

## 1. Le traitement, la liquéfaction et le transport du GNL ([1], [11])

Le passage du gaz naturel au gaz naturel liquéfié GNL se produit toujours en moyennant l'intervention de procédés cryogéniques. Tous les procédés testés jusqu'à nos jours tentaient de maximiser la quantité de GNL produite c'est à dire se rapprocher le plus du cas idéal. La transformation du gaz naturel en GNL (voir figure) peut être représentée par une chaîne composée de plusieurs maillons que l'on peut définir comme suit :

- Les canalisations ou pipelines reliant les puits de gisement de gaz et l'usine de liquéfaction.
- Le complexe de liquéfaction où le gaz sera épuré puis liquéfié
- Les réservoirs de stockage de GNL
- Les navires méthaniers pour acheminer le GNL vers les terminaux de réception
- Le terminal de réception où le GNL sera stocké puis re-gazéifié
- Les canalisations de distribution

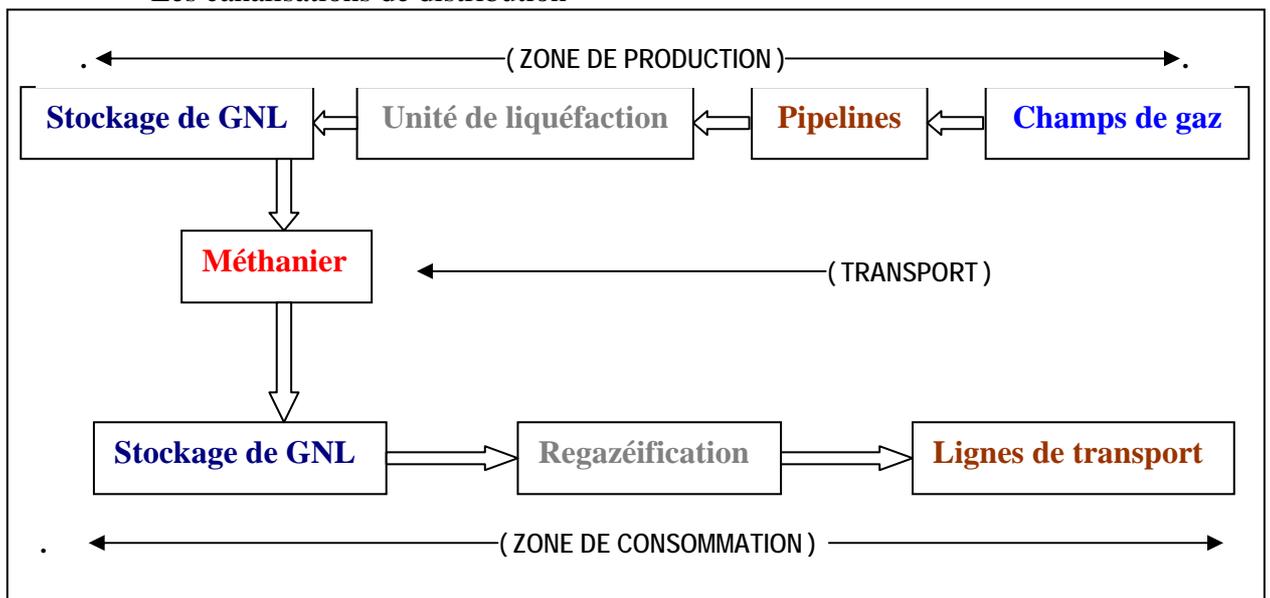


Figure III.1 : les différents composants d'une chaîne GNL

### 1.1. Les procédés de liquéfaction du GNL

#### 1.1.1. L'épuration

Avant de le liquéfier, le gaz naturel est d'abord épuré avec l'élimination de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ainsi que les essences naturelles. Après épuration, les gaz distribués ont une teneur en méthane comprise, dans la majorité des cas, entre 81 et 97 %. Le gaz distribué est odorisé par du tétrahydrothiophène ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ , environ  $25 \text{ mg/m}^3$ ), lorsque le gaz n'est pas odorisé naturellement (ne renferme pas de mercaptans naturels).

#### 1.1.2. La Liquéfaction

Une partie de la production de gaz naturel est liquéfiée (de  $-160^\circ\text{C}$  à  $-163,7^\circ\text{C}$ ), transportée sous cette forme par des méthaniers puis regazéifié à l'arrivée dans le pays utilisateur. La première chaîne mondiale de transport de gaz naturel liquéfié (GNL) est celle qui achemine, en 1963, le gaz algérien de Hassi R'Mel à l'usine de liquéfaction d'Arzew (la CAMEL) puis le GNL en Angleterre à Canvey Island et en France à Fos-sur-Mer où il est regazéifié et injecté dans le réseau de canalisation de gaz.

Actuellement, il existe 17 usines de liquéfaction dans le monde; dont quatre en Algérie (3 complexes de liquéfaction à Arzew et 1 à Skikda).

1.1.3. Les procédés de liquéfactions en ALGERIE

Tous les procédés de liquéfactions utilisés en ALGERIE utilisent la simple détente de Joule-Thompson. Pour pouvoir liquéfier, il est impératif de refroidir le gaz naturel au dessous de la température critique du méthane qui est de l'ordre de  $(-82,6^{\circ}\text{C})$ ; et ainsi la pression de service est située au dessous de la pression critique du méthane (46,27 bar).

1.1.3.1. Procédé de cascade classique :

Ce procédé consiste à abaisser la pression du gaz naturel à liquéfier par l'utilisation en cascade de plusieurs réfrigérants à des niveaux thermiques de plus en plus bas. C'est alors que le transfert des frigories s'effectue d'étage en étage à des températures progressivement décroissantes. Le principe physique utilisé au cours du changement d'état d'un fluide repose sur l'enthalpie de vaporisation ou de condensation à une température qui dépend de la nature du fluide et de sa pression. Parmi les fluides frigorigènes généralement utilisés nous distinguons :

*Le propane, l'éthylène, le méthane*

Ce procédé est utilisé à la CAMEL d'Arzew (première usine de liquéfaction dans le monde et qui est toujours opérationnelle).

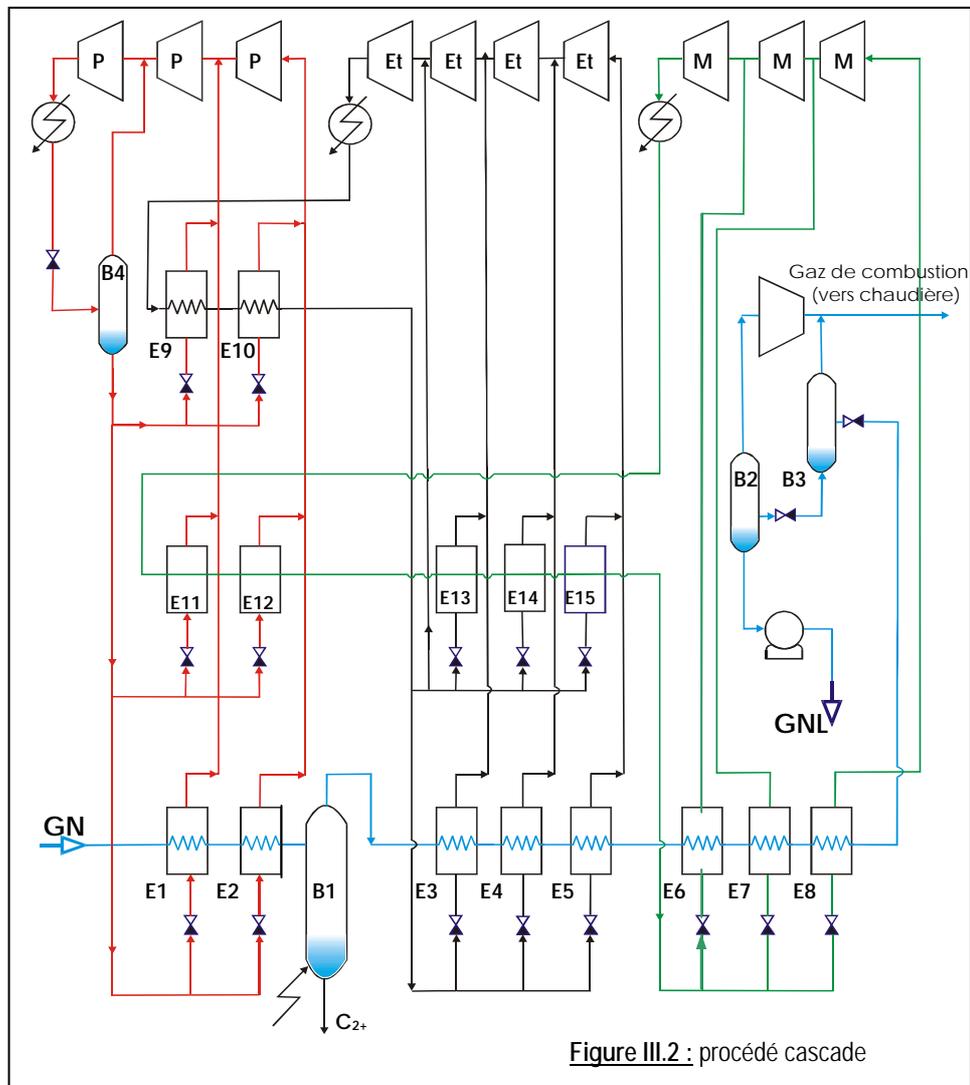


Figure III.2 : procédé cascade

1.1.3.2. Procédé de cascade incorporé (cascade auto réfrigéré (ARC)) :

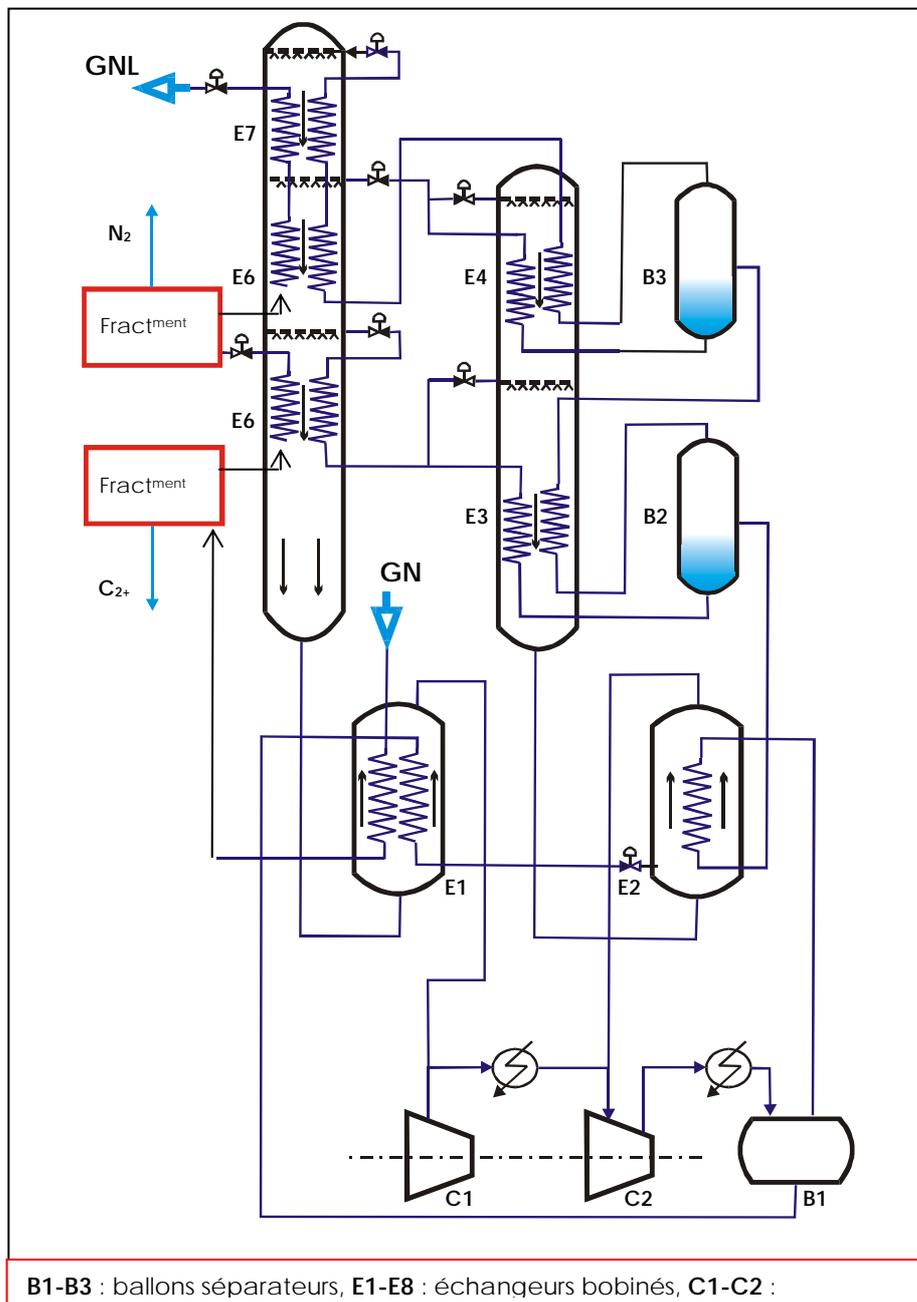
- Procédé à double pression TEALARC (Technip /Air Liquide Auto-Refrigerated Cascade) :

C'est un cycle à cascade, mais à fluide frigorigère unique, constitué d'un mélange de certains composants du gaz naturel (azote et hydrocarbures saturés allant du méthane jusqu'au pentane).

Le procédé Tealarc à deux pressions de vaporisation a été mis en œuvre pour la réalisation de trois trains de liquéfaction à Skikda.

On utilise dans ce procédé deux colonnes d'échange thermique fonctionnant à des pressions différentes. La colonne à moyenne pression (5,5 bar) sert à la préparation des liquides réfrigérants de compositions différentes, tandis que la colonne à basse pression (1,5 bar) sert à la liquéfaction du gaz naturel et à l'extraction de l'éthane.

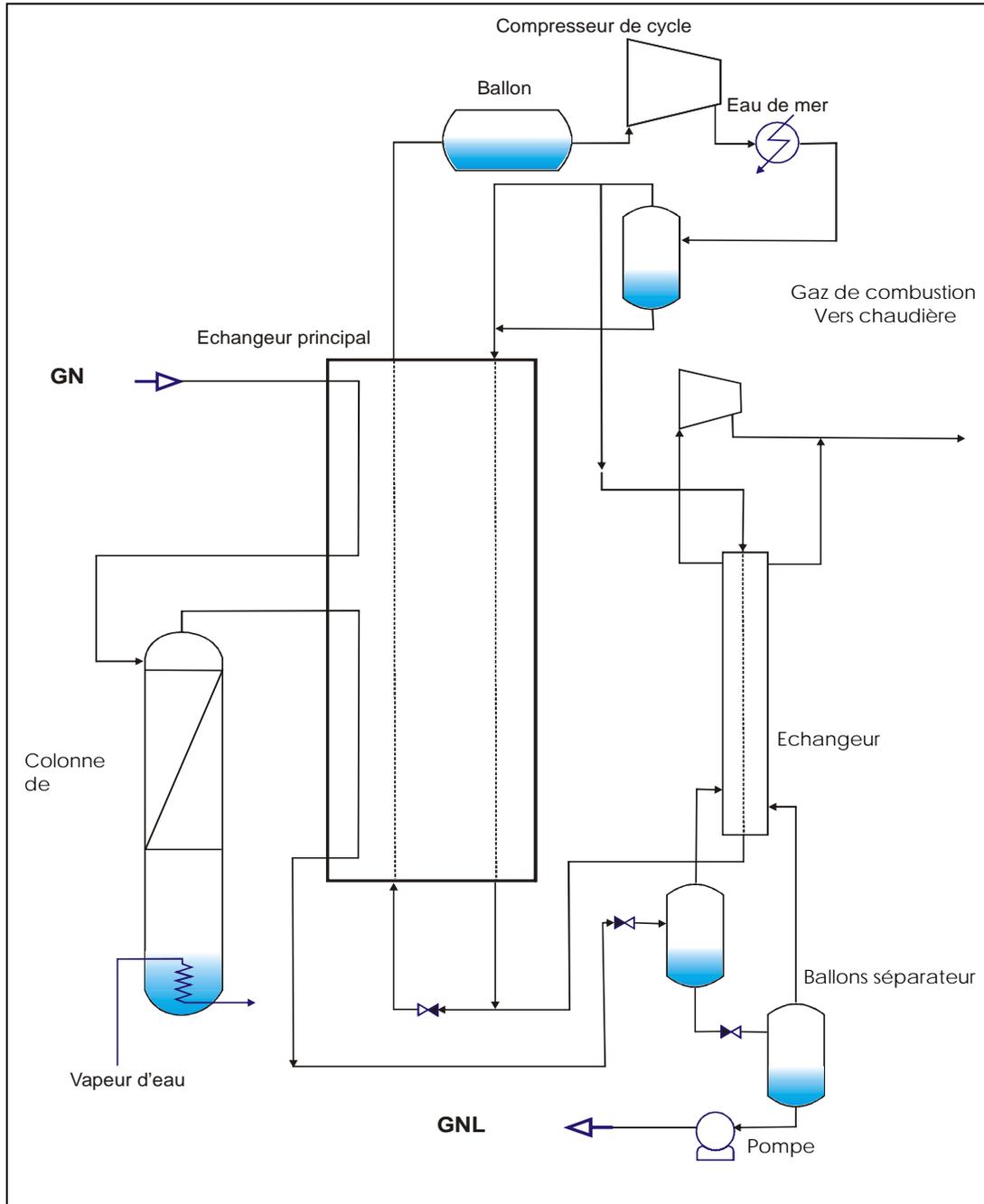
Figure III.3 : procédé TEALARC à deux pressions de vaporisation



▪ *Procédé de Pritchard Rhodes :*

Dans ce procédé qui est une variante du cycle de base, les phases liquides et vapeurs du fluide frigorigène ne sont pas séparés. Il est apprécié par ce qu'il n'est pas encombrant dans un train de liquéfaction vu les petites dimensions des échangeurs. Il est aussi utilisé dans trois des six trains de liquéfaction à Skikda.

Figure III.4 : procédé Pritchard Rhodes

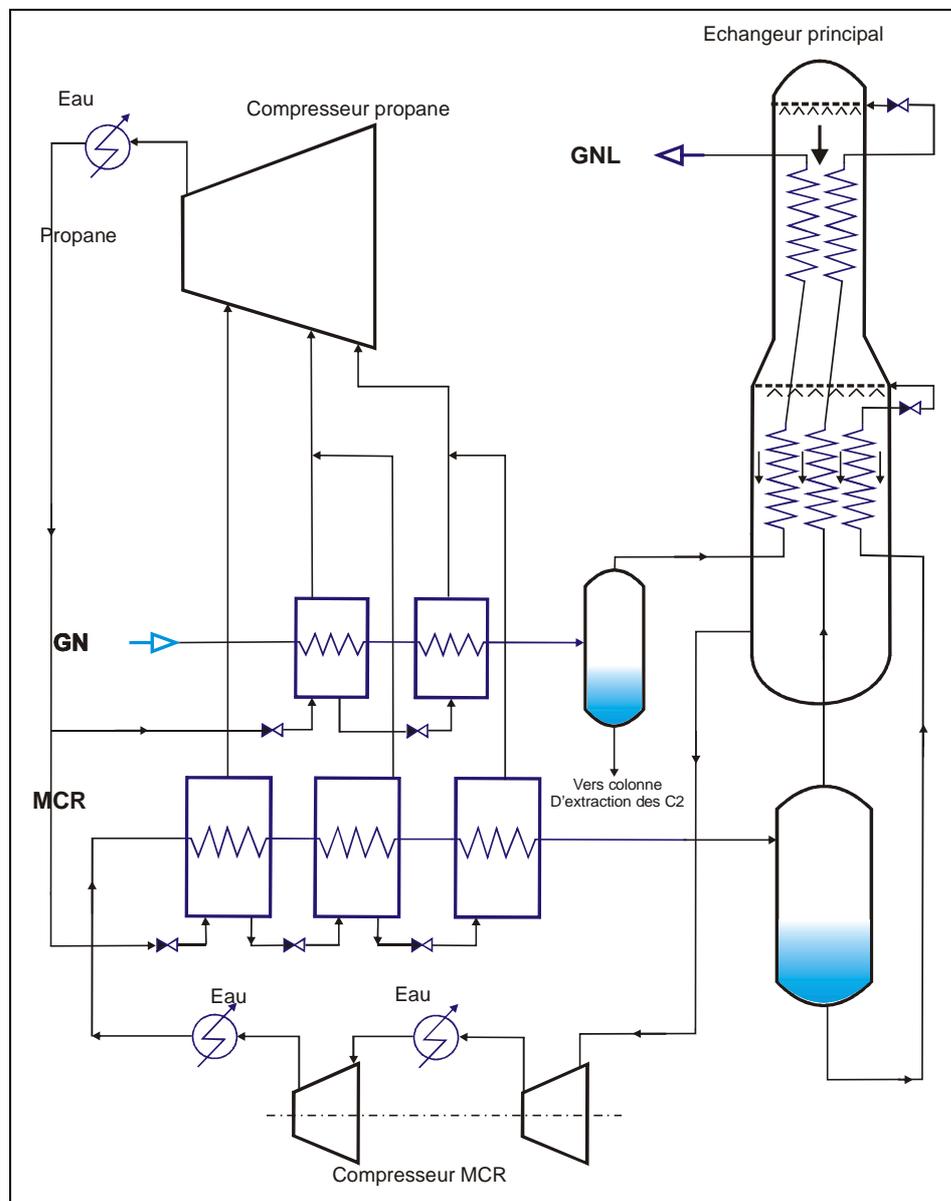


1.1.3.3. Procédé multi composants réfrigérant (MCR) avec boucle de propane en tête

Ce procédé est une variante du cycle à cascade incorporée qui met en œuvre deux cycle cascade. Le premier permet d'abaisser la température dans la gamme  $-40$  et  $-65$  °C ; ce cycle est soit du propane à plusieurs niveaux de pression ; soit de type cascade à plusieurs composants hydrocarbures lourds. Le second, du type cascade incorporée, à composants hydrocarbures légers, permet d'atteindre la température finale désirée.

C'est ce procédé qui est employé dans les usines de liquéfaction GL1/Z et GL2/Z d'Arzew, d'ailleurs il est le plus utilisé dans le monde. Il se résume en une combinaison du cycle à cascade classique et du cycle à cascade incorporé, où un cycle propane refroidit le gaz naturel à  $(-33^{\circ}\text{C})$  avec une condensation des composants lourds ( $\text{C}_5$ ) (qui sont extrait du système), et condense aussi partiellement les gaz du cycle.

Figure III.5 : procédé MCR avec boucle de propane en tête



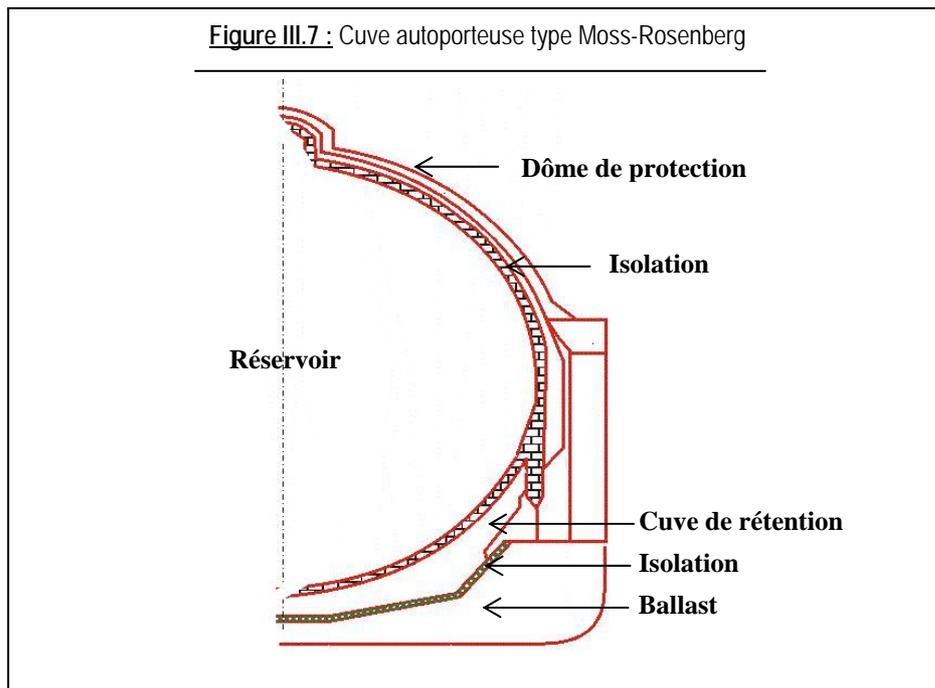
Il existe d'autres procédés pour la liquéfaction du gaz naturel, mais leurs utilisations sont très restreintes, vu la complexité de leur mise en œuvre et leur prix de revient trop élevé.

## **1.2. Les navires méthaniers**

Après sa liquéfaction, le GNL est stocké et transporté sans qu'un apport de froid supplémentaire lui soit fourni. Il se trouve en état d'ébullition naturel du fait de la différence entre sa température et celle du milieu ambiant. Bien que le principe l'ébullition est simple, sa réalisation en est plus complexe, sachant que les effets de la très basse température entraîneraient la fragilisation et la contraction des matériaux qui se trouveraient en contact. Les nombreuses techniques proposées pour la construction de navires méthaniers peuvent être réparties en deux catégories.

### *1.2.1. Les cuves autoporteuses*

Il y a indépendance entre les cuves calorifugées qui contiennent le gaz naturel liquéfié à  $-160\text{ °C}$  et la coque de navire qui les supporte. Ce principe a été retenu lors de la construction du méthanier Jules Verne en 1964: sept cuves cylindriques d'une capacité totale de  $25\ 000\text{ m}^3$  selon une technologie Worms - Gaz de France. Une autre technique utilisant des cuves autoporteuses, de forme sphérique, et fortement répandue (33 méthaniers), il s'agit de la technique norvégienne Moss-Rosenberg. Elle autorise de fortes capacités puisque 29 de ces méthaniers peuvent transporter chacun environ  $125\ 000\text{ m}^3$ .



### *1.2.2. Les cuves intégrées à la coque du navire :*

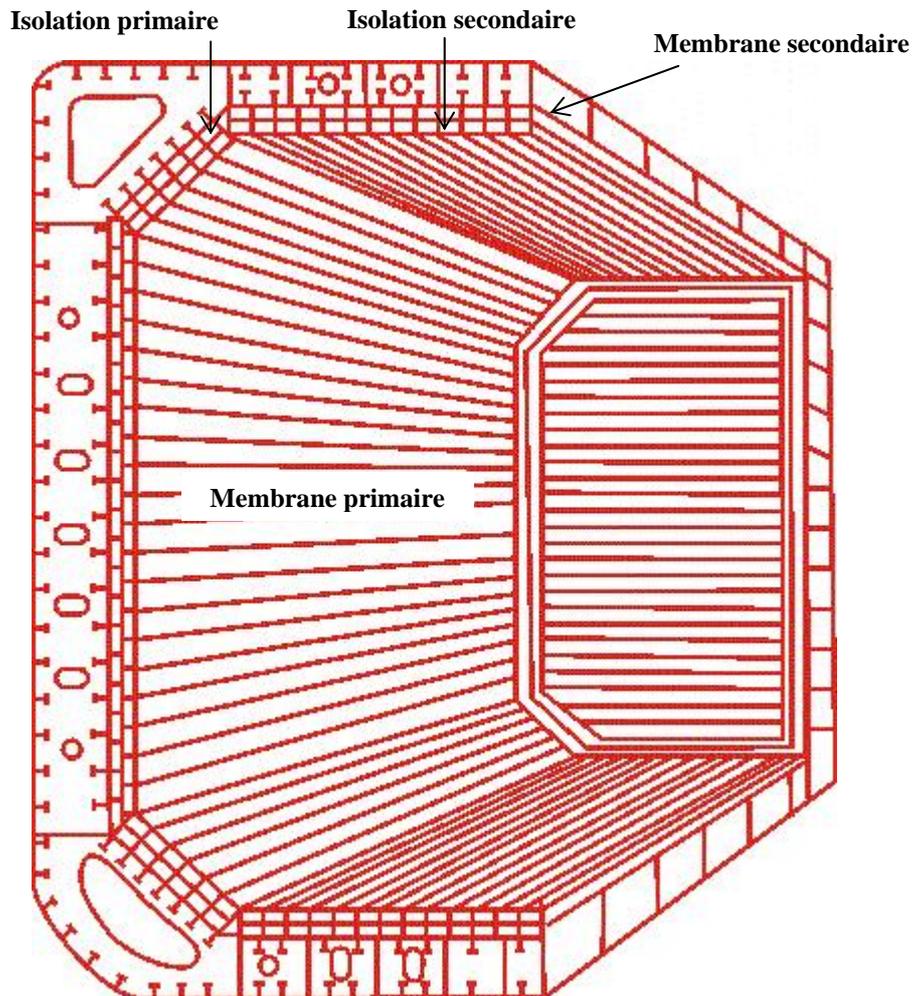
Contrairement aux cuves autoporteuses les cuves intégrées sont uniformément appuyées sur la coque du navire qui constitue l'enveloppe résistante absorbant les contraintes mécaniques dues à la cargaison. Elles comprennent, de l'extérieur vers l'intérieur:

- La double coque du navire
- Une isolation thermique rigide transmettant vers la coque les efforts de la cargaison

- Une barrière de sécurité pour contenir les fuites éventuelles
- Une membrane d'étanchéité qui forme le réservoir proprement dit.

Deux techniques seulement sont commercialisées, mises au point par deux sociétés françaises, Gaz-Transport et Technigaz. Elles équipent près de 50% de la flotte de méthaniers existante. Elles diffèrent pour l'essentiel par la nature de la membrane d'étanchéité qui, pour Gaz-Transport, est une membrane plane de 0,7 mm d'épaisseur en acier Invar à 36% de nickel, alors que Technigaz utilise une membrane gaufrée de 1,2 mm d'épaisseur en acier inoxydable chrome-nickel 18-10.

Figure III.8 : Cuve à membranes



## 2. Description des différentes techniques de stockage ([1], [2], [11])

### 1.3. Généralités

D'une manière générale, un stockage, quel qu'il soit, est destiné à pallier les irrégularités d'un approvisionnement, ou d'une consommation, ou des deux à la fois.

Lors de la conception d'un bac de stockage il est nécessaire de prendre en considération les composantes constituant le bac à savoir les cuves internes et externes ainsi que l'espace d'isolation les séparant.

Les autres paramètres techniques tels que l'étanchéité, la rétention du liquide, la stabilité du réservoir et l'influence de l'environnement doivent être aussi soigneusement étudiés avant d'entamer la construction du bac de stockage.

Bien que la forme sphérique soit la forme la mieux adaptée à l'isolation des bacs de stockage, mais pour des capacités dépassant 15.000 à 20.000 m<sup>3</sup> de GNL, on a toujours recours à la forme cylindrique à dôme pour des raisons de faisabilité.

En général les caractéristiques de fonctionnement de ces bacs de stockage se limitent à :

- une pression relative maximale (de l'ordre de 100 à 230 mbar selon les conceptions)
- un taux quotidien d'évaporation (boil off) variant de 0.05 % à 4 % selon le type de conception

Les réservoirs de stockage cryogéniques (et en particulier ceux de GNL) ne sont jamais remplis entièrement; en effet, un espace de vapeur est exigé pour permettre une ébullition (évaporation) adéquate avec le maintien de la pression de stockage. Cet espace de vapeur minimum (appelé aussi espace ullage) est d'environ 0.5 % du volume total.

#### **1.4. Les différents types de réservoir**

Plusieurs types de réservoirs ont été construits à travers le monde; ils se différencient selon leur configuration par rapport au niveau du sol et selon qu'ils soient entourés ou non d'une cuvette de rétention.

Une cuvette de rétention a pour fonction de recueillir d'éventuelles fuites importantes de GNL provenant d'une altération du réservoir de stockage; son existence et sa conception dépendent directement de la conception du bac lui-même.

Actuellement les réservoirs existants peuvent être classés selon quatre catégories :

- Réservoir aérien à double enveloppe métallique
- Réservoir aérien en béton précontraint
- Réservoir en béton moulé et enterré
- Réservoir en sol gelé

##### *1.4.1. Réservoir aérien à double enveloppe métallique*

Les réservoirs aériens à double parois métalliques sont les plus répandus ainsi que les plus largement admis et employés en stockage du GNL.

Parmi les avantages, l'endroit d'implantation de ces réservoirs ne dépend pas des conditions géologiques du site et leur système d'isolation thermique est prévisible pour n'importe quel taux d'évaporation pratique. C'est en 1957 que le premier réservoir du GNL à double parois métalliques a été construit à Charles Lake en Louisiane (USA) à partir des techniques et des matériaux utilisés auparavant dans l'industrie cryogénique.

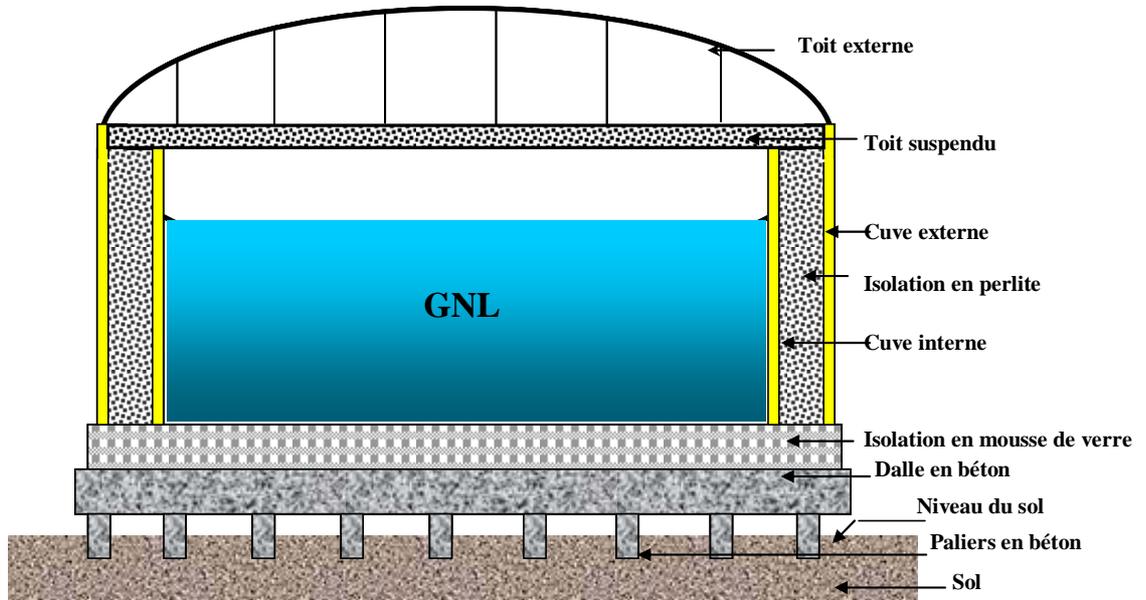
Le réservoir est constitué de deux cuves l'une contenant l'autre, et l'espace entre les deux est rempli de calorifuges (isolation).

- La cuve interne (de nature variable suivant les procédés de réalisation) est une membrane mince en métal présentant les propriétés requises pour recevoir le GNL. Certains alliages d'aluminium, d'acier nickelé sont largement utilisés. Cette cuve repose sur un matériau isolant, rigide qui transmet les charges hydrostatiques à une dalle en béton supportant l'ensemble. Le toit de cette cuve est soit autoportant, soit réalisé par un voile métallique suspendu à la charpente.
- Une cuve extérieure en acier au carbone protégeant les matériaux isolants des

intempéries et supportant les surcharges climatiques.

- Des matériaux isolants (les plus utilisés sont la perlite, la laine de verre et les matières plastiques expansées) remplissant l'espace entre les cuves. Cet espace est maintenu en atmosphère de gaz inerte pour éviter l'altération des propriétés des isolants par l'humidité.

Figure III.9 : Réservoir aérien à double enveloppe métallique



Le réservoir est doté d'appareils de contrôle et de sécurité tels que les soupapes, les jauges de niveau et les sondes de mesure de pression et de température. L'isolation du fond est généralement réalisée par des éléments en verre cellulaire (foam-glass), incombustible, étanches à l'eau et résistant à la compression.

#### 1.4.2. Réservoir aérien en béton précontraint

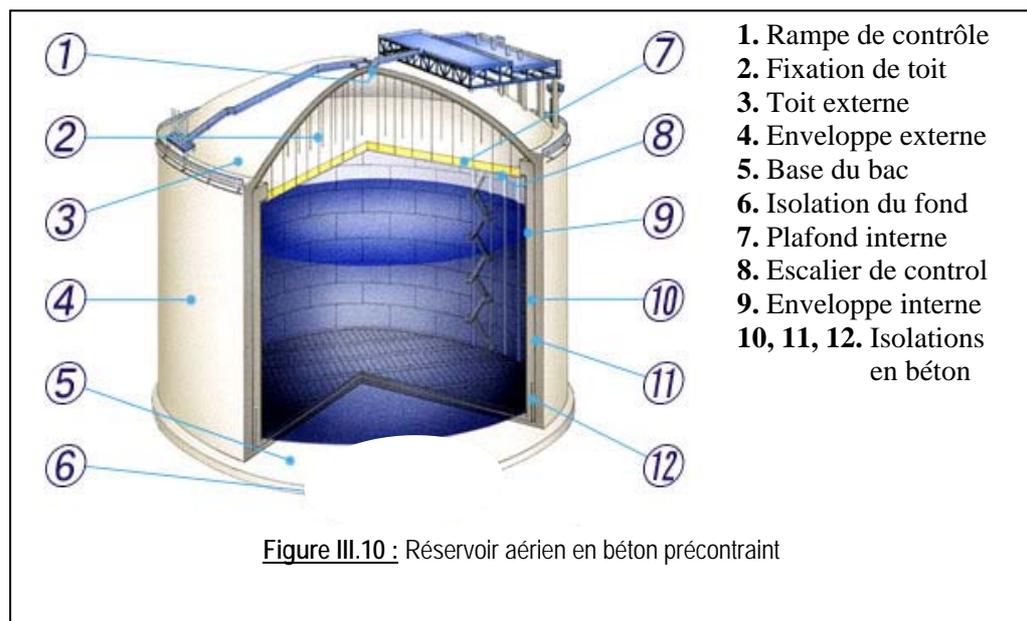


Figure III.10 : Réservoir aérien en béton précontraint

La technique des réservoirs en béton précontraint pour les liquides cryogéniques a été étudiée et essayée aux USA dans les années soixante, le premier réservoir été destiné à contenir de l'oxygène liquide.

Dans les réservoirs conçus suivant la technique Preload, la cuve intérieure est constituée de panneaux préfabriqués en béton précontraint. Ces panneaux sont revêtus extérieurement d'une barrière d'étanchéité en acier au carbone.

#### 1.4.3. Réservoir en béton moulé dans le sol

Le premier réservoir en béton moulé dans le sol à travers le monde et dont la capacité est de 10000 m<sup>3</sup> a été conçu et réalisé par IHI au Japon.

Il est constitué par des parois en béton moulé, recouvert d'une isolation en polyuréthane, la membrane en contact avec le GNL étant en acier inoxydable gaufré.

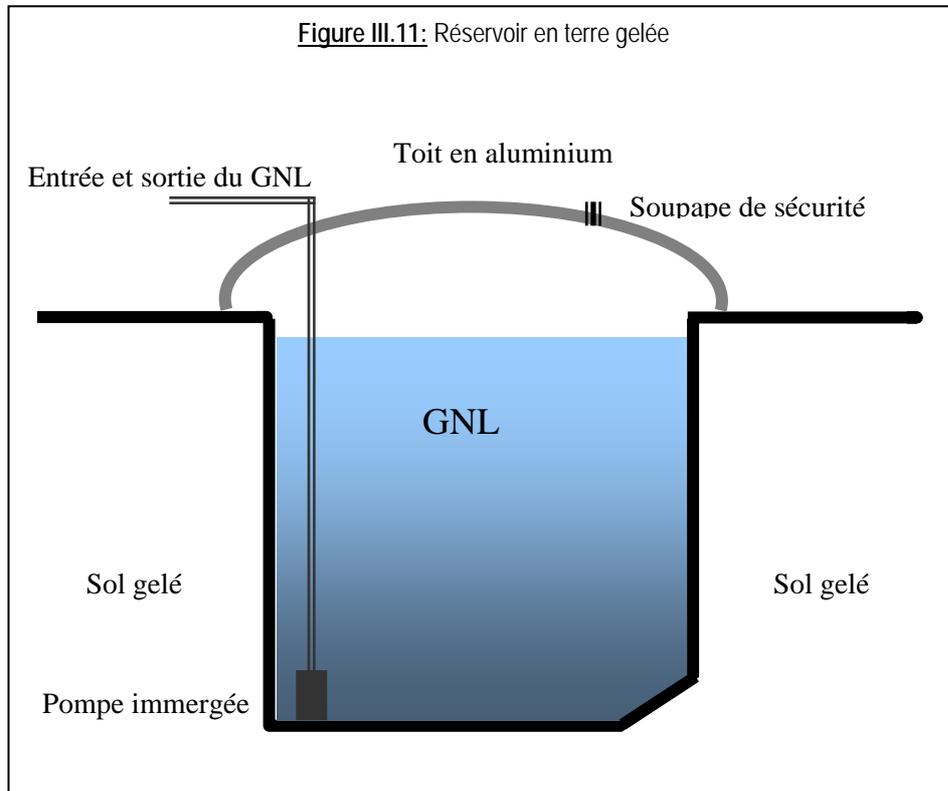
Le fond du bac de stockage est constitué d'une couche de béton précontraint, tandis que la toiture est en charpente métallique.

#### 1.4.4. Réservoir en terre gelée

Le seul réservoir en terre gelée encore en service est celui de la CAMEL à Arzew, il a été construit vers 1964 et possède une capacité de stockage d'environ 38 000 m<sup>3</sup>.

La construction de tel réservoir dépend essentiellement de la nature du sol qui doit avoir un taux d'humidité supérieure à 30 %. En effet le contact du GNL avec la terre contenant cette eau favorise sa solidification (à 0 °C), ce qui constituera par la suite une isolation efficace et naturelle.

De nos jours cette technique a été abandonnée car le taux d'évaporation dans ces bacs de stockage est très important et excède les normes fixées par les industriels.



### 3. L'isolation en cryogénie ([12], [13], [14], [15], [16])

#### 1.5. Introduction

Le but des isolants est la réduction simultanée de l'énergie transférée par les différents modes de transfert de chaleur : rayonnement, conduction (dans les gaz, et dans les solides), et la convection.

Pour isoler les réservoirs cryogéniques, on dispose d'un nombre important de matériaux isolants; cependant, les contraintes dues au froid, à la sécurité et aux performances limitent l'application de certains matériaux, et conduit à l'utilisation de matériaux plus complexes.

#### 1.6. Critères de choix des matériaux isolants

Les critères de choix des matériaux isolants peuvent être regroupé en 5 catégories : Les critères physiques, mécaniques, de sécurité, de mise en œuvre, et économiques.

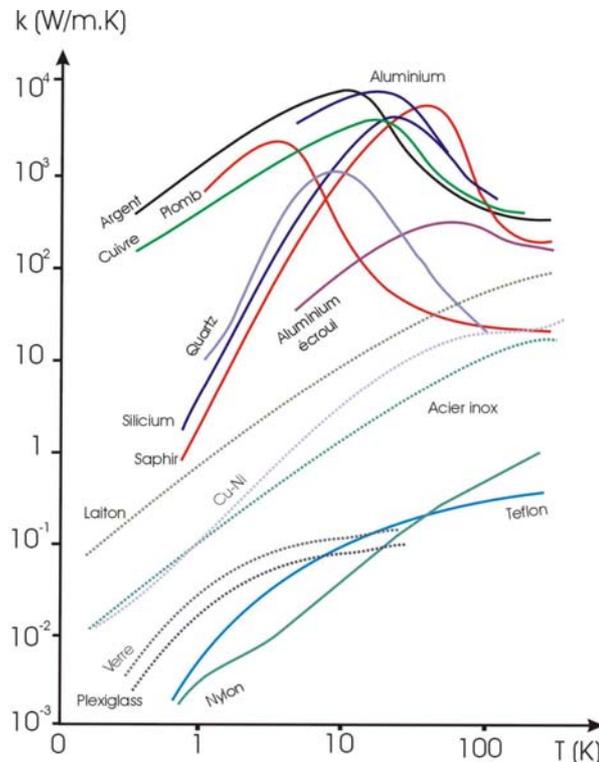
##### 1.6.1. Critères physiques

##### 1.6.1.1. Le coefficient de conductivité thermique

Le coefficient de conductivité thermique caractérise la propriété d'un matériau à conduire la chaleur satisfaisant la loi énoncée par Fourier.

Les isolants utilisés en cryogénie ont généralement un coefficient de conductivité thermique inférieur à 0,050 W/mK

Figure III.12 : Conductivités thermiques de certains matériaux



##### 1.6.1.2. La masse volumique

C'est le critère le plus facile pour reconnaître sans essais longs et coûteux à quelle classe appartient le produit. Un bon isolant doit être si possible léger afin de ne pas alourdir les structures sur lesquelles il est posé.

### 1.6.1.3. Imperméabilité à la vapeur d'eau

A la différence des canalisations vapeur, le froid dans le cas du GNL est à l'intérieur de la tuyauterie; l'humidité atmosphérique a donc tendance à pénétrer dans le calorifuge pour former du givre ou de la glace. Ceci conduit forcément à l'utilisation d'un isolant imperméable.

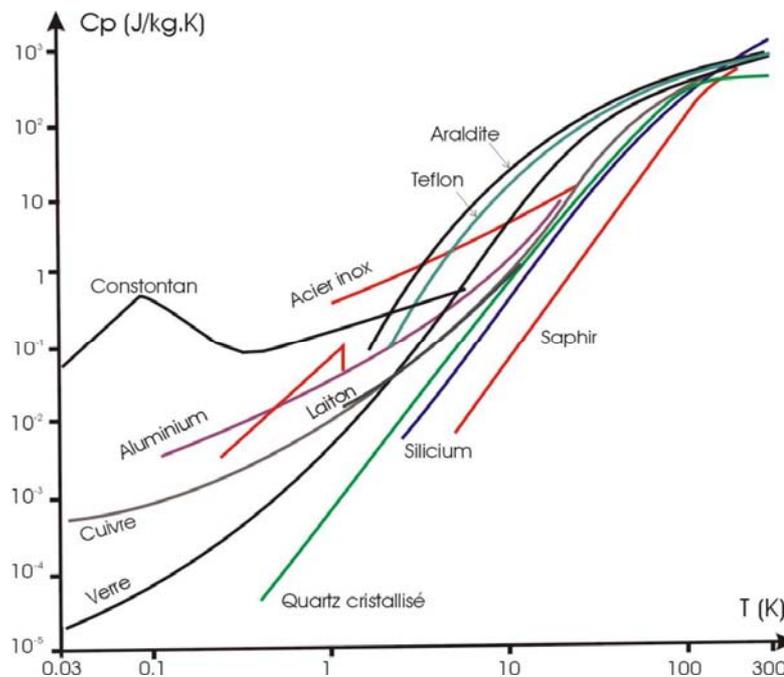
### 1.6.1.4. Vieillessement

En dehors de la pénétration d'humidité, certains isolants, par suite de modifications chimiques internes (réactions secondaires très lentes, migrations de constituants...) ou externes (modifications de structure sous l'effet des rayons ultraviolets du soleil par exemple) subissent des transformations qui altèrent leurs caractéristiques initiales d'isolation.

### 1.6.1.5. La chaleur spécifique

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température de l'unité de masse d'une substance donnée (soit à pression constante, soit à volume constant)

Figure III.13 : Capacités thermique massique de certains matériaux et isolants



## 1.6.2. Critères mécaniques

### 1.6.2.1. La contraction thermique

Si le matériau isolant et la structure sur laquelle il est appliqué ont des caractéristiques de contraction thermique différentes, le calorifuge doit comporter des joints de dilatation, dont le rôle consiste à compenser cette différence.

### 1.6.2.2. La résistance mécanique

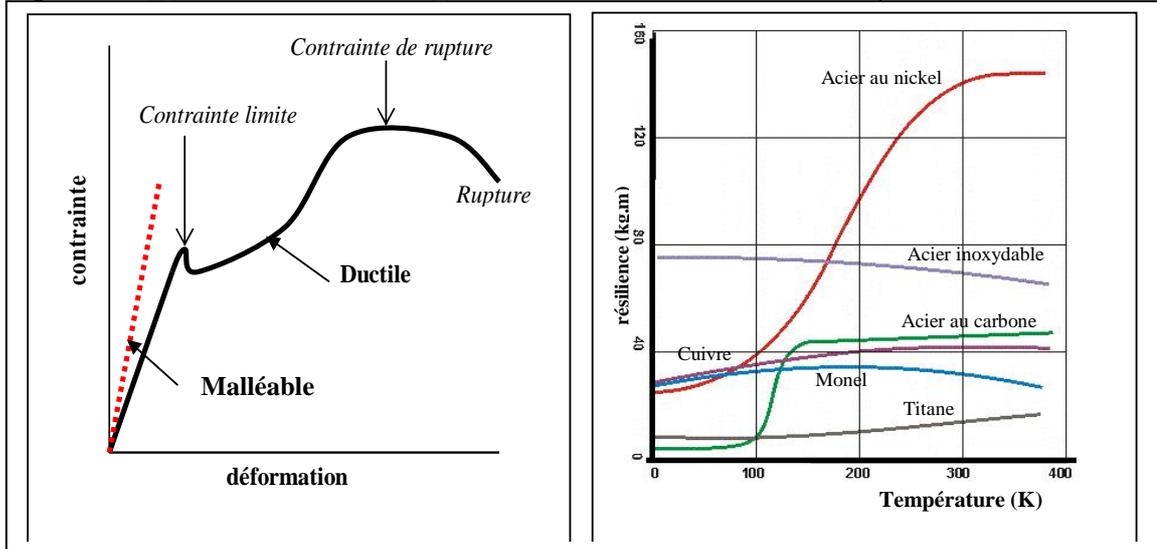
La résistance à la compression est la caractéristique essentielle qui doit être prise en considération pour les matériaux destinés à des utilisations isolantes des sols.

### 1.6.2.3. les essais de traction

Un matériau peut être classé selon la courbe brut de traction qui caractérise son comportement. Il est représenté par une droite lorsque le matériau est malléable; et par une courbe subdivisée en trois zones (une zone de déformation élastique; une zone de

déformation plastique et une zone de restriction et de rupture) lorsque le matériau est ductile

Figure III.14 : (a) courbe brut de traction - (b) courbes de résilience en fonction de la température de certains matériaux



#### 1.6.2.4. La tenue aux chocs

Ce critère concerne surtout le calorifuge des tuyauteries. Les usines de liquéfaction, sont installées en bord de mer dans des endroits soumis aux intempéries, ce qui ne favorise pas les travaux délicats sur le site. Un bon isolant de tuyauterie ne saurait donc être fragile.

#### 1.6.3. Critères de sécurité

Pour des raisons évidentes, s'agissant d'installations gazières, il est indispensable que les isolants résistent au feu. Les normes internationales distinguent les matériaux en différentes classes suivant leurs performances; la littérature indique que les isolants d'origine minérale sont ceux qui résistent le mieux au feu.

#### 1.6.4. Critères de mise en oeuvre

La mise en oeuvre d'un isolant doit être facile à réaliser, mais aussi, facile à contrôler. Les points particuliers d'une installation comme par exemple les compensateurs, les vannes et les supports de tuyauterie exigent une attention particulière.

#### 1.6.5. Critères économiques

Ils sont en quelque sorte la synthèse de tous les autres. Il est clair qu'on ne peut pas trouver un calorifuge qui possède toutes les qualités et en plus être bon marché. Il y a donc un choix économique à faire qui peut varier d'une installation à une autre.

### 1.7. Les différents types d'isolations

Dans ce paragraphe nous nous limiterons aux isolants les plus utilisés dans les installations cryogéniques et plus particulièrement dans le domaine du gaz naturel liquéfié.

#### 1.7.1. Les mousses

Les mousses sont régulièrement utilisées pour les gros stockage cryogénique (azote, méthane, etc.) malgré une conductivité thermique relativement élevée. Les principales mousses utilisées sont à base de résines polystyréniques, de résines polyvinyliques (les thermoplastiques), de polyuréthane (les thermodurcissables) et les mousses de verre

1.7.1.1. Mousses de polystyrène :

Ces mousses existent sous forme d'éléments préfabriqués, et sont obtenues à partir de l'éthylène et du benzène. Bien qu'elles soient faciles à mettre en œuvre, elles sont peu utilisées en cryogénie car leur propriétés thermiques ne sont pas excellentes et elles sont très perméables à la vapeur d'eau. Néanmoins, du fait que cette mousse est mise en forme par moulage, il est possible de réaliser des petits réservoirs économiques de transport d'azote liquide de capacités n'excédant pas une dizaine de litres.

1.7.1.2. Mousses de polyuréthane :

Ce sont des mousses très utilisées pour les entrepôts et transport frigorifique ainsi que pour le transport par citerne du gaz naturel et de l'éthylène liquide.

Ces mousses présentent les caractéristiques les plus intéressantes, dépassant tous les corps rigides de la même famille. Le polyuréthane peut être mis en œuvre sur le chantier (coulée in situ) ou en usine (préfabrication). Il est soit injecté directement sur la tuyauterie, soit usiné dans des blocs sous la forme de coquilles.

1.7.1.3. Mousses polyvinyliques :

- *le Klégécell (Kléber) :*

Le produit expansé obtenu est à cellules fermées, donc moins sensible à la diffusion de vapeur d'eau. Le Klégécell sous ses différentes formes est avec les mousses de polyuréthanes une des mousses le plus utilisées en cryogénie; en effet il entre dans l'isolation de la cuve de certains méthaniers, ainsi que le réservoir cryogénique de stockage de la fusée Ariane.

- *Chlorure de polyvinyle :*

C'est un excellent isolant ayant une très bonne imperméabilité et une très bonne résistance mécanique. Son prix reste élevé, inconvénient compensé en partie par sa faible conductivité thermique permettant des réductions d'épaisseur intéressantes.

1.7.1.4. Mousses de verre :

Ces mousses ont des qualités thermiques très moyennes. Elles sont utilisées sur les grosses unités de séparation d'air et sur la canalisation d'oxygène liquide au niveau de vannes.

- *La fibre de verre :*

C'est un matériau fibreux, très léger, inodore, neutre vis-à-vis des autres matériaux. Son inconvénient réside dans sa trop faible résistance à l'écrasement.

Tableau III.1 : propriétés de certaines mousses

Caractéristique	Klégécel		Mousse de polyuréthane		Mousse de verre
	33	75	30	60	150 à 200
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	33	75	30	60	150 à 200
Conductivité thermique (mW/m.K)	28	30	21	20	50 à 60
Résistance à la compression (bar)	2.5	8	2	6	7 à 10
Perméabilité à la vapeur	0.0	0.014	-	-	-
Température max d'utilisation (°C)	70	70	-	-	430

1.7.2. Les poudres

Les poudres entrent fréquemment dans l'isolation thermique des fluides cryogéniques, tout particulièrement pour le réservoirs de taille moyenne type basse pression, dans les

évaporateurs, ainsi que dans certaines lignes de transfert.

L'isolation par les poudres consiste à placer de fines particules de matériaux entre les parois aux températures différentes.

Ces particules peuvent être des micro sphères (la taille des particules varie de 100 à 200 microns) de plastiques, de carbone, de silicate de calcium, d'oxyde de fer...

La conduction à travers ces types d'isolants est généralement plus faible qu'à travers les mousses, le contact entre les particules étant très petit. Cependant, la grande facilité d'absorption de la vapeur d'eau par les isolants et plus particulièrement la perlite est un sérieux inconvénient; il sera donc nécessaire de stocker ces matériaux à l'abri de l'humidité et de les dégazer à chaud avant leur emploi.

Les composés les plus utilisés et aussi les plus étudiés sont la perlite et le silica-aérogel.

#### 1.7.2.1. La perlite :

Il s'agit de minuscules sphères provenant d'une roche volcanique du type silicate d'alumine. Elle est finement broyée et expansée, donc totalement incombustible. La perlite est peu coûteuse et elle peut être aisément mise en place.

Malgré cela, elle présente deux inconvénients :

- Elle est très perméable aux vapeurs d'eau, ce qui nécessite l'utilisation d'adsorbant et une enveloppe à double parois.
- Le nombre important des pores séparant les particules nécessite des tassements fréquents.

#### 1.7.2.2. Le silica-aérogel :

C'est un produit à base de silica de forte masse volumique, ce qui limite son utilisation au matériel fixe en particulier à la ligne de transfert de l'oxygène liquide et l'azote liquide. Ne demande pas la présence de l'adsorbants ce qui simplifie la conception.

#### 1.7.3. Les fibres

Les corps fibreux les plus couramment utilisés par les industries du bâtiment et du froid sont les laines de verre et les laines de roche. Ces deux types d'isolants ont comme principal défaut d'absorber facilement l'humidité. L'espace d'isolation est donc soit pressurisé à l'aide d'un gaz sec soit rendu étanche et maintenu sous faible pression absolue.

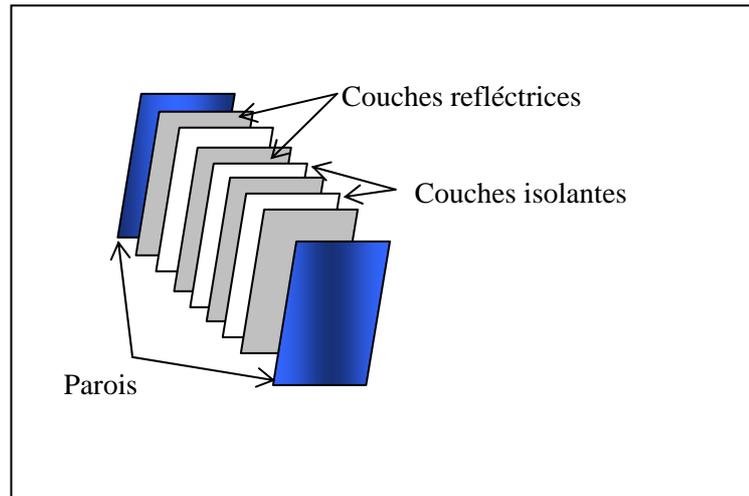
#### 1.7.4. La Superisolation

Ce sont des matériaux relativement récents puisque les premiers essais remontent aux années 60. Le nom de ce type d'isolation provient du fait qu'elle permet d'obtenir de très faibles valeurs de flux thermique échangé entre deux enceintes, entre lesquelles règne un fort gradient de température. Conduisant ainsi, à une réduction des échanges de chaleur par rayonnement sans augmentation des échanges par conduction solide et dans les gaz.

La superisolation peut être constituée de feuilles réflectrices (aluminium, cuivre), séparées par des feuilles isolantes (type Linde tel que le nylon), ou bien par des feuilles, présentant les caractéristiques d'être isolantes sur une face et réflectrices sur l'autre (mylar aluminisé). Cette disposition réduit aussi les échanges par conduction moléculaire dans le vide résiduel, du fait du très faible espace séparant chaque couche.

Au début ce genre d'isolation était conçu principalement pour des applications de laboratoires ou en métrologie, mais avec le temps, son utilisation s'est généralisée surtout dans l'isolation des bacs de stockage des cryogènes à très basses températures tel que l'Hélium et l'Hydrogène.

Figure III.15 : détails d'un superisolant



#### 1.7.5. L'isolation par le vide

Le vide est généralement utilisé pour des petits cryostats de laboratoire, ainsi que pour les formes complexes. Le vide a pour rôle d'éliminer deux modes de transfert de chaleur (conduction dans les solides et convection). Pour la réduction du transfert de chaleur par rayonnement, le vide est souvent combiné avec des feuilles d'aluminium.

L'application la plus répandue pour ce type d'isolant est le cryopompage. Ce procédé consiste en une application qui permet d'obtenir des vide très poussé (de l'ordre de  $10^{-12}$  torr). Le cryopompage est réalisé par condensation (cryocondensation) et par adsorption (cryosorption) des molécules de gaz à pomper sur plusieurs surfaces portées aux basses températures.

### 1.8. Comparaison de l'efficacité des différents types d'isolation

Les principaux critères pour le choix d'un mode d'isolation déterminé parmi les nombreux types existants, sont l'efficacité recherchée et le prix de revient.

Malgré les grandes différences dans les valeurs du flux de chaleur transmis, il est certain qu'un réservoir de grandes dimensions sera plus facilement isolé avec des poudres, que par tout autre moyen. Par contre, les cryostats de laboratoire ainsi que les conteneurs de transport de faibles capacités seront, soit super-isolés, soient isolés par l'utilisation d'une garde d'azote.

Tableau III.2 : comparaison de différents isolants

Isolants	Avantages	Inconvénients
<b>Les mousses</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Faible masse volumique</li> <li>▪ Coût relativement bas</li> <li>▪ Fabrication aisée</li> <li>▪ Bonne résistance mécanique</li> <li>▪ Mise en œuvre facile</li> <li>▪ Bonne perméabilité à l'eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Conductivité thermique élevée</li> <li>▪ Contraction thermique élevée</li> <li>▪ Vieillissement important</li> <li>▪ Inflammable</li> <li>▪ Pertes des caractéristiques isolantes au cours du temps</li> <li>▪ Limite supérieure de température 80 °C</li> </ul>
<b>Les poudres</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Peu coûteuse</li> <li>▪ Incombustible</li> <li>▪ Non toxique</li> <li>▪ Récupérable</li> <li>▪ Utilisation aisée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Se tasse facilement sous contrainte</li> <li>▪ hydrophile</li> <li>▪ Nécessite des filtres de vide</li> <li>▪ Non élastique</li> </ul>
<b>Superisolant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Très stable</li> <li>▪ Bonnes performances</li> <li>▪ Faible poids</li> <li>▪ Conductivité thermique faible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Nécessite un travail sous vide</li> <li>▪ Prix élevé par unité de volume</li> <li>▪ Continuité de l'isolant</li> <li>▪ Dégradation des performances sous l'effet d'une contrainte de compression</li> </ul>
<b>Le vide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Conductivité thermique faible</li> <li>▪ Il s'adapte aux formes les plus complexes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Maintien de la faible pression</li> <li>▪ Exige des surfaces de faible émissivités</li> </ul>

### Comparaison de la conductivité thermique de différents isolants

Le tableau ci-dessous précise pour différents matériaux pouvant être utilisés dans le domaine de l'isolation, la valeur du coefficient de conductivité thermique.

Nous rappelons que malgré l'importance de ce paramètre dans le choix d'un type d'isolation, mais c'est la combinaison de plusieurs facteurs qui favorise l'utilisation finale d'un isolant.

Tableau III.3 : conductivité de certains matériaux isolants

Produit	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Conductivité (W/m.K)
Acier Inoxydable		10
Nylon		0.4
Béton		1.74
Laine de verre	150	0.046
Foamglass (-160°C)	160	0.042
Polystyrène expansé	300	0.040
PVC		0.020
Polyuréthane	50	0.030
Perlite (-160 °C)	30	0.025
Eau (0 °C)	80	0.6
Air (-160 °C)		0.011

#### 4. Les matériaux à basses températures ([11], [12], [13], [14], [15], [16])

Le développement des technologies cryogéniques a poussé les chercheurs à s'orienter vers les matériaux et alliages adaptés aux problèmes des basses températures; que ce soit dans le domaine de la production, le stockage, le transport ou l'utilisation des liquides cryogéniques. Le choix d'un matériau dépend avant tout de la destination de son utilisation, en effet, et à titre d'exemple, les matériaux destinés à constituer les cuves de stockage de GNL dans des méthaniers diffèrent énormément de ceux destinés aux échangeurs de chaleur dans les installations de liquéfaction.

Pour cette raison le choix des matériaux est géré par les propriétés aussi bien mécaniques et thermiques dans la gamme des basses températures.

Concernant les propriétés mécaniques, les critères de choix dépendent de la résistance mécanique ainsi que de la sûreté du comportement dans les conditions d'utilisation.

Pour les propriétés thermiques, il est nécessaire de connaître la chaleur spécifique et la conductivité thermique afin de pouvoir estimer les pertes thermiques lors de la mise en froid et durant le fonctionnement. D'autre part, la connaissance des coefficients de dilatation et de contraction sont utiles lors de la liaison de plusieurs matériaux entre eux.

Généralement, les matériaux purs ne sont utilisés que dans des applications très restreintes et assez pointues, cela s'explique bien sûr, par la rareté d'où le prix très élevé pour certains ; et la médiocrité des caractéristiques dans la gamme cryogénique pour d'autres. C'est dans ce contexte, que le plus souvent on fait appel aux alliages pour les caractéristiques intéressants qu'ils présentent.

##### 1.9. Les alliages d'aluminium

L'aluminium pur représente des caractéristiques mécaniques faible, bien qu'il soit assez ductile à basse température. Pour cette raison l'aluminium n'est utilisé dans l'industrie du GNL qu'allié avec d'autres corps.

Les alliages d'aluminium peuvent être utilisés soit en subissant des traitement thermiques, sachant que ces traitements améliorent les propriétés mécaniques, soit sans subir ces traitements.

###### 1.9.1. Aluminium- Magnésium

Les alliages Aluminium- Manganèse sont couramment utilisés à cause de la bonne ductilité qu'ils présentent. En effet, certains alliages de ce groupe sont facilement déformables, ce qui donne de grandes possibilités d'obtention des formes complexes.

Ils ont aussi, un emploi sûr (excellente résistance à la corrosion et absence de fragilité). Ils sont souvent utilisés dans la fabrication des échangeurs de chaleur et des bacs de stockage.

###### 1.9.2. Aluminium-Cuivre

Parmi les alliages d'aluminium les plus utilisés, nous distinguons aussi les cupro-aluminium ou les bronzes cryogéniques. Ces alliages performants, mais coûteux, sont réservés à des matériels élaborés comme les organes tournants des pompes par exemple.

Tous les alliages suscités ne nécessitent pas de traitement thermique (trempe, recuit ou revenu) pour l'amélioration de certaines propriétés mécaniques, tandis que les autres alliages tels que : les alliages aluminium-magnésium-zinc et les alliages aluminium-magnésium-silicium ne sont efficaces qu'après traitement thermique.

##### 1.10. Les aciers

Dans la série des aciers (alliages de fer carbone) nous distinguons deux catégories :

Les aciers inoxydables sans traitement thermique et les aciers inoxydables avec traitement thermique

- Les aciers inoxydables sans traitement thermique correspondent à la série 300 dans les normes américaine, ils ont la caractéristique de ne pas subir une transition brutale ductile-fragile comme les aciers au carbone qui deviennent cassants à basse température, d'où la prohibition de leur emploi dans l'industrie du gaz naturel liquide.
- Les aciers inoxydables avec traitement thermique sont utilisés avec une amélioration de la ténacité et une diminution de la ductilité.

Parmi les aciers les plus utilisés dans l'industrie de GNL nous citerons :

*1.10.1. Les aciers série 304 L*

Cet acier contient 18 % de chrome et 10 % de nickel. En subissant un traitement thermique certaines de ses propriétés mécaniques sont améliorées. Son utilisation est fréquente dans les terminaux méthaniers.

*1.10.2. Les aciers série 316 L*

Cet acier, proche du précédent, se distingue par l'incorporation d'environ 2% de molybdène, ce qui améliore sa soudabilité et sa résistance à la corrosion, et plus particulièrement dans les ambiances marines.

Il est généralement réservé aux canalisations et matériels montés sur les navires méthaniers.

*1.10.3. L'invar*

L'invar est un acier austénitique inoxydable. Il contient 36 % de nickel. Vu que son coefficient de dilatation est très faible l'invar est très utilisé dans la fabrication des cuves internes des bacs de stockage.

*1.10.4. Les aciers série 353 ou acier à 9 % de Nickel*

L'ajout de nickel dans un acier déplace la zone de fragilité ("transition de ductilité") vers les basses températures. Pour l'industrie du GNL, 9 % de nickel suffisent pour obtenir des caractéristiques intéressantes.

Il est utilisé aussi dans la fabrication des parois internes des bacs de stockage, ainsi que pour certaines vannes.

### **1.11. Les alliages de Titane**

Ces alliages possèdent des caractéristiques assez intéressantes à savoir :

Une excellente résistance à la corrosion et un rapport caractéristiques mécaniques /densité très élevé.

Leurs inconvénients résident dans :

- leur prix qui restreint leurs applications à des réalisations particulières (réservoir de fusée) ;
- le comportement du Titane avec l'oxygène liquide qui peut provoquer des explosions violentes sous l'effet d'impact.

### **1.12. Les alliages de Nickel**

Ces alliages représentent une excellente résistance à la corrosion, et peuvent être employés dans des applications particulières telles le stockage du fluor liquide.

Le plus connu et le plus employé de ces alliages est le Monel qui est souvent utilisé dans les très basses températures.

### **1.13. Les alliages de Cuivre**

Comme l'aluminium le cuivre possède une bonne ductilité à basse température, mais des caractéristiques mécaniques faibles. C'est pour cette raison que le cuivre n'est employé qu'à l'état allié (nous citerons à titre d'exemple les bronzes et les laitons).

C'est l'alliage qui connaît le plus d'utilisation cryogénique, vu ses qualités ressentit aux basses températures.

#### **1.14. Les plastiques**

Ils sont utilisés en cryogénie en tant que joints d'étanchéité ou comme isolant électrique. Ces matériaux sont très sensibles aux chocs thermiques.

Le caoutchouc, devenant fragile à basse température, ne peut pas être utilisé en froid. Il est substitué par les matériaux suivants :

Des mélanges d'élastomères synthétiques et d'amiante : ce sont des produits dont les noms commerciaux se terminent souvent en "ite" : permanite, vulcorite, klingérite...La présence d'amiante impose quelques contraintes d'utilisation comme l'interdiction de meuler ces produits par exemple.

Le matériau plastique le plus utilisé en cryogénie est celui communément appelé Téflon (PTFE : le polytétrafluoréthylène). Il est utilisé soit pur ; soit chargé par exemple de verre. Ce matériau présente d'excellente caractéristique thermique et mécanique.

### **5. L'instrumentation dans le domaine du GNL ([5], [7], [8], [10], [13], [14], [17], [18], [19], [20],)**

Le capteur, premier élément de la chaîne de mesure est la source déterminante du signal électrique que le reste de la chaîne doit traiter et exploiter.

L'adaptation du capteur à la chaîne de mesure implique que celle ci n'ajoute pas au signal initial des incertitudes

Les bacs de stockage de GNL sont tous équipés d'instruments plus ou moins sophistiqués, et ce dans le but de suivre de près l'évolution et le comportement de ce liquide cryogénique durant les périodes de remplissage, de vidage ou de stockage.

L'instrumentation varie d'une façon considérable d'un bac de stockage à un autre, néanmoins la plupart de ces installations sont équipé au moins de certains dispositifs nécessaires en l'occurrence : les instruments de mesure de température, de pression, de niveau et de masse volumique. Ces quatre paramètres sont communs aux différents bacs et leurs natures dépendent essentiellement du type du bac de stockage, son age et de la durée de son utilisation.

Il est aussi possible de trouver des bacs de stockage équipés, pour des raisons de sécurité et de maintenance, de camera de suivi se déplaçant a l'intérieure même du bac.

Dans ce qui suit nous donnerons un aperçu sur les différents capteurs utilisés dans le domaine du GNL.

#### **1.15. Les capteurs de température**

Les relevés de la température dans les bacs de stockage permettent de suivre le comportement du GNL stocké et de prévenir d'éventuels incidents.

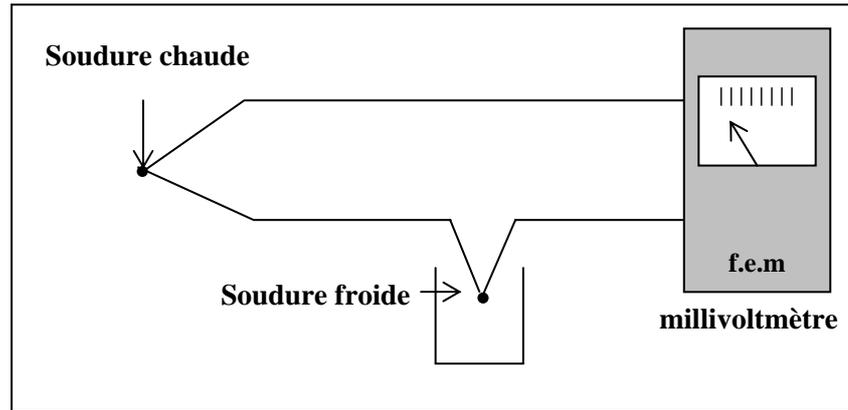
Les capteurs les plus utilisés dans la lecture de la température sont des thermocouples de différents types.

La disposition des thermocouple dans les réservoirs de stockage dépend essentiellement de la nature de chaque réservoir, de son emplacement, et de son utilisation.

Le principe des thermocouples consiste à évaluer une force électromotrice créée par la différence de potentielle entre deux points de mesure.

Un thermocouple constitué par deux conducteurs A et B formant entre eux deux jonctions aux températures T1 et T2 délivre une force électromotrice (f.e.m) qui dépend d'une part de la nature des conducteurs et d'autre part des températures. En général, la température de l'une des jonctions est fixe, connu et sert de référence, l'autre sert à la lecture de la valeur dans le milieu à mesurer.

Figure III.16 : schéma de principe d'un thermocouple



Il existe plusieurs type de thermocouple et sont classés selon la gamme de température à mesurer et la force électromotrice développée, dans ce contexte les thermocouples utilisés dans le domaine industriel sont de type :

E : Chromel/constantan

J : Fer/Constantan

T : Cuivre /Constantan

K : Chromel/Alumel

### 1.16. Les capteurs de pression

La prévention de toute dépression ou surpression dans les bacs de stockage est nécessaire pour son bon fonctionnement. Une surpression provoquée par une augmentation de la pression à l'intérieure du bac de stockage aura pour conséquences un retardement de l'évaporation normale suivi d'une forte évaporation du liquide stocké lors de sa mise en atmosphère. Une dépression, ou une diminution de la pression de stockage provoquera une augmentation du taux d'évaporation suite à l'introduction de l'air.

C'est pour ces raisons que la plupart des bacs de stockage sont équipés de manomètres liés directement aux systèmes de régulation de pression.

### 1.17. Mesure de niveau

#### 1.17.1. Les capteurs de niveau

Pour les liquides cryogénique, la détermination du niveau permet de suivre l'évolution du cryogène dans les bacs de stockage, et prévoir ainsi les périodes de remplissage et de vidage.

Cette exploitation a fait appel à plusieurs techniques de mesure de niveau à savoir celles basées essentiellement sur les capteurs spécialement conçues pour répondre aux exigences. Parmi les capteurs de niveau les plus utilisées nous distinguons :

- Les capteurs à ultrasons : dont le principe est basé sur l'émission d'une onde ultrasonore qui se propage dans le GNL, se réfléchit à l'interface séparant les deux milieux et revient exciter le transducteur. Le temps mesuré nous renseigne sur le niveau requis.
- Les capteurs capacitifs : ce type de capteurs est basé sur l'immersion de plusieurs capacités identiques dont le diélectrique est constitué par la phase gaz du réservoir. Le nombre de capacités immergés est contrôlé par un système électronique.
- Les capteurs pneumatiques et différentiels : le principe de ces capteurs est basé sur l'équation de la variation de la pression. Connaissant la masse volumique du GNL, il est aisé de déterminer la hauteur du liquide en mesurant la pression

- Les capteurs à flotteurs : soit mécaniques, soit radioactifs.
  - Les capteurs à flotteur radioactif : Une source radioactive est fixée sur le flotteur permettant la détection de la position de celui-ci à l'extérieur du réservoir. Ces capteurs sont restés au stade théorique puisque aucune application pratique n'en a découlé.
  - Les capteurs à flotteur mécanique : ils sont constitués d'un flotteur, un ruban perforé et un ensemble de roues dentées mesurant les déplacements. L'avantage majeur de ces capteurs réside dans leur précision.

#### *1.17.2. Les alarmes de niveau*

Les alarmes de niveau ont pour but, de détecter un niveau pour déclencher des alarmes sonores et visuelles et des fermetures de vannes. Les exigences de précision sont moindres que pour les capteurs, mais la fiabilité doit être totale.

Les réservoirs de GNL sont équipés d'alarmes de niveau bas pour éviter les désamorçages de pompes et d'alarmes de niveau haut (parfois doublées de trop plein) pour éviter les débordements du liquide dans la double enveloppe.

Les capteurs peuvent servir d'alarmes de niveau, mais il existe également des appareils conçus spécialement pour cet usage.

### **1.18. Mesure de la masse volumique**

Deux paramètres sont indispensables pour connaître la qualité d'un gaz naturel liquide dans un réservoir : sa température et sa masse volumique.

La température peut être donnée par des sondes de température disposées à diverses hauteurs. La masse volumique n'est accessible au coeur du stockage que par l'analyse chromatographique.

La connaissance de la masse volumique du gaz naturel liquide est un élément important permettant une bonne exploitation d'une usine de liquéfaction ou d'un terminal méthanier.

En effet, elle permet :

- D'estimer la qualité du produit transitant dans l'exploitation,
- D'être informé des risques présentés par d'éventuelles stratifications de couches liquides pouvant conduire au rollover.

Il existe plusieurs types de mesure de masse volumique, parmi les plus utilisés nous distinguons les différents densimètres

#### *1.18.1. Densimètres à poussée d'Archimède*

La masse volumique du GNL est déduite de la mesure de la poussée d'Archimède exercée par le liquide sur le palpeur. Ce dernier est construit pour avoir une masse volumique proche de celle des GNL utilisés.

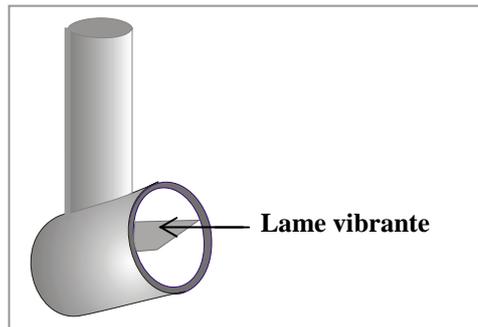
Ce type de capteur ne peut évidemment pas être utilisé dans un flux de GNL (tuyauterie par exemple) mais par contre, son usage pourrait être envisagé dans un réservoir pour détecter les stratifications à condition que ses dimensions ne soient pas excessives.

#### *1.18.2. Capteurs à lame vibrante*

Ces capteurs sont constitués d'une palette de métal ancrée dans un cylindre et maintenue à sa fréquence de résonance.

Une céramique piézo-électrique capte le mouvement de la palette et le traduit en signal électrique. Celui-ci est pré amplifié à l'intérieur du capteur et envoyé au transmetteur qui l'amplifie jusqu'à la fréquence de résonance. Cette fréquence est convertie numériquement en masse volumique exprimée en  $\text{kg/m}^3$  (puisque il existe une relation entre la masse volumique du milieu environnant et la fréquence propre).

Figure III.17 : capteur à lame vibrante



#### 1.18.3. Capteurs à cylindre vibrant

L'élément sensible de ces capteurs est un tube cylindrique de faible épaisseur qui est soumis à des vibrations circulaires à sa fréquence naturelle de résonance. La fréquence d'oscillation est entretenue par un amplificateur et un enroulement d'excitation. Cette fréquence est fonction de la masse volumique du fluide qui baigne le capteur et peut être mesurée avec précision ou convertie en courant.

Un tel appareil peut être utilisé dans un réservoir mais son usage dans les tuyauteries nécessite des précautions particulières.

#### 1.18.4. Capteurs diélectriques

Dans le capteur, un ensemble de tubes concentriques forme un condensateur au moyen duquel est mesurée la constante diélectrique  $K$  du liquide qui est reliée à la masse volumique par la relation "Clausius-Mosotti" dépendant de la composition du liquide.

Ce capteur est moins sensible aux conditions d'utilisation que les précédents, mais la présence d'azote dans le GNL diminue considérablement sa précision, l'erreur pouvant alors atteindre 2 %. Vu cette précision ce capteur ne peut donc pas être utilisé avec la plupart des GNL.

Bien que d'autres densimètres existent, mais ils n'aient pas une grande utilisation dans le domaine du GNL, soit pour leur risque (cas des capteurs à absorption de rayons Gamma), soit par leur encombrement (procédé de mesure par Bullage qui consiste à mesurer la pression différentielle)

La précision actuelle des densimètres industriels dans les écoulements de GNL ne leur permet guère de concurrencer le calcul de la masse volumique à partir de l'analyse chromatographique qui est de toute façon indispensable pour connaître la composition du gaz. Ils sont donc peu utilisés sur les tuyauteries. Par contre, une application intéressante est constituée par leur mise en oeuvre pour la connaissance de l'évolution de la masse volumique à différents niveaux d'un réservoir de GNL.

Dans ce contexte, la conception et la mise en service de densimètres mobiles présente la meilleure solution pour suivre l'évolution de la masse volumique dans un bac de stockage.

### 1.19. Comptage des débits de GNL

Le comptage des débits de GNL fait appel à différentes techniques bien connues par les spécialistes du domaine, ainsi qu'à l'utilisation des dispositifs de mesure à titre d'exemple :

- Les rotamètres
- Les diaphragmes

1.19.1. Les diaphragmes :

Les diaphragmes sont des disques plans percés au centre qui se montent généralement entre deux brides. Le débit est une fonction de la différence de pression entre l'amont et l'aval. Ce sont des dispositifs économiques qui présentent, de plus, l'avantage de faire l'objet de normes précisant leurs dimensions et l'emplacement des prises de pression différentielle, de sorte qu'une précision satisfaisante peut être obtenue sans étalonnage.

1.19.2. Les Rotamètres

Les rotamètres sont généralement constitués d'un tube flotteur placé dans un tube vertical où le fluide circule de bas en haut. Il existe des rotamètres à tube conique et des rotamètres à flotteur conique. La section de passage entre le tube et le flotteur varie en fonction de la position de ce dernier. La détection de cette position, qui peut être mécanique ou magnétique, fournit la valeur du débit.

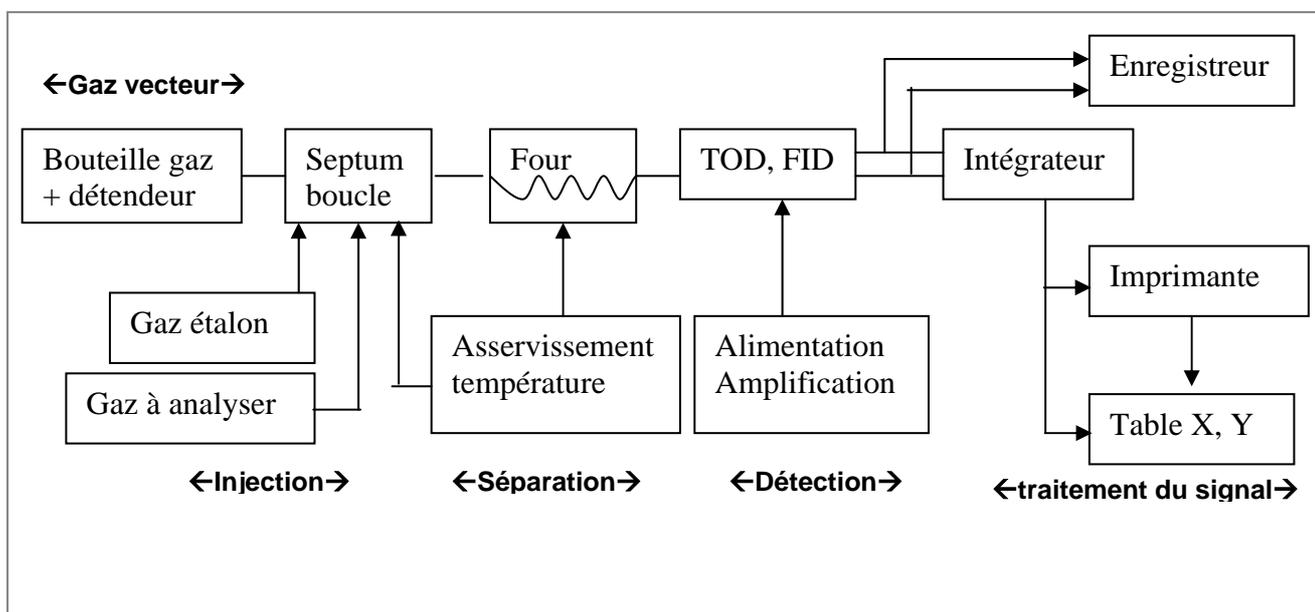
Les débitmètres provoquent une perte de charge élevée et doivent être installés sur des conduites verticales (sauf pour certains modèles comportant une palette se déplaçant devant une buse).

Bien qu'il existe plusieurs autres dispositifs de mesure de débit des gaz froids et du GNL tel que les débitmètres à ultrason, les débitmètres magnétique, les turbines débitométriques ... nous nous contenterons des deux types déjà cités (diaphragme et rotamètre) puisqu'ils leur utilisation est beaucoup plus fréquente.

1.20. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse applicable aux gaz (et aux liquides vaporisables) qui permet d'effectuer la séparation des différents constituants d'un mélange, de les détecter en les identifiant et d'en déterminer la concentration. C'est une technique séquentielle qui peut être utilisée aussi bien pour des applications de contrôle de qualité en exploitation que pour des analyses en laboratoire. Les progrès technologiques les plus importants qui ont contribué à son succès actuel ont porté non seulement, sur les composants principaux (colonnes, vannes d'échantillonnage, de commutation, détecteurs...), mais aussi sur le développement des microprocesseurs qui ont permis d'en automatiser le fonctionnement et le traitement des données. Dans le domaine du gaz naturel cette technique est très appréciée pour la détermination de la composition des différents composants.

Figure III.18 : schéma de principe d'un chromatographe



Si nous considérons la séparation de deux solutés A et B injectés à l'instant  $t = 0$ , nous obtiendrons le chromatographe représenté par la figure III-19.

Le temps de rétention  $t_{rA}$  représente le temps que met le composé A pour parcourir la colonne, ce temps est une caractéristique de ce composé et il peut être utilisé pour identifier les différents pics.

Figure III.19 : pics chromatographiques

