre le travail polytropique et le travail actuel (réel).

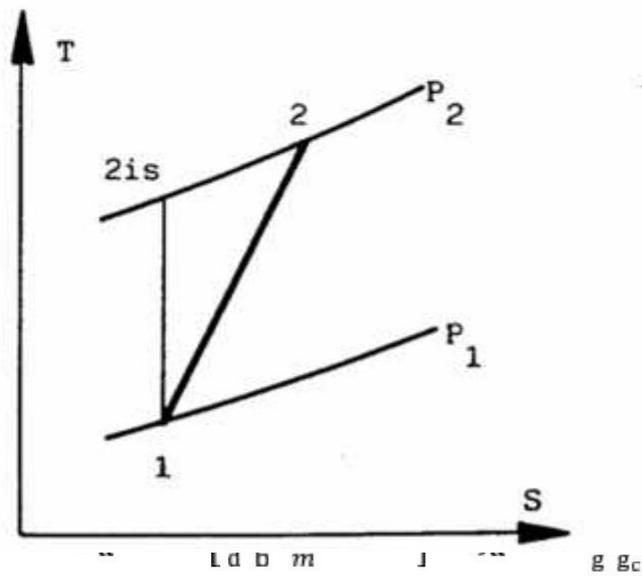
III.5.6 Hauteur :

- Hauteur Adiabatique

La hauteur adiabatique du compresseur l'énergie qui resterait emmagasinée dans le fluide par suite d'un procédé de compression adiabatique réversible et donc isentropique (transformation 1-2 figure III.1) qui a lieu entre la pression initiale P_1 et la pression finale P_2 entre les quelles se vérifie le procédé de compression réel.

$$H_a = \left[\frac{T}{d b m} \frac{r}{r e} \right] \eta_a \frac{1}{g g_c}$$

$$Q_m \quad Q_V \quad \rho$$



$$Q_m \quad Q_V \quad \rho$$

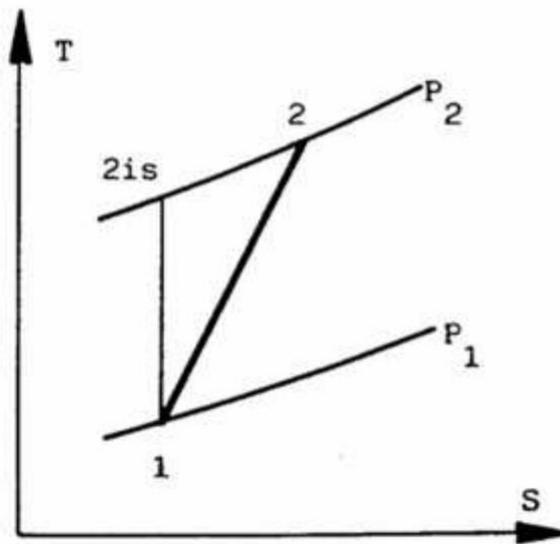


Figure III.1 : Transformation isentropique

- Hauteur Polytropique

La hauteur polytropique d'un étage, ainsi que de toute la machine, l'énergie qui est accumulée dans le fluide sous forme d'accroissement d'énergie potentielle thermodynamique.

CHAPITRE 4
DESCRIPTION DU SITE IN
SALAH SALAH
GAZ KRECHBA

VI.1 Introduction :

La région d'In Salah, dans le bassin de Timimoune, est une des régions gazières les plus importantes en Algérie. Dans ce chapitre le champ qui y est en production est Krechba.

VI.2 Description des installations : [12]

La totalité de la production de gaz du district 3 est expédiée au moyen d'un gazoduc de 455 km, d'un diamètre de 48 pouces (122 cm) vers une nouvelle station de surpression de gazoduc et une installation de comptage fiscal située à Hassi R'Mel, à coté des stations de compression GR1 et GR2 existantes. De la, le gaz est transporté 5 km plus loin par gazoduc de 48 pouces vers un point de raccordement au centre national de distribution du gaz (CNDG).

Les données compositionnelles de réservoir pour les deux champs (Teg et Reg) et le réservoir Krechba dévonien (Krechba D) indiquent que le gaz ne contient pas d'hydrocarbures lourds libres alors que le réservoir Krechba carbonifère (Krechba C) contient des quantités limitées des condensats légers.

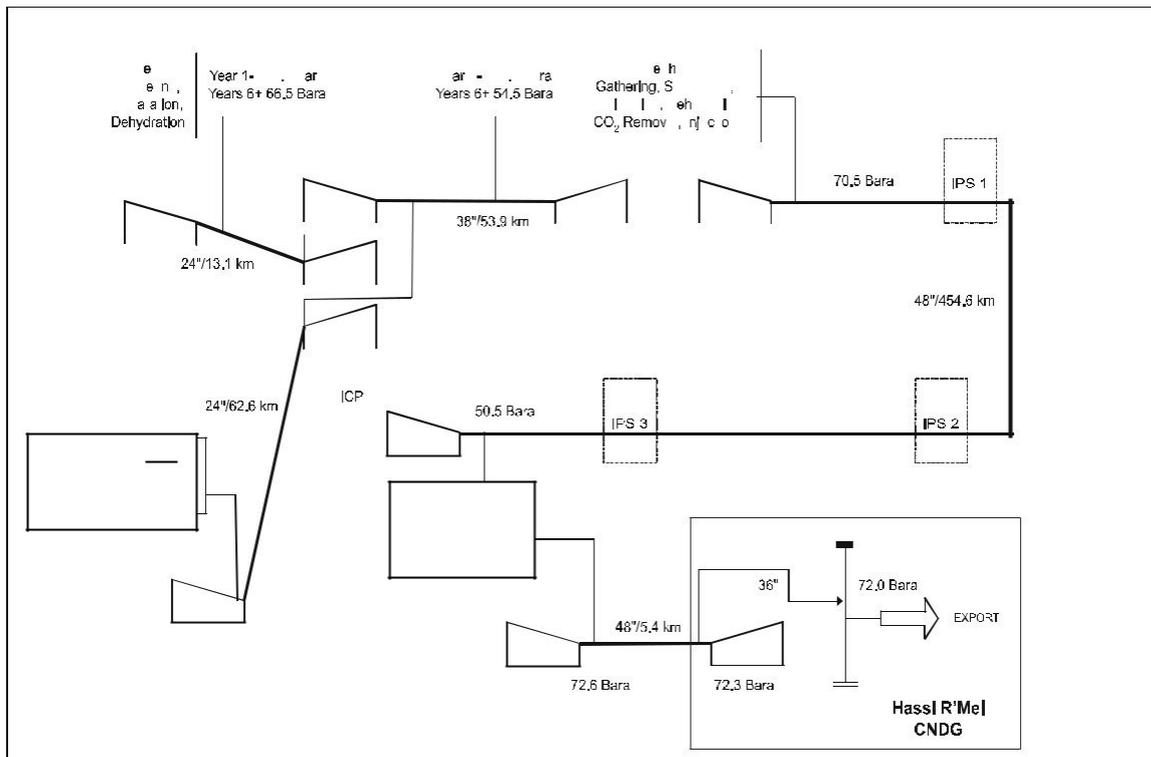


Figure VI.1 : *Vue d'ensemble des installations*

Tous les réservoirs contiennent du CO₂ en quantités variables, allant de 1.0 mole pour Krechba C à 1.9 mole pour Krechba D. Peu de données compositionnelles existent sur les quatre champs du sud, par conséquent In Salah gaz a supposé que les données compositionnelles de ces champs sont les mêmes que celles de Reg.

Les installations de gaz visent à fabriquer l'objectif d'ISG est de produire quatre produits principaux :

- Du gaz destiné à l'exportation
- Condensats stabilisés
- Dioxyde de carbone pour ré-injection
- Eau de rejet

Le début de production du réservoir de Krechba est prévu douze mois après le premier gaz. L'eau produite de ce réservoir est très saline et sera ré-injectée dans un réservoir similaire à Krechba carbonifère, un puits d'injection d'eau dédiée (Krechba K-9).

Dans des circonstances normales, la production de condensats est adaptée à la consommation par gestion des puits, c'est-à-dire en mettant en marche ou à l'arrêt les puits ou en augmentant la production des puits de gaz régénéré et en réduisant la production des puits de gaz dégénéré. Les condensats stabilisés sont normalement entièrement consommés sur site dans les installations centrales de traitement pour la production de chaleur et l'électricité de traitement. Dans ces circonstances exceptionnelles, lorsque la production de condensats excède la consommation interne, les installations peuvent ne pas fonctionner efficacement, par exemple par excès de circulation et de sue-épuiement de la solution de méthyle diéthanolamine (amine). Pour équilibrer la production de condensats et la demande, les condensats peuvent être expédiés par camions-citernes, comme alternative.

Comme initiative de protection de l'environnement, le dioxyde de carbone est réinjecté dans un aquifère près du site de Krechba.

Les installations de production et de traitement de Krechba comprennent :

- Le système 13 – puits
- Le système 34 – collecte de gaz
- Le système 20 – séparation sur champ et refroidissement de production
- Le système 24 – séchage du gaz
- Le système 25 – conditionnement du gaz
- Le système 26 – compression et Ré-injection de CO₂
- Le système 28 – extraction de gaz acide
- Le système 22 – stabilisation des condensats.

Les installations de traitement de Krechba sont soutenues par les installations auxiliaires suivantes :

- Le système 30 – stockage des condensats
- Le système 39 – transfert des condensats
- Le système 54 – système de stockage et de drainage de glycol
- Le système 58 – système de stockage et de drainage d'Amine
- Le système 41 – eau chaude comme moyen de chauffage

- Le système 43 – torchères haute pression, torchères basse pression et évent de gaz acide
- Le système 45 – gaz combustible
- Le système 52 – eau d’usine, eau propre et déminéralisée et 53 eaux
- Le système 62 – système gas-oil
- Le système 63 – air comprimé
- Le système 64 – système des gaz inertes
- Le système 71 – eau d’incendieLe système 80 – production d’électricité pour les équipements techniques essentiels principaux.

VI.3 Composition du gaz :

Les opérations du premier gaz de Krechba sont basées uniquement sur une production du réservoir de Krechba C. La production de Krechba C commencera à baisser dans 12 mois et sera remplacée par la production du champ de Krechba D. Toutes les installations du champ de Krechba sont conçues pour les compositions de fluides de puits du tableau (V.1).

	Krechba C	KrechbaD
composant	% Mole (sèche)	% Mole (sèche)
Hydrogène	0.07	0
Hélium	0.02	0
Azote	0.22	0.458
Dioxyde de carbone	0.98	9.77
Méthane	91.2	89.193
Ethane	4.48	0.54
Propane	1.87	0.021
Iso- butane	0.19	0.001
N- butane	0.41	0.002
Iso- pentane	0.1	0.003
N- Pentane	0.1	0
N- Hexane	0.09	0.001
N-C7	0.08	0.002
N-C8	0.08	0.008
N-C9	0.04	0.001
N-C10	0.03	0
N-C11	0.02	0
N-C12	0.01	0
N-C13	0.01	0
Sulfure d’hydrogène	0.0003	0.0015
Mercaptans	Nul	Nul
Total	100	100

Tableau VI.1 : Composition nominale des fluides de puits de Krechba

Les courants de fluides des puits sont saturés d'eau aux conditions de pression et de température de réservoir spécifiées. En plus de son eau de saturation, le réservoir de Krechba D produit aussi de l'eau de formation avec une quantité de 0.0277 kg/m³ commerciaux. Les installations pour manipuler et enlever le sable ne sont pas requises puisque aucune production significative de sable n'est prévue pendant la durée de vie du champ.

VI.4 Vue d'ensemble du processus :

Cette vue d'ensemble du processus s'applique aux installations communes de chacun des deux trains de processus identiques.

- a) Têtes de puits et collecteurs de gaz
- b) Séparateur d'entrée et refroidissement de la production
- c) Stabilisation des condensats
- d) Séchage de gaz sur champ
- e) Conditionnement du gaz
- f) Extraction de CO₂ et régénération d'amine
- g) Compression et réinjection du CO₂

VI.5 Vue d'ensemble des installations :

Les installations de production et de traitement de Krechba sont soutenues par les systèmes d'utilités.

- a) Réseau d'eau
- b) Eau propre
- c) Eau déminéralisée
- d) Air comprimé
- e) Production de gaz inerte
- f) Système de chauffage à eau chaude
- g) Système de gaz combustible
- h) Système gas-oil
- i) Réseau d'eau d'incendie
- j) Production d'énergie électrique

VI.6 Champ de Krechba :

Le champ de Krechba est contenu dans le centre du bloc 345 ; couvrant une superficie d'environ 840 km². [8]

Ce champ consiste en une importante structure anticlinale fermée d'orientation NW-SE, simple d'un point de vue structural.

Il y a deux séquences réservoirs : grès du Carbonifère (Tournaisien) et grès du Dévonien Inférieur (Siégénien, Gédinnien et l'emisien).

VI.7 Stockage géologique du CO₂ à Krechba :

Après une analyse géologique et géophysique, l'aquifère salin du Carbonifère à Krechba a été choisi comme site d'injection pour la séquestration du CO₂.

Le choix de ce site répond à certains critères qui sont principalement : [13]

- il se situe à une profondeur d'environ 1900m ;
- son épaisseur est de l'ordre de 20m de grès du Carbonifère ;
- il possède une bonne étanchéité (barrière de perméabilité et couverture d'argile) ;
- ces réservoir possède une porosité allant de 13 à 20% ;
- sa perméabilité est d'environ 10mD.

Dans un premier temps, le CO₂ est séparé du gaz naturel-produit dans les trois gisements de Krechba Teguentour et Reg- en plusieurs étapes grace au processus M.D.E.A. (Méthyle Di Ethylamine Activé, captage en postcombustion) dans une station de traitement implantée non loin du site de production à Krechba.

Le CO₂ ainsi capté est comprimé à 185 bars, une pression très élevée pour le forcer dans l'aquifère de grès à faible perméabilité.

Il est ensuite acheminé à travers des conduites à 14 km de la centrale de traitement pour être injecté dans l'aquifère du Carbonifère à Krechba, à raison de 2.106 m³/j.

Trois puits horizontaux (Kb-501, Kb-502 et Kb-503) (Tab V.2) ont été forés au Nord et à l'Est du réservoir (Fig V.2), pour l'injection :

Puits	X (m)	Y (m)	Année de forage
Kb-501	429 692,20	3 219 150,60	2004
Kb-502	421 816,70	3 226 221,30	2004
Kb-503	416 097,70	3 226 810,50	2004

Tableau VI.2 : Présentation des puits injecteurs KB-501, KB-502 et KB-503

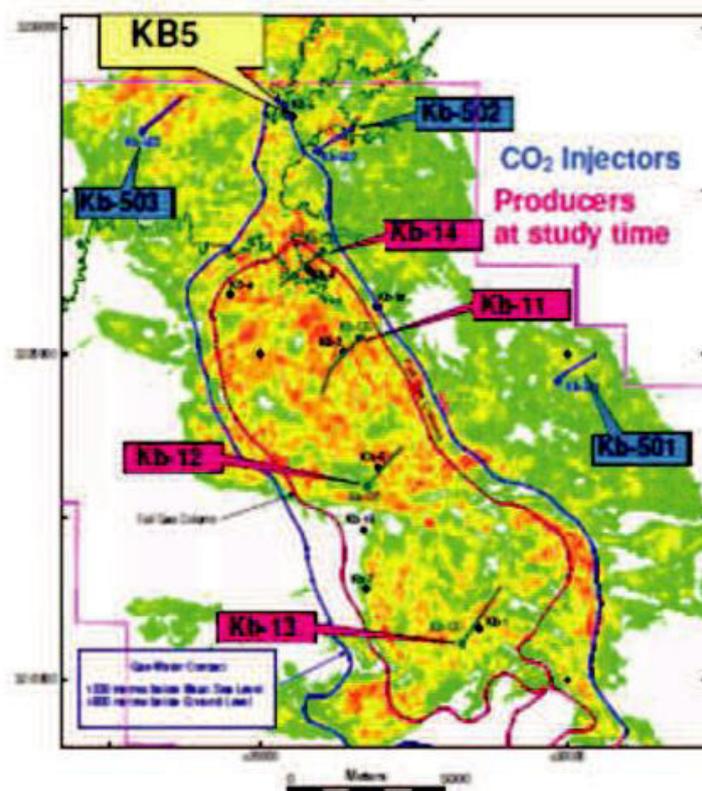


Figure VI.2 : Localisation des puits injecteurs du projet In Salah gaz

VI.8 Déformations survenues suite à l'injection du CO₂ :

Le choix du site de stockage s'est fait de façon à piéger définitivement et en sécurité le CO₂.

Mais peu de temps après le début de l'injection des déformations, de l'ordre de 7 mm/an - ce qui est considérable dans un tel contexte-, ont été observées en surface autour des trois puits injecteur, à des degrés différents, à l'aide des données du satellite InSAR (Fig V.3 et Fig V.4). [14]

L'injection a été arrêtée une première fois en 2008 et ces déformations ont cessé ; mais elles réapparaissent avec la reprise de celle-ci, ce qui prouve clairement que ce changement brusque de topographie de la région est lié à l'injection du CO₂.

Quelques hypothèses peuvent être émises au sujet de cette élévation de la surface du sol :

- réactivation des failles près des puits injecteurs ;
- mauvaise cimentation du tubage combinée à une corrosion prématurée et l'existence de fractures générant un chemin préférentiel ;
- non injection dans l'aquifère salin ;
- débit d'injection trop élevé.

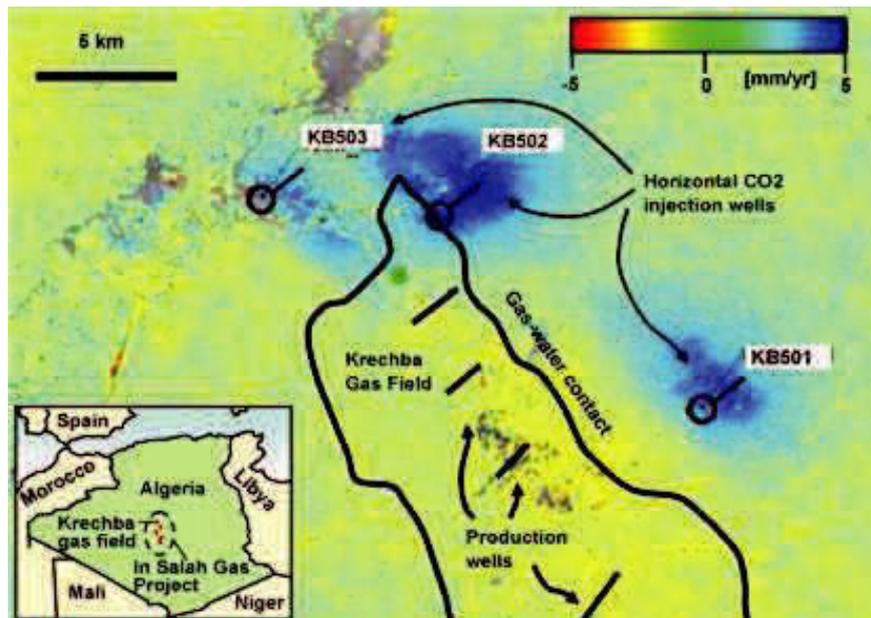


Figure VI.3 : Déformation à partir de données satellites InSAR observées autour des puits injecteurs entre le 15/12/2003 et le 19/03/2007

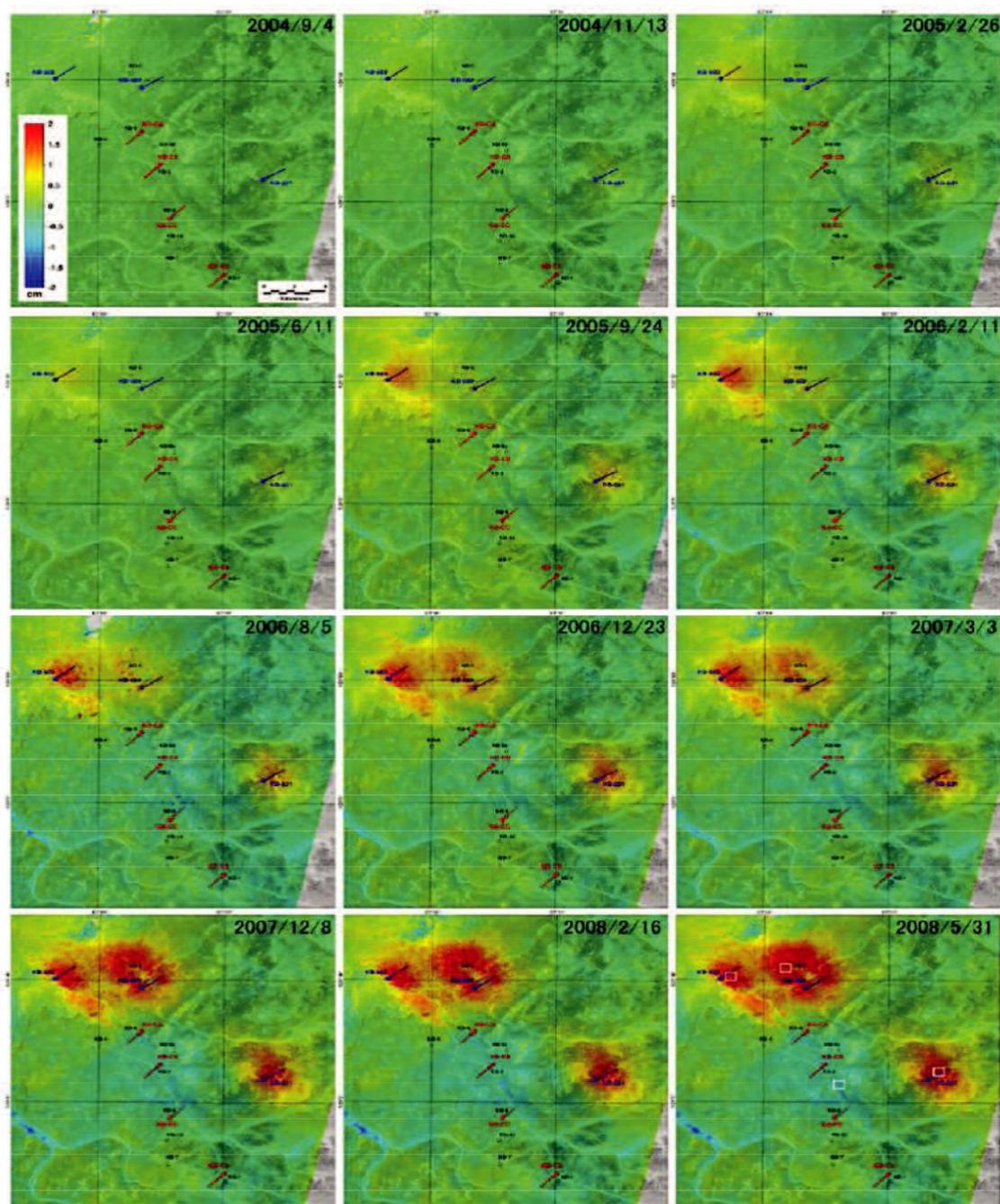


Figure.VI.4 : Déformations à partir de données satellites InSAR observées autour des puits injecteurs entre le 04/09/2004 et le 31/05/2008

VI.9 Mise en œuvre de techniques de surveillance du site d'injection :

Après l'observation de ces déformations, des moyens de surveillance du site de séquestration ont été mis en œuvre, afin d'assurer un stockage sécurisé dans le long terme.

Cette surveillance a pour but de vérifier :

- L'injection du panache général ;
- L'intégrité des puits injecteurs ;
- L'intégrité de la roche couverture ;
- Les mouvements de surface ;
- L'évolution de la pression dans l'aquifère salin (motr site de stockage).

Depuis le début de l'injection et jusqu'à présent, à Krechba, des techniques ont été déployées pour maintenir une surveillance continue de l'injection du CO₂ :

- imagerie satellite : les images satellites obtenues avec InSAR, pour détecter et surveiller les changements des déformations au sol ;
- surveillance des puits injecteurs : des techniques de surveillance sont mises en place à l'intérieur des puits injecteurs afin de mesurer la migration et le mouvement du CO₂ après injection ;
- surveillance micro-sismique : réalisée à l'aide de géophones suspendus à l'intérieur des puits détectant les craquements des roches suite au changement de température et de pression résultant de la circulation du CO₂ ;
- surveillance sismique : une sismique 3D dans le but de rechercher les contrastes de densité entre l'eau et le CO₂ dans l'aquifère salin, pour suivre et détecter le mouvement du CO₂ et pouvoir mettre en évidence son éventuelle répercussion sur les couches de subsurface. [15]

D'autres techniques de surveillance sont en cours ou prévues :

- mises en place de puits d'observation ;
- suivi de pression ;
- surveillance de l'aquifère salin ;
- modélisation géo-mécanique induite ;
- meilleure mise en évidence du réseau de failles (à partir des diagraphies et de la sismique) ;
- suivi des déformations de surface au sol par Tiltmeter (pour affiner les observations par satellite).

VI.10 Etat actuel du projet :

Depuis 2004, trois millions de tonnes de CO₂ ont été injectés dans l'aquifère salin du Carbonifère à Krechba.

L'injection du CO₂ a été interrompue, momentanément une première fois en 2008, suite aux déformations de surface détectées par images satellites, puis une deuxième fois en 2011 et n'a toujours pas repris.

Les trois champs de Krechba, Teguentour et Reg sont toujours en production dans le cadre du projet In Salah Gaz, et la surveillance du site suit son cours.

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

L'étude présentée dans ce mémoire constitue une contribution aux recherches consacrées à la décarbonatation du gaz naturel. La complexité du procédé et les difficultés techniques des études expérimentales sur des configurations réelles, dans le domaine du raffinage et pétrochimie, met en évidence l'intérêt d'une approche de simulation. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude.

L'objectif initial de ce travail était l'étude descriptive du procédé de décarbonatation par absorption chimique à l'aide du mono éthanol amine «MEA»; ainsi que l'objectif final est de trouver la quantité optimale du solvant MEA pour réduire le teneur du dioxyde de carbone «CO₂».

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] PIERRE WHUITIER. Raffinage et génie chimique. Edition de l'institut français du Pétrole. ISBN 2-7108-0198-1.
www.academia.edu/31466629/I. Généralités sur le gaz naturel.
- [2] Présentation du complexe de liquéfaction GL₂Z, manuel de formation, 2003.
- [3] Rojey A. Le gaz naturel, production traitement et transport. PARIS 1994.
- [4] Kohl A, Nielsen R. Gas purification 28th August 1997.
- [5] A.ROJET. Le gaz naturel production traitement et transport. Edition TECHNIP « PARIS » -1997,
page 253-299
- [6] Présentation du projet du promoteur Rabaska, Tome 2, implantation d'un terminal éthanier à Lévis, étude d'impact sur l'environnement, Janvier 2006.
- [7] Revue trimestriel de Sonatrach. Revue .Décembre 2007.
- [8] "In Salah Gaz Projet," 2004, publication Sonatrach.
- [9] Documents IAP.
- [10] COPIGNEAUX. Distillation. Absorption colonnes garnies, Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédés.
- [11] Absorption avec réaction chimique. Techniques de l'ingénieur.
- [12] Documents IAP
- [13] MiKe Bowter, 2006," Krechba C10-2 reservoir description, characterization and geological modeling ", ISG Reservoir Modeling Peer Review, 8th May 2006.
- [14] Takumi onuma & Shiro ohxawa, 2009, "Detection of surface deformation related with CO₂ injection by DInSAR at In Salah, Algeria", Energy procedia 1(2009) 2177-2184.
- [15] PhilipS. Ringrose, David, M. Roberts, Catherine M. Gibson-Pool, Clare Bond, Ruth Wightman, Mark Taylor, Sue Raikes, Martin Iding & Svend Ostmo, 2011," Characterization of the Krechba CO₂ storage site: critical elements controlling injection performance ", Energy procedia 4(2011) 4672-4676.
-