



**HAL**  
open science

# Modélisation et simulation numérique du comportement de chargement de gaz naturel liquéfié dans une cuve de méthanier

Ibrahima Sory Noba

► **To cite this version:**

Ibrahima Sory Noba. Modélisation et simulation numérique du comportement de chargement de gaz naturel liquéfié dans une cuve de méthanier. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0312 . tel-02130262

**HAL Id: tel-02130262**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02130262>**

Submitted on 4 Jan 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**THESE**

Présentée par

**Ibrahima Sory NOBA**

Pour l'obtention du grade de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE****Spécialité : Génie des Procédés, des Produits et des molécules****Modélisation et simulation numérique du  
comportement de chargement de gaz naturel  
liquéfié dans une cuve de méthanier.**

Thèse soutenue publiquement le 21 décembre 2018 devant la commission d'examen :

**Rapporteurs :**M. Pascal TOBALY  
Mme. Lingai LUOProfesseur au CNAM, Paris, France  
Professeur à l'Université de Nantes, Nantes, France**Examineurs :**M. Jean-Noël JAUBERT  
M. Romain PRIVATProfesseur à l'Université de Lorraine, Nancy, France (directeur de thèse)  
Maître de conférences à l'Université de Lorraine, Nancy, France (co-directeur de thèse)**Invités :**Mme. Silvia LASALA  
M. Rainier HREIZMaître de conférences à l'Université de Lorraine, Nancy, France  
Maître de conférences à l'Université de Lorraine, Nancy, France

## **Remerciements**

---

Voilà que se terminent trois années de travaux scientifiques qui m'ont permis d'acquérir des connaissances dans le domaine du transport et du stockage du Gaz Naturel Liquéfié (GNL); d'approfondir mon expérience en formulation mathématique, en thermique, en thermodynamique et la cryogénie des fluides multi-composants. Cela n'a été possible que grâce à la confiance, à l'aide, à la sympathie et au soutien de nombreuses personnes à qui je souhaiterais adresser ici, des mots de remerciements qui viennent du plus profond de mon être.

Je souhaiterais tout d'abord remercier mon directeur et mon co-directeur de thèse, respectivement le Professeur Jean-Noël JAUBERT et Monsieur Romain PRIVAT qui ont tout de suite cru moi lorsque je leur ai exposé mon projet de thèse. Je suis très sincèrement reconnaissant de leur marque de confiance à mon égard. J'espère en tout cas que je ne les ai pas déçus.

Jean-Noël, je souhaiterais te dire que, pour ma part, j'ai été ravi de travailler avec toi. La grande autonomie que tu m'as accordée et la promptitude que tu as eue lorsque je sollicitais ton conseil et ton aide, m'ont conduit à me dire que j'ai eu une sacrée chance d'être ton étudiant.

A présent, je voudrais exprimer ma plus grande gratitude aux membres du jury de thèse qui ont eu l'amabilité de se déplacer, pour certains de très loin, de lire et de juger ce manuscrit de thèse. Je remercie particulièrement les Professeurs Pascal TOBALY et Lingai LUO qui ont rapporté avec bienveillance ce manuscrit. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame Silvia LASALA et Monsieur Rainier HREIZ. C'est un très grand honneur pour moi qu'ils aient accepté d'être membres de mon jury.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe du LRGP, avec son Directeur Monsieur Laurent FALK, pour m'avoir permis de passer ma thèse dans de très bonnes conditions. Un grand MERCI à toute l'équipe administrative du laboratoire et de l'Université de Lorraine.

Pour finir, un grand merci à toute ma famille. Mon oncle Kassé GASSAMA, qui a cru en moi depuis le début de mes études et qui n'a ménagé aucun effort pour que je puisse être dans les conditions idéales pour réussir. MERCI KAO.

Mon père et ma mère malgré la distance, vous avez toujours été près de moi et près de mon cœur. Vous avez su m'épauler, me guider, me conseiller. Vos bénédictions et prières à mon égard ont été exaucées car aujourd'hui j'ai réalisé mon rêve de devenir Docteur.

Je remercie mes frères et sœurs, mes tantes Mbigui Bintou, Nanding Niouma et Nanding Magara pour leur soutien durant toutes ces années.

Ma chère épouse Regina, les mots ne manquent pour te remercier de ta présence et de ton soutien pendant toutes ces années. Merci à tous !

*Je dédie cette thèse à mon défunt  
oncle Fanding Papa KABA, Tu nous  
manques*

## Résumé

---

Le processus d'évaporation du Gaz Naturel Liquéfié (GNL) dans les cuves de méthanier est essentiellement lié aux infiltrations thermiques à travers les parois de l'isolation et également aux ballottements du liquide dans la cuve (sloshing).

La plupart des modèles développés jusque-là donnent des prédictions en supposant un taux d'évaporation constant ou concept du BOR Design. Etant donné que le taux d'évaporation réel dépend de beaucoup plus de paramètres physiques car le GNL est un mélange multi-espèces constitué essentiellement de méthane, stocké à sa température d'ébullition d'environ  $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique. Un modèle OD dynamique permettant de prédire les transferts thermiques et l'évolution des propriétés thermodynamiques a été développé. Le modèle est utilisé pour étudier la variation de la quantité, de la composition et des propriétés thermodynamiques du GNL et du BOG (Boil-Off Gas) au cours du temps en navigation réelle. Ce concept est appelé BOR opérationnel. Le BOR Design est utilisé dans l'industrie pour mesurer la performance énergétique d'un navire transportant du GNL. Elle est indicative et exprime la capacité de l'isolation à laisser entrer la chaleur dans la cuve. Contrairement au BOR Design, le Boil-Off Rate (BOR) opérationnel est un concept nouveau qui permet de prédire le comportement réel d'un navire transportant du GNL par la modélisation des phénomènes physiques complexes prenant en compte les aspects thermiques, thermodynamiques, changements de phase et sloshing connaissant son profil opérationnel.

Les corrélations menées dans le modèle développé ont permis d'avoir des résultats avec des erreurs relatives comprises entre 2 % et 5 % entre l'observation et la simulation sur l'évaporation naturelle.

**Mots clefs:** *Gaz Naturel Liquéfié (GNL), Thermodynamique, Transfert thermique, Simulation numérique, modélisation*

## Abstract

---

The evaporation process of Liquefied Natural Gas (LNG) in LNG vessel tanks is closely related to heat infiltration through the walls of the insulation and also to the sloshing of the liquid in the tank. Most of the models developed give predictions assuming a constant evaporation rate or BOR Design. Real evaporation depends on many more physical parameters because LNG is a multi-component mixture consisted essentially of methane, stored at its boiling point of about  $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$  at atmospheric pressure. A detailed zero-dimensional (OD) dynamic tool that enables one to evaluate the thermal transfers and thermodynamic properties in LNG carrier tanks has been developed. The model is used to investigate the variation of the LNG and BOG quantity, composition and thermodynamic properties during typical voyage profiles of a case study LNG carrier or Operational BOR concept. The principle of the operational Boil-Off Rate (Operational BOR in this paper) is different from the design BOR. The design BOR is a benchmark of the thermal performance of the insulation under standard environmental conditions in a stationary configuration, translated into daily evaporation rate for pure methane.

Conversely, the Operational BOR which is an unsteady calculation of the thermal and thermodynamic state of LNG, is designed to measure the amount of boil-off gas produced during the navigation taking into account the actual environmental conditions. A correlations studies carried out in the model gave results with relative errors between 2% and 5% of natural BOG between observation and simulation.

**Keywords:** *Liquefied Natural Gas, Thermodynamic, Heat transfer, Numerical simulation, modeling*

# **Table des matières**

---

## **Chapitre I**

### **Introduction générale**

I.1.	Contexte.....	1
I.2.	Le gaz naturel.....	7
I.3.	L’histoire du Gaz Naturel Liquéfié (GNL) .....	10
I.4.	La cryogénie .....	11
I.5.	Les différents types de réservoirs de stockage de GNL.....	12
I.5.1.	La technologie à membranes .....	12
I.5.2.	La technologie Moss.....	12
I.6.	La chaîne du GNL .....	13
I.6.1.	La liquéfaction .....	14
I.6.2.	Le transport du GNL par méthaniers.....	19
I.6.3.	Les terminaux de regazéification de GNL.....	20
I.6.4.	Le stockage terrestre du GNL .....	23
I.7.	La thèse.....	25
I.7.1.	Objet de la thèse .....	25
I.7.2.	Plan de thèse .....	25

## **Chapitre II**

### **Etat de l’art sur le comportement physique du GNL**

II.1.	Introduction .....	27
II.2.	Description des cuves de stockage et des systèmes d’isolation de types membranes 27	
II.3.	Analyse bibliographique .....	29
II.4.	Conclusions .....	41

## **Chapitre III**

### **Formulation mathématique**

III.1.	Introduction .....	43
III.2.	Equations de bilan dans le GNL.....	44
III.3.	Equations de bilan dans le GN .....	46
III.4.	Modélisation des termes sources dus au sloshing .....	48
III.5.	Définition des flux de chaleur dans les parties liquide et vapeur.....	50
III.6.	Bilan thermique dans les compartiments ballast .....	52

III.7.	Evolution thermique de la paroi métallique en contact avec le GNL.....	54
III.8.	Evolution de la composition du GNL.....	55
III.9.	Thermodynamique au sein de la cuve.....	56
III.9.1.	Equation d'état cubique et règles de mélange.....	56
III.9.2.	Le paramètre d'interaction binaire.....	64
III.9.3.	Les méthodes de contributions de groupes.....	66
III.9.4.	Description du modèle PR78.....	68
III.10.	Calcul de la quantité de matière évaporée à l'interface liquide-gaz.....	72
III.10.1.	Le modèle de Hertz-Knudsen.....	72
III.10.2.	Le modèle de Hashemi-Wesson.....	74

## **Chapitre IV**

### **Résultats de simulations et discussions**

IV.1.	Le Boil-Off Rate (BOR) opérationnel.....	76
IV.1.1.	Définition.....	76
IV.1.2.	Schéma de fonctionnement.....	76
IV.1.3.	Les instruments de mesure étudiés dans le cadre de la thèse.....	81
IV.1.4.	Analyse des données réelles opérationnelles et définition des profils opérationnels.....	89
IV.2.	Calibration du modèle sur la base du concept du BOR opérationnel.....	92
IV.2.1.	Le coefficient de calibration.....	92
IV.2.2.	Méthode de calibration – Algorithme de calibration.....	93
IV.2.3.	Résultats de calibration.....	94
IV.3.	Application industrielle et comparaison avec les données opérationnelles.....	115
IV.3.1.	Analyse des résultats entre l'observation et la simulation pour d'autres voyages du même navire utilisé pour la calibration.....	115
IV.4.	L'optimisation du Boil-Off en opérations.....	118
IV.4.1.	Introduction.....	118
IV.4.2.	L'algorithme d'optimisation.....	119
IV.4.3.	Principe de fonctionnement.....	120
IV.4.4.	Résultats de simulations et discussions.....	123

## **Chapitre V**

### **Conclusions et perspectives**

V.1.	Conclusions.....	129
------	------------------	-----

V.2. Perspectives.....	130
<b>REFERENCES .....</b>	<b>132</b>



## Table des figures

---

Figure 1 – Chaîne du GNL (à voir dans les docs présentation de GTT) .....	2
Figure 2 – Perspectives mondiales de consommation de gaz d'ici 2035 .....	3
Figure 3 - Perspectives mondiales de l'offre et de la demande de GNL d'ici 2035.....	4
Figure 4 – Cuves de GNL ; a) Cuves autoporteuses ; b) Cuves à membrane .....	4
Figure 5 - Différentes sources de chaleur chauffant un réservoir de GNL .....	5
Figure 6 – Méthanier à membrane .....	12
Figure 7 – Méthanier avec cuves autoporteuses.....	13
Figure 8 – Différentes Etapes du procédé de liquéfaction .....	15
Figure 9 – Diagramme simplifié du procédé de cascades.....	16
Figure 10 – Diagramme simplifié du cycle à réfrigérant mixte.....	17
Figure 11 – Diagramme simplifié du cycle mixte pré-refroidi.....	18
Figure 12 – Vue de face d'un navire avec cuves auto porteuses de type Moss.....	20
Figure 13 – Vue de face d'un navire avec cuves intégrées de GazTransport & Technigaz.....	20
Figure 14 – Diagramme d'un procédé de regazéification avec la technologie SCV.....	21
Figure 15 – Vaporisateur de type ORV.....	21
Figure 16 – Vaporisateur type SCV. ....	22
Figure 17 – Les différentes cuves de stockage terrestre.....	24
Figure 18 – Les différentes technologies membranes développées par GTT.....	28
Figure 19 – Simulation et observation de l'évolution de la composition du GNL donnée par le modèle de vieillissement de Kountz.....	31
Figure 20 – Comparaison entre CBOG et la concentration en azote d'après l'étude de Hassan [26] .....	32
Figure 21 – Déviation du modèle physique .....	34
Figure 22 – Déviation du modèle statistique. ....	35
Figure 23 – Résultats des études de Pellegrini [30].....	37
Figure 24 – Vue globale de la cuve avec les différents phénomènes physiques.....	44
Figure 25 – Présentation schématique du ballast et du cofferdam .....	52
Figure 26 – Mise en évidence de la paroi étudiée .....	54
Figure 27 – Fonctionnement de la chaîne de production et de consommation du gaz généré par un méthanier.....	77
Figure 28 – Schéma de fonctionnement du calcul du BOR opérationnel .....	79
Figure 29 – Courbe de consommation du navire en fonction de la vitesse .....	79
Figure 30 – Flotteur pour la mesure du volume .....	83
Figure 31 – Système radar laser pour la mesure du volume.....	83
Figure 32 – Dispositif de mesures des températures à bord d'un méthanier.....	85
Figure 33 – Débitmètre à effet Coriolis. ....	86
Figure 34 – Ecoulement de fluide dans le débitmètre à effet de Coriolis.....	86
Figure 35 – Vue du débitmètre à effet de Coriolis.....	87
Figure 36 – Dispositif de mesures de la composition du GNL avec une série de Chromatographe.....	88
Figure 37 – Centre inertielle horizontale avec son dispositif électronique .....	88
Figure 38 – Température mesurée de l'eau de mer et de l'air.....	90
Figure 39 – Vitesse du navire.....	90
Figure 40- Pression d'opération de la cuve Durant une traverse.....	91
Figure 41 – Amplitude mesurée du mouvement de roulis .....	91
Figure 42 – Période mesurée du mouvement de roulis. ....	92
Figure 43 – Algorithme du modèle physique.....	93
Figure 44 – Algorithme de calibration pour la détermination de $\alpha$ .....	94
Figure 45 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour $\alpha = 0,5. 10 - 6$ .....	96
Figure 46 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour $\alpha = 0,8. 10 - 6$ .....	97
Figure 47 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour $\alpha = 0,9. 10 - 6$ .....	98

<i>Figure 48 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 1.10 - 6</math>.....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 49 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 1,5.10 - 6</math>.....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 50 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 2.10 - 6</math>.....</i>	<i>101</i>
<i>Figure 51 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 3.10 - 6</math>.....</i>	<i>102</i>
<i>Figure 52 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 4.10 - 6</math>.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 53 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 6.10 - 6</math>.....</i>	<i>104</i>
<i>Figure 54 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) <math>\alpha = 8.10 - 6</math>.....</i>	<i>105</i>
<i>Figure 55 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 10.10 - 6</math>.....</i>	<i>106</i>
<i>Figure 56 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 15.10 - 6</math>.....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 57 Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 18.10 - 6</math>.....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 58 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 20.10 - 6</math>.....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 59 Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 25.10 - 6</math>.....</i>	<i>110</i>
<i>Figure 60 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour <math>\alpha = 30.10 - 6</math>.....</i>	<i>111</i>
<i>Figure 61 – Evolution de l’erreur quadratique en fonction de <math>\alpha</math>.....</i>	<i>112</i>
<i>Figure 62 – Evolution de l’erreur relative moyenne en fonction de <math>\alpha</math>.....</i>	<i>112</i>
<i>Figure 63 – Evolution du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé (a); de l’évolution du méthane (b); de l’évolution de l’éthane(c); de l’évolution de l’azote (d) pour <math>\alpha = 8.10 - 6</math>.....</i>	<i>114</i>
<i>Figure 64 – Evolution du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé pour le Voyage 1.....</i>	<i>116</i>
<i>Figure 65 – Evolution du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé pour le voyage 2.....</i>	<i>117</i>
<i>Figure 66 – Evolution du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé pour le voyage 3.....</i>	<i>117</i>
<i>Figure 67 – Evolution du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé pour le voyage 4.....</i>	<i>118</i>
<i>Figure 68 – Principe de fonctionnement de l’algorithme d’optimisation.....</i>	<i>120</i>
<i>Figure 69 – Algorithme d’optimisation.....</i>	<i>122</i>
<i>Figure 70 – Evolution optimisée du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG force.....</i>	<i>123</i>
<i>Figure 71 – Evolution de la pression optimisée et de la pression mesurée.....</i>	<i>123</i>
<i>Figure 72 – Evolution de la température du GNL en observation et après optimisation.....</i>	<i>124</i>
<i>Figure 73 – Evolution du BOG naturel observé et optimisé.....</i>	<i>124</i>
<i>Figure 74 – Evolution du BOG GCU observé et optimisé.....</i>	<i>125</i>
<i>Figure 75 – Evolution du BOG forcé observé et optimisé.....</i>	<i>125</i>
<i>Figure 76 – Evolution du BOG Moteur observé et optimisé.....</i>	<i>126</i>
<i>Figure 77 – Evolution du Volume observé et optimisé.....</i>	<i>126</i>

## Liste des tableaux

---

<i>Tableau 1 – Données utilisées pour la prediction du BOG de Pellegrini [30] .....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau 2 – Exemple de mesures de température dans une cuve remplie à 98% .....</i>	<i>84</i>
<i>Tableau 3 – Caractéristique du navire étudié et du voyage test. ....</i>	<i>95</i>
<i>Tableau 4 – Conditions initiales du voyage.....</i>	<i>95</i>
<i>Tableau 5 – Tableau de synthèse des résultats de simulation.....</i>	<i>95</i>
<i>Tableau 6 – Caractéristiques du navire étudié et du voyage.....</i>	<i>115</i>
<i>Tableau 7 – Conditions initiales du voyage.....</i>	<i>116</i>
<i>Tableau 8 – Résultats de simulation sur les 3 voyages.....</i>	<i>116</i>
<i>Tableau 9 – Résumé Optimisation vs Observation.....</i>	<i>128</i>

## Nomenclature

---

- $a$  : Diffusivité thermique ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
- $a_{cc}$  : Accélération du liquide au niveau de la surface libre ( $m \cdot s^{-2}$ )
- $a_i$  : Paramètre lié au corps pur  $i$
- $a_m$  : Paramètre pour le mélange
- $b_i$  : Paramètre lié au corps pur  $i$
- $b_m$  : Paramètre lié au mélange
- BOR : Boil Off Rate
- BOG : Boil Off Gas
- $C$  : Coefficient empirique pour la convection naturelle
- $C_p$  : Capacité calorifique massique ( $J \cdot kg^{-1} K^{-1}$ )
- $e$  : Epaisseur (m)
- $E_c$  : Energie cinétique (J)
- $E_p$  : Energie potentielle (J)
- FBOG: Forced Boil Off Gas
- $g$  : Gravité ( $m \cdot s^{-2}$ )
- GCU : Gas Combustion Unit
- $H$  : Enthalpie totale (J)
- $H_{lmg}$  : Hauteur de GNL dans la cuve (m)
- $H_s$  : Amplitude du mouvement (rad)
- $h_t$  : Enthalpie totale massique ( $J \cdot kg^{-1}$ )
- $k_{ij}$  : Paramètre d'interaction binaire entre les molécules  $i$  et  $j$
- $L$  : Longueur de la paroi (m)
- $L_{surf}$  : Longueur d'élévation de la surface libre (m)
- $L_v$  : Chaleur latente d'évaporation ( $J \cdot kg^{-1}$ )
- $M$  : Masse molaire ( $kg \cdot mol^{-1}$ )
- $m$  : Masse (kg)
- $\dot{m}$  : Débit ( $kg \cdot s^{-1}$ )
- NBOG : Natural Boil Off Gas
- $N_u$  : Nombre de Nusselt
- $P$  : Pression (mbarg)

$P_e$  : Nombre de Peclet  
 $P_r$  : Nombre de Prandlt  
 $R$  : Constante des gaz parfaits ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )  
 $R_e$  : Nombre de Reynolds  
 $R_a$  : Nombre de Rayleigh  
 $S_{dry}$  : Surface sèche ( $m^2$ )  
 $S_{wet}$  : Surface mouillée ( $m^2$ )  
 $S_{free}$  : Surface libre ( $m^2$ )  
 $T$  : Température (K)  
 $T_z$  : Fréquence du mouvement (s)  
 $U$  : Energie interne (J)  
 $u_m$  : Vitesse moyenne de propagation au niveau de la surface libre ( $m s^{-1}$ )  
 $V$  : Volume ( $m^3$ )  
 $x_i$  : Fraction massique du composant  $i$   
 $Z$  : Facteur de compressibilité  
 $\rho$  : Densité ( $Kg.m^{-3}$ )  
 $\Phi$  : Flux de chaleur (W)  
 $\Delta h_0$  : Enthalpie de formation de la masse évaporée dans les conditions standards de pression et de température ( $J.kg^{-1}$ )  
 $\delta$  : Epaisseur de la surface libre qui va ceder l'énergie de condensation (m)  
 $\beta$  : Coefficient de dilatation thermique ( $K^{-1}$ )  
 $\lambda$  : Conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )  
 $\nu$  : Viscosité cinématique ( $m^2.s^{-1}$ )  
 $\alpha$  : Angle d'inclinaison de la plaque par rapport à l'horizontal (deg)

### **Indices**

*lng* : *liquified natural gas*

*ng* : *natural gas*

*bog* : *boil off gas*

*cond* : *phénomène de condensation*

*flashing* : *phénomène de flashing*

*out* : *sortie de la cuve*

*CCS* : *Cargo Containment System*

*DC* : *Double Coque*

*c* : *critique*

*sat* : *saturation*

### **Exposant**

*c* : *convectif*

*rad* : *radiatif*

*cd* : *conduitif*

*f* : *formation*

# Chapitre I

## Introduction générale

---

### I.1. Contexte

Les défis énergétiques et climatiques auxquels notre société est confrontée interpellent les acteurs de l'énergie sur la nécessité de trouver des solutions alternatives et propres.

Il est en effet essentiel de mettre en place une nouvelle forme de production d'énergie pour satisfaire la forte demande mondiale qui ne cessera de croître tout en atténuant les émissions de dioxyde de carbone et de polluants, sans pour autant compromettre l'autonomie énergétique à long terme.

Dans ce contexte, le gaz naturel est considéré par beaucoup d'acteurs dans le domaine énergétique, comme un bon compromis pour assurer une transition énergétique ordonnée et efficace qui permettrait aux industries et aux économies basées sur les combustibles fossiles de migrer vers des économies basées sur des énergies plus propres et à terme sur les énergies renouvelables [1].

En effet, le gaz naturel est aujourd'hui, la forme d'énergie qui croît le plus rapidement dans le monde. Actuellement, sa consommation mondiale est évaluée à environ 3400 milliards m<sup>3</sup> par an [2] et sa part dans le mix énergétique mondial est d'environ 20%, avec des prévisions indiquant que la demande de gaz naturel devrait être de 50% supérieure à celle d'aujourd'hui [1].

Le gaz naturel est une source d'énergie plus respectueuse de l'environnement par rapport au pétrole et au charbon. Il est de plus en plus utilisé pour la production d'énergie et est déjà largement utilisé pour la consommation industrielle et domestique, ainsi que pour la production de dérivés pétrochimiques avancés. Ces faits décrivent l'importance et les perspectives du gaz naturel comme un combustible majeur, promettant d'être la source d'énergie du XXI<sup>e</sup> siècle.

Les propriétés physiques du gaz naturel ont fortement contribué à son développement. En effet, comparé au pétrole qui est un liquide à température ambiante, dont le transport requiert des technologies simples et moins coûteuses, le stockage et le transport du gaz naturel sont plus complexes et généralement plus coûteux. Sa nature physique nécessite son stockage et son transport à des pressions élevées et ou des températures très basses.

Ainsi, les dispositions particulières à mettre en œuvre pour transporter le gaz ont rendu son acheminement difficile vers les grands marchés de consommation. Cet état de fait

a été un frein au développement de nombreux champs de gaz naturel nécessitant beaucoup d'investissement.

La plupart des investissements dans le développement de l'industrie du gaz naturel se sont donc initialement orientés vers l'approvisionnement des marchés locaux via un système de transport par pipeline entre pays voisins. Ce n'est que dans les années 60 qu'aura lieu la première livraison de Gaz Naturel Liquéfié (GNL) au port du Havre. Cet exploit industriel va lancer le commerce du GNL à l'échelle de la planète permettant ainsi à des pays non frontaliers d'échanger du gaz. Il est donc indéniable que le transport et le stockage sont des facteurs clés dans le développement de cette énergie.

Comme souligné précédemment, il existe actuellement, deux solutions d'approvisionnement dans l'industrie du gaz naturel. La première et la plus répandue qui représente aujourd'hui environ 70% du mode d'échanges sur le marché du gaz naturel, est l'approvisionnement par pipeline qui consiste en un transport du gaz naturel du champ de production à la consommation *via* des tuyaux à haute pression [3]. L'autre chaîne d'approvisionnement est celle du GNL, qui consiste en la liquéfaction du gaz naturel, son transport par voie maritime *via* des méthaniers, la regazéification au point de livraison et le transport vers les utilisateurs finaux également par des pipelines à haute pression [3]. Le choix de la chaîne d'approvisionnement dépend principalement de la distance, mais aussi de l'emplacement du champ de gaz naturel et des problèmes de sécurité d'approvisionnement.

En effet, le GNL est produit en refroidissant du gaz naturel traité jusqu'à environ  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  à la pression atmosphérique. Dans ces conditions, le gaz naturel occupe 1 / 600 de son volume standard, ce qui a des conséquences importantes sur sa valeur énergétique par unité de volume. Le fait que le gaz naturel puisse être liquéfié est une révolution majeure dans l'industrie du gaz car ce procédé a rendu possible le développement de la chaîne GNL, augmentant ainsi la disponibilité et la polyvalence du gaz naturel, le rendant tout à fait apte d'être une énergie de substitution au pétrole et au charbon. La figure (1) ci-dessous montre la structure de la chaîne d'approvisionnement en GNL [3].

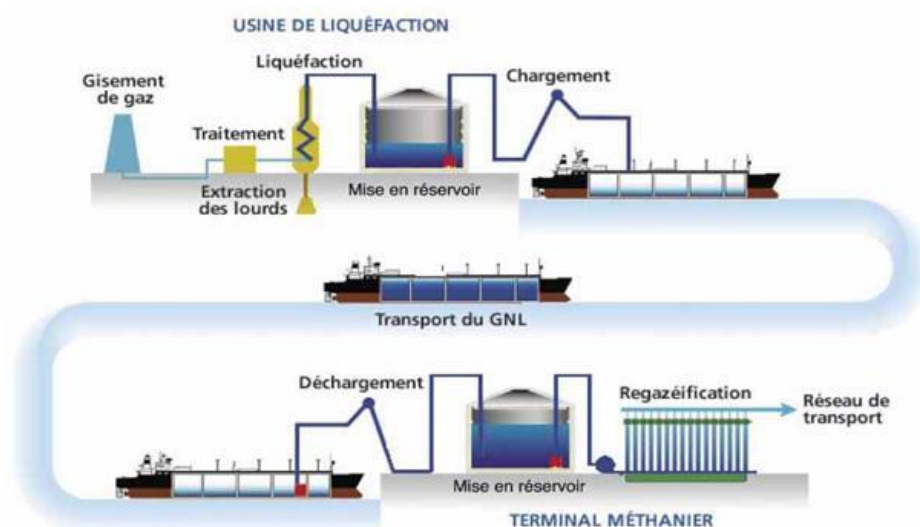


Figure 1 – Chaîne du GNL (à voir dans les docs présentation de GTT)



L'utilisation du GNL est en pleine expansion et un certain nombre de secteurs industriels l'utilisent aussi tel quel, sans regazéification. Par exemple, il est de plus en plus utilisé comme carburant dans le transport maritime [4] et dans les véhicules routiers lourds [5]. L'augmentation de la demande se traduit par une augmentation des échanges de GNL. Le marché du GNL augmente de 4,3% par an, soit plus de deux fois plus vite que le volume total des échanges de gaz naturel. En conséquence, le transport de gaz naturel sous forme liquide devrait être supérieur à celui acheminé par gazoduc d'ici 2035 [6]. La figure (2) montre les perspectives de la part de la consommation mondiale de gaz d'ici 2035 [6].

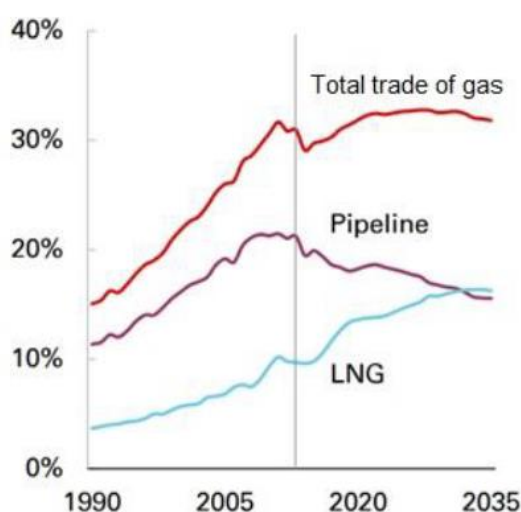


Figure 2 – Perspectives mondiales de consommation de gaz d'ici 2035

Les chiffres prévisionnels montrent que le marché du GNL se prépare à une croissance significative avec un nombre de nouveaux projets de 620 millions de m<sup>3</sup> par jour d'ici 2020. Globalement, l'offre de GNL devrait augmenter jusqu'à 1,36 milliards de m<sup>3</sup> par jour d'ici à 2035. L'Australie et les États-Unis contribuant chacun à environ un tiers de cette augmentation, respectivement de 450 millions de m<sup>3</sup> par jour et de 400 millions de m<sup>3</sup> par jour. L'offre de GNL en Afrique, tirée par l'Afrique de l'Est, augmente également de manière significative à environ 340 millions de m<sup>3</sup> par jour. Le Qatar, qui détient aujourd'hui la plus grande part de marché, devrait être dépassé par l'Australie (24 % du marché d'ici 2035), l'Afrique (21 %) et les États-Unis (18 %) d'ici 2035.

L'Asie, première destination de GNL, maintiendra une demande supérieure à 70% de la demande mondiale de GNL d'ici 2035. La Chine deviendra le deuxième importateur de GNL avec 340 millions de m<sup>3</sup> par jour juste derrière le Japon avec 370 millions de m<sup>3</sup> par jour.

La part de l'Europe dans les importations mondiales de GNL passera de 16 % à 19 % entre 2013 et 2035, avec une consommation supplémentaire de GNL de 280 millions de m<sup>3</sup> par jour [6]. La figure (3) montre les perspectives de l'offre et de la demande mondiales de GNL d'ici 2035 [6].

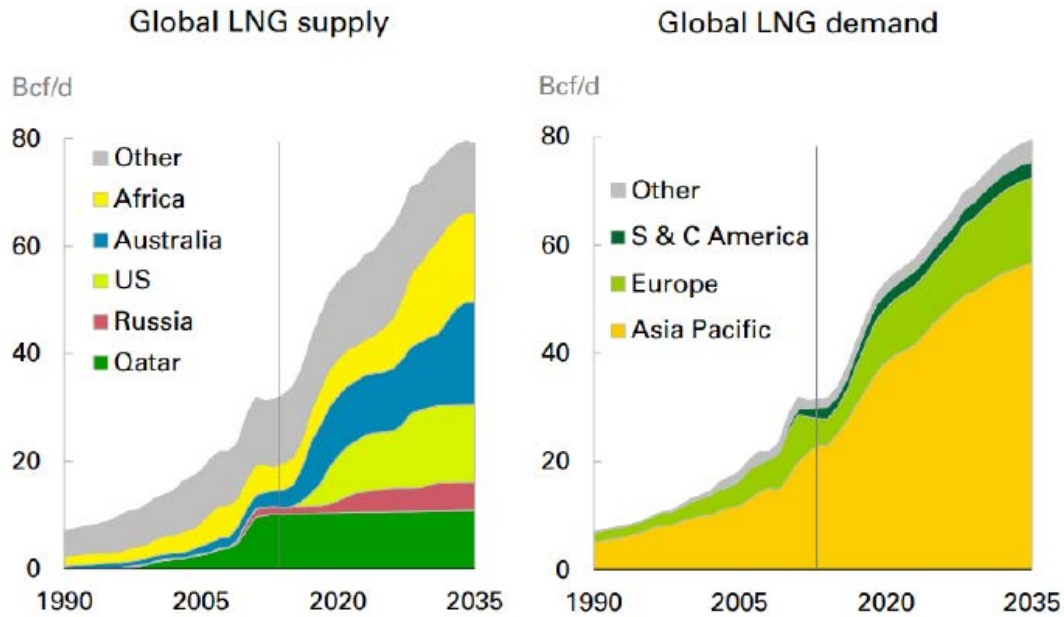


Figure 3 - Perspectives mondiales de l'offre et de la demande de GNL d'ici 2035

Le transport du GNL des installations de production aux terminaux de regazéification, est assuré par des navires spéciaux appelés méthaniers. La figure (4) montre les deux concepts de méthaniers utilisés par l'industrie du GNL : les méthaniers avec des cuves autoportées et les méthaniers avec des cuves dites « Membrane » intégrées [7].

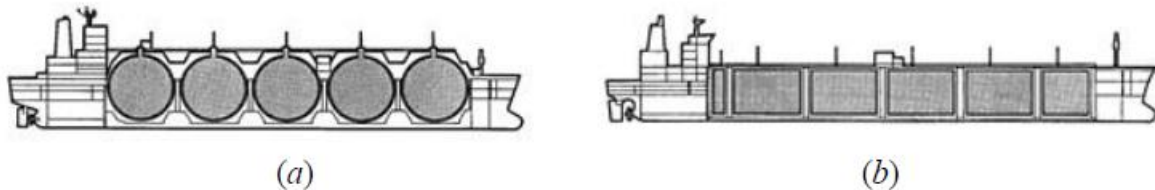


Figure 4 – Cuves de GNL ; a) Cuves autoportées ; b) Cuves à membrane

Au terminal de regazéification, le GNL est stocké dans des réservoirs de stockage hautement isolés à des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique et à des températures correspondant à son point de bulle ( $\sim -160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Des infiltrations de chaleur dans le réservoir de stockage provenant de l'environnement, provoquent l'évaporation d'une partie du GNL, entraînant une augmentation de la pression du réservoir.

Afin de prévenir une augmentation rapide de la pression dans le réservoir, le gaz produit par évaporation (BOG) est aspiré en continu par des compresseurs, avec un débit d'aspiration égal au débit d'évaporation, maintenant ainsi une pression quasi constante à l'intérieur du réservoir. La figure (5) représente un diagramme schématisé d'un réservoir de stockage de GNL, montrant les infiltrations de chaleur provenant de différentes parois (fond, toit et parois latérales).

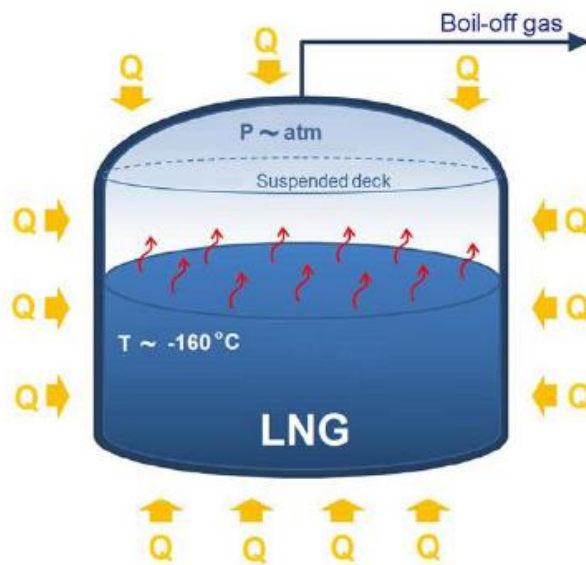


Figure 5 - Différentes sources de chaleur chauffant un réservoir de GNL

Comme le GNL est un mélange multi espèces constitué principalement de méthane contenant également de l'azote, de l'éthane, du propane et des traces d'alcane plus lourds, lorsque qu'il s'évapore, les composants les plus volatils (méthane et azote) se vaporisent préférentiellement et le GNL restant s'enrichit en composants plus lourds : éthane, propane, etc.

Ce processus d'évaporation préférentielle pousse non seulement le système à se mettre dans un nouvel état d'équilibre thermodynamique, mais entraîne également des changements dans les propriétés thermo physiques des deux phases coexistantes, à savoir les phases liquide (GNL) et vapeur (GN).

Au cours du temps, la composition du GNL va changer et influence non seulement ses propriétés thermodynamiques, en particulier la température d'ébullition et la chaleur latente, mais aussi la qualité du mélange, telles que sa valeur énergétique.

Le processus d'évaporation préférentielle du GNL stocké est aussi appelé « le vieillissement du GNL » et peut être résumé comme l'évolution progressive des propriétés thermo physiques et thermodynamique du GNL stocké par évaporation, due aux entrées de chaleur à travers l'isolation.

Le stockage du GNL pendant une très longue période dans le réservoir, peut entraîner des changements importants du gradient compositionnel de la cargaison. On assistera alors comme conséquence, à une augmentation de sa température d'ébullition. Sa densité augmentera également du fait de l'évaporation qui va privilégier l'évaporation des composants les plus légers et donc l'enrichissement du GNL en composants plus lourds.

Cette condition entraîne un effet de stratification causé par des différences de densité pouvant entraîner un risque de « roll over » qui se traduit par le renversement des couches stratifiées. Le phénomène de roll over se produit lorsque les composants les plus légers s'évaporent préférentiellement de la surface, les fractions les plus lourdes qui restent forment

une couche dense au niveau de la surface libre GNL piégeant la couche moins dense située en dessous. Lorsque la cargaison de GNL continue de se réchauffer, les couches situées au fond deviennent moins denses et, à un certain moment, la situation devient instable, provoquant ainsi le déplacement de la couche dense du haut vers le bas s'accompagnant d'une forte libération de vapeur. Dans l'histoire de l'industrie du GNL, un important phénomène de roll over dans une cuve de GNL a été enregistré au terminal de regazéification de GNL de La Spezia en Italie, en 1971.

On peut ainsi voir que dans une cuve de stockage de GNL, la quantité et la qualité du gaz évaporé ou BOG (Boil-Off Gas) dépendent de la composition initiale, de l'isolation de la cuve de GNL et principalement du temps écoulé depuis le remplissage du réservoir. Durant le transport du GNL, la cargaison de liquide perd entre 0,1 et 0,15% de son volume total par jour. L'approche habituelle, pour prédire la perte de GNL pendant le transport maritime, est de supposer le taux d'évaporation constant (BOR), où le BOR est défini comme le rapport du volume en termes liquides, du GNL évaporé en un jour par rapport au volume de GNL dans le réservoir.

Le BOR (Boil Off Rate) est utilisé dans l'industrie pour mesurer la performance énergétique d'un navire transportant du GNL. C'est une valeur indicative qui est calculée en prenant en compte les puissances thermiques traversant les parois de l'isolation. Cette valeur ne prend pas en compte les phénomènes thermodynamiques, elle sert juste à mesurer l'efficacité de l'isolation.

La prédiction de l'évaporation dans les cuves de stockage pendant le transport du GNL est plus complexe que le calcul de BOR précédemment décrit. Il est indispensable de prendre en considération le comportement thermique et thermodynamique du GNL qui est un mélange complexe pour mieux prédire l'évaporation réelle en phase opérationnelle et ainsi développer des techniques d'optimisation pour réduire les pertes de cargaison.

Ainsi une modélisation rigoureuse du phénomène d'évaporation du GNL peut apporter une contribution significative à l'industrie et à la science. Le développement d'un tel modèle permettra à l'industrie de mieux comprendre le fonctionnement d'une cuve de GNL dans des conditions dynamiques de transport maritime. De plus, il peut fournir un outil qui peut être utilisé dans la gestion et l'optimisation du GNL en opération, en vérifiant, et si nécessaire en améliorant, l'exactitude des méthodes d'estimation actuelles utilisées par l'industrie.

Pour la science, une modélisation précise du comportement du GNL contribuera à la compréhension du comportement thermique et d'évaporation du GNL stocké, ainsi qu'à une meilleure connaissance de l'évolution de la qualité du GNL en fonction du temps dans les conditions de stockage et de transport.

## I.2. Le gaz naturel

Le gaz naturel 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 a été découvert au moyen orient dans l'antiquité, il y a de cela quelques milliers d'années, l'apparition soudaine du gaz naturel s'enflammant brutalement était assimilée à des sources ardentes.

En Perse, en Grèce et en Inde les hommes ont érigé des temples autour de ces feux pour leurs pratiques religieuses. Cependant, ils n'évaluèrent pas immédiatement l'importance de leur découverte, c'est la Chine qui autour de 900 avant Jésus Christ comprit l'importance de ce produit et foras le premier puit aux alentours de 211 avant Jésus Christ. En Europe, il a fallu attendre jusqu'à 1659 pour que la Grande Bretagne découvre le gaz naturel et le commercialise à partir de 1790. En 1821, à Ferdonia (Etats-Unis) les habitants ont découvert le gaz naturel dans une crique par l'observation de bulles de gaz qui remontaient jusqu'à la surface.

Au cours du XIXème siècle, le gaz naturel a presque exclusivement été utilisé comme source de lumière, sa consommation demeurait très localisée en raison du manque d'infrastructures de transport qui rendait difficile l'acheminement de grandes quantités de gaz naturel sur de longues distances, les techniques existantes n'ont pas permis de transporter le gaz naturel sur plus de 160 Km. Son transport s'est généralisé au cours des années 1920 grâce aux progrès technologiques apportés aux gazoducs.

Après la seconde guerre mondiale, la consommation du gaz naturel s'est développée rapidement en raison de l'essor des réseaux de canalisation et des systèmes de stockage. Il est devenu une source importante d'énergie dans le monde. Cet intérêt a trouvé ses origines dans les usines pétrolières et dans les préoccupations liées à la protection de l'environnement outre l'accroissement de la consommation. Une part croissante du gaz produit est transportée sous forme liquide à  $-160^{\circ}\text{C}$  et à pression atmosphérique dans des méthaniers des unités de liquéfaction vers les lieux de consommation, c'est ce que l'on appelle GNL, ou Gaz Naturel Liquéfié. On convertit le gaz en liquide grâce à un procédé de liquéfaction qui nécessite plusieurs cycles de refroidissement.

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant du méthane, de l'éthane, du propane, des butanes et des pentanes. D'autres composés tels que le  $\text{CO}_2$ , l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote peuvent également être trouvés. La composition du gaz naturel n'est jamais la même. Cependant, on peut dire que son composant principal est le méthane (environ 83%). Il est considéré comme un combustible propre. Sous sa forme commercialisable, il ne contient presque pas de soufre et ne produit pratiquement aucun dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ). Ses émissions d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) sont plus faibles que celles du pétrole ou du charbon et celles de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) inférieures à celles des autres combustibles fossiles (selon Eurogas de 40 à 50% de moins que le charbon et de 25 à 30% de moins que le pétrole).

Il est généralement admis que le carbone et l'hydrogène contenus dans le gaz naturel proviennent des restes de plantes et d'animaux qui se sont trouvés rassemblés au fond des lacs et des océans durant des millions d'années. Après avoir été recouverts par des couches importantes d'autres sédiments, les matériaux organiques se sont transformés en pétrole brut et en gaz naturel sous l'effet de la pression exercée par les couches de sédiments et la chaleur émise par le noyau terrestre. Le pétrole et le gaz ont alors été expulsés hors des schistes argileux marins dans lesquels ils se sont déposés, et de là, ils ont pénétré les roches sédimentaires poreuses. Le pétrole et le gaz remontent alors à travers la roche, car moins dense que l'eau, qui remplit les pores. On trouve du gaz naturel partout dans le monde, dans des réservoirs situés en profondeur sous la surface terrestre, ou des océans. Des poches de gaz peuvent se former au-dessus des dépôts de pétrole brut, ou être emprisonnées au sein de roches poreuses. On qualifie le gaz naturel d'associé lorsqu'il est trouvé en présence de pétrole brut et "non associé" lorsqu'il est seul.

Le gaz naturel et le pétrole brut sont souvent associés et extraits simultanément des mêmes gisements, ou encore des mêmes zones de production. Les hydrocarbures liquides proviennent du pétrole brut pour une proportion moyenne de l'ordre de 80%, les 20% restants, parmi les fractions les plus légères le propane, et le butane sont presque toujours liquéfiés pour en faciliter le transport. Lors de l'extraction, la détente à la tête du puits provoque la condensation des hydrocarbures C5 à C8, les liquides récupérés appelés « condensats de gaz naturel » ou « liquide de puits de gaz naturel » correspondent à un pétrole extrêmement léger de très haute valeur (donnant de l'essence et du naphta). Tout le reste (hydrocarbures C1 à C4, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, He) est gazeux à température ambiante et acheminé par gazoducs vers une usine de traitement de gaz, il faut donc deux réseaux de collecte, un pour le gaz et un pour les condensats.

Le traitement du gaz naturel est l'ensemble des opérations que l'on fait subir au gaz brut extrait du gisement afin de le rendre utilisable en éliminant les éléments nocifs qui le composent et en conservant ceux qui peuvent être commercialisés. Le traitement du gaz peut intervenir à deux stades distincts : lors de la production (sur le gisement) et après réservoir souterrain ou dans les terminaux méthaniers. Dans ce dernier cas on parle de retraitement.

Le gaz naturel que nous utilisons n'est pas du tout le même que celui qui a été extrait du gisement pour prétendre au titre de « combustible », le gaz naturel doit :

- Être « sec », c'est-à-dire ne contenir ni eau, ni hydrocarbures à l'état liquide.
- Être débarrassé de ses composants acides ou de ses corps toxiques.
- Avoir un pouvoir calorifique et une densité invariable.

Si et seulement si ces trois conditions sont réunies, le gaz naturel pourra être utilisé.

La seconde étape du traitement est de récupérer les composés pouvant être commercialisés séparément, l'éthane, les gaz pétrole liquéfiés (GPL) ou le sulfure d'hydrogène(H<sub>2</sub>S).

Les différentes opérations permettant d'épurer le gaz brut extrait du gisement sont :

- Détente

Pour pouvoir le transporter dans de bonnes conditions, il faut réduire la pression et la température du gaz naturel. Il sort du puits à une pression de plusieurs centaines de bars et à plus de 100 °C. On lui fait donc subir une détente qui ramène sa pression autour de 80 bars et sa température à près de 50 °C.

- Déshydratation

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

- Désulfuration

Le sulfure d'hydrogène est un composé toxique, corrosif et fragilisant pour les canalisations. Pour éliminer cette substance, le gaz est mis en contact avec un réactif organique qui l'absorbe, le gaz et le réactif sont séparés puis le réactif est régénéré, et le sulfure d'hydrogène transformé en soufre pour être commercialisé.

- Dégazolinage

Cette opération permet de récupérer les hydrocarbures lourds présents dans le gaz naturel. La technique de dégazolinage fait appel au phénomène de condensation rétrograde des gaz composés d'hydrocarbures.

- Odorisation

Le gaz naturel est inodore, l'odorisation est une mesure de sécurité, il faut donner au gaz naturel une odeur caractéristique qui ne puisse être confondue avec aucune autre et qui soit décelable par tous.

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

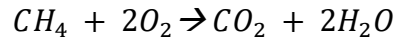
Les méthaniers sont aussi utilisés pour transporter le gaz naturel. En effet ce sont des navires de plusieurs centaines de mètres de long, propulsés à une vitesse moyenne de 18 nœuds (soit 33 km/h). Offrant une plus grande flexibilité d'approvisionnement que l'option gazoduc, ils devraient connaître un bel essor dans les années à venir.

On y a recours en cas de longues distances ou de difficultés liées aux conditions géopolitiques ou géographiques des pays traversés. Cela nécessite de liquéfier le gaz naturel. Il est alors appelé GNL (Gaz Naturel Liquéfié) et transporté par mer avant d'être gazéifié dans le pays acheteur. Les terminaux méthaniers comportent des installations de déchargement, de stockage et des installations de regazéification de GNL.

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 d'anciens gisements de gaz ou de pétrole épuisés, dans des nappes aquifères ou des cavités salines.

Le gaz naturel est l'un des combustibles 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  $55 \text{ kg/GJ}$  de chaleur produite, contre  $75 \text{ kg/GJ}$  pour le pétrole brut, et  $100 \text{ kg/GJ}$  environ pour le charbon. L'utilisation du gaz naturel ne produit pratiquement pas d'oxydes d'azote (NOx), 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 NOx 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.

### I.3. L'histoire du Gaz Naturel Liquéfié (GNL)

La première installation de liquéfaction de gaz naturel fut construite en Virginie de l'Ouest en 1912, mais ne commença son activité qu'en 1917. Le GNL était alors stocké dans des réservoirs sous pression atmosphérique. La première usine d'écèlement de pointe fut construite en 1941 à Cleveland (Ohio). À cette époque, il n'était pas encore question de terminaux ou de transport par mer, le but de cette usine était de liquéfier le gaz disponible en été pour le stocker, puis l'hiver, lorsque la demande est plus forte, le restituer en le vaporisant. En 1959, le premier navire expérimental (Méthane Pioneer) transporte la première cargaison de GNL entre Lake Charles (Louisiane) et Canvey Island (Royaume-Uni). Quelques voyages expérimentaux seront effectués dans les mois suivants, mais le développement commercial du transport maritime du GNL débute lorsque d'immenses gisements de gaz naturel sont découverts dans le sous-sol algérien. L'exploitation et la commercialisation de ce gaz conduisent à envisager les deux premières chaînes commerciales de GNL vers l'Angleterre et la France. La première usine de liquéfaction pour l'exportation, l'usine Camel (Arzew), est construite en Algérie. Un mois après son démarrage en 1964, la première cargaison en provenance d'Algérie est déchargée à Canvey Island (British Gas Council) ; quelques mois plus tard c'est le terminal méthanier du Havre (Gaz de France) qui reçoit sa première livraison.



L'exportation de gaz naturel commença de Kenai en Alaska vers le Japon. Depuis, le commerce du gaz naturel liquéfié a connu une croissance ininterrompue, marquée par la diversification progressive des fournisseurs et des clients.

Le Gaz Naturel Liquéfié (GNL) est du gaz naturel rendu liquide par refroidissement à  $-160^{\circ}\text{C}$ . Il peut alors être transporté, à l'état liquide et à la pression atmosphérique. Pour une même quantité de gaz naturel, le volume de GNL est environ 600 fois inférieur à celui de son état gazeux.

Le GNL est constitué principalement de méthane à près de 90 %, ainsi que d'éthane, de propane et de moins de 1 % d'azote. La contraction de volume résultant de la liquéfaction du gaz naturel permet de transporter plus économiquement l'énergie, par navires appelés méthaniers, jusqu'à des sites de réception, nommés terminaux méthaniers. Dans ces terminaux, situés près des zones de consommation, le GNL est rendu à l'état gazeux par chauffage et injecté dans le réseau de transport de gaz naturel.

#### 1.4. La cryogénie

La cryogénie est l'art de la technologie d'obtention et de maintien des basses températures (jusqu'à  $-235^{\circ}\text{C}$ ) et très basses températures (jusqu'au milli kelvin). Elle était, il y a quatre décennies, monopolisée par des scientifiques chevronnés pour des applications très pointues telles que le développement spatial et le nucléaire.

De nos jours, l'utilisation des techniques cryogéniques a pris, dans de nombreux domaines une extension considérable notamment dans le domaine énergétique avec l'exploitation et la valorisation du gaz naturel, agro-alimentaire, biomédical, dans l'industrie sidérurgique et pétrolière et dans beaucoup d'autres domaines. Ces techniques de stockage à de très basses températures utilisent les liquides cryogéniques tels que l'hélium, l'hydrogène, l'azote, l'argon, l'oxygène, et le GNL.

Dans le monde du GNL, l'utilisation de cette technologie de pointe reste dominée par les procédés de liquéfaction, de transport et de stockage du gaz naturel à l'état liquide. Pour stocker le GNL à sa température de liquéfaction, des réservoirs de stockage cryogéniques de grandes capacités sont conçus à cet effet, dotés de matériaux spéciaux pour résister aux chocs thermiques (acier 9%Ni) et isolés soit avec de la perlite expansée, de la laine de verre ou de la mousse polyuréthane, pour minimiser l'impact de la chaleur de l'environnement vers la masse de liquide minimisant ainsi le taux d'évaporation.

## I.5. Les différents types de réservoirs de stockage de GNL

Aujourd'hui deux technologies de stockage existent pour le transport et le stockage du gaz naturel liquéfié.

### I.5.1. La technologie à membranes

Le concept technologique de ces membranes est le plus ancien (fin des années soixante). Il a été développé par Gaz Transport & Technigaz (GTT) et a été très largement mis en œuvre à partir des années soixante-dix. Il s'agit de cuves intégrées à la double coque du navire et qui en épousent les contours, permettant une utilisation optimale des volumes disponibles. L'isolation est assurée par une double membrane métallique étanche, dont la propriété est de conserver ses qualités mécaniques à très basse température. Les efforts mécaniques sont reportés sur la coque par une isolation qui la protège du froid.



Figure 6 – Méthanier à membrane

Les navires à membranes constituent aujourd'hui plus de 80 % de la capacité de transport mondiale de GNL et plus de 90 % en termes de navires du carnet de commande. Cette technologie est la seule qui ait permis à ce jour la réalisation de navires de grande dimension de type QFLEX (210 000 m<sup>3</sup>) et QMAX (260 000 m<sup>3</sup>) qui desservent actuellement les consommateurs à partir de gaz extrait et liquéfié au Qatar.

### I.5.2. La technologie Moss

Ce type de méthanier arbore une silhouette reconnaissable avec quatre à cinq cuves sphériques dont la moitié supérieure dépasse du pont. Ces sphères en aluminium, soudées et recouvertes d'une isolation extérieure en mousse, sont ancrées à la coque du navire par une jupe en acier elle-même munie d'un frein thermique en alliage spécial.

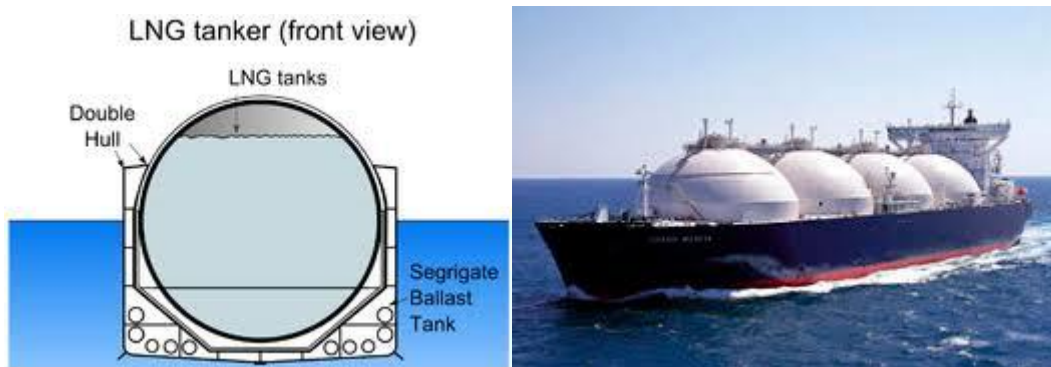


Figure 7 – Méthanier avec cuves autoporteuses

Les méthaniers à sphère se composent de quatre à cinq cuves sphériques en aluminium recouvertes d'une isolation. Les sphères ne sont pas intégrées à la coque et dépassent du pont du navire.

Les méthaniers à sphère sont également appréciés par les armateurs et sont moins sensibles au ballonnement que les navires à membrane. Toutefois, cette particularité ne constitue aucunement un avantage dans l'utilisation des cuves des navires à sphère avec des remplissages partiels, ces dernières étant (autant) sensibles (que les membranes) aux chocs thermiques résultant du balayage des parois de cuve par le liquide froid. Par ailleurs, à capacité de transport égale, les navires à cuves sphériques sont plus longs, plus larges et plus lourds que leurs concurrents à membrane, ce qui justifie en grande partie la préférence mondiale pour la technologie française à membrane.

## I.6. La chaîne du GNL

Le gaz naturel liquéfié (GNL) semble devenir un vecteur essentiel de la promotion de l'industrie gazière dans le monde. Son avantage découle de la flexibilité qu'il procure et qui permet aux utilisateurs l'accès à des sources lointaines par des voies libres et diverses, sans risque géopolitique. De surcroît, une demande croissante d'énergie respectueuse de l'environnement et les nombreux progrès technologiques ayant élargi de façon spectaculaire les possibilités de transport de cette énergie sont aussi des facteurs importants de son essor.

La chaîne du GNL est composée de cinq principales étapes : l'exploration et l'acheminement du gaz naturel vers des usines de liquéfaction, qui permet de réduire environ 600 fois son volume ce qui donne le GNL transporté par voies maritimes sur de grandes distances dans des méthaniers, et enfin la regazéification du GNL et sa mise sur les marchés des pays consommateurs.

En plus de son utilisation comme source d'énergie dans l'industrie pétrochimique et par les ménages, le gaz naturel, tient une bonne part de sa popularité de la production d'électricité à partir de centrales alimentées au gaz. Le recours croissant à cette énergie s'explique par ses effets sur l'environnement moins nuisibles par rapport à d'autres

combustibles fossiles ; il n'est aucunement toxique, sa combustion est moins polluante que celle du pétrole ou du charbon (dans de bonnes conditions de combustion, le seul rejet est le gaz carbonique), de son efficacité accrue, de délais de construction relativement plus courts, des centrales de cogénération et des faibles coûts en capital associés à leur utilisation.

Comme décrit sur la Figure (1), la chaîne d'approvisionnement du GNL comprend une phase de production, de liquéfaction du gaz, son transport dans des méthaniers, la regazéification au point de livraison et le transport vers les utilisateurs finaux par gazoducs à haute pression.

### I.6.1. La liquéfaction

Le procédé de liquéfaction du gaz naturel est essentiellement le même que celui utilisé dans les réfrigérateurs domestiques modernes, mais à grande échelle.

Un gaz réfrigérant est comprimé, refroidi, condensé, et détendu en pression à travers une vanne qui réduit sa température par l'effet Joule-Thomson. Le gaz réfrigérant est ensuite utilisé pour refroidir le gaz naturel.

La température du gaz est finalement abaissée à environ  $-160^{\circ}C$ , température à laquelle le méthane, principal constituant du gaz naturel, se liquéfie. Le prétraitement des gaz et la récupération des liquides de gaz naturel sont normalement inclus dans l'installation de liquéfaction.

En effet le gaz naturel extrait des champs contient des polluants indésirables comme le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) et le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ). Ces impuretés sont absorbées et éliminées du gaz naturel en utilisant habituellement une unité d'élimination des gaz acides à base d'amine.

Dans la phase de récupération des liquides de gaz naturels, les constituants du gaz naturel (méthane, éthane et propane) sont généralement récupérés pour être utilisés comme réfrigérants soit individuellement, soit en tant que mélange dans le processus de liquéfaction. Le GPL et le condensat peuvent également être récupérés en tant que sous-produits dans le processus de liquéfaction.

La figure (8) montre les étapes du procédé dans une usine de liquéfaction de gaz naturel [9].

Il existe trois principaux procédés de liquéfaction utilisés pour les installations de chargement de GNL. Ces processus comprennent : la cascade de composants purs, le cycle de mélange de réfrigérant et le cycle de mélange de réfrigérant pré refroidi au propane.

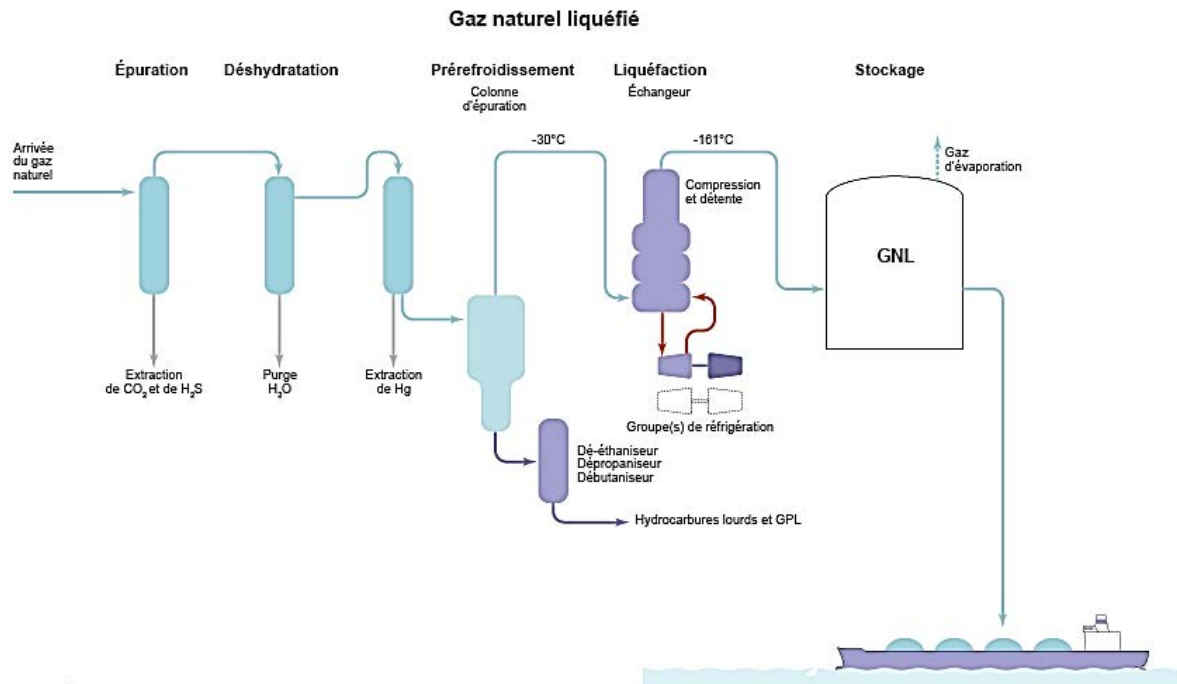


Figure 8 – Différentes Etapes du procédé de liquéfaction

- **Le processus de cascade de composants purs**

Le procédé de cascade de composants purs consiste en trois cycles de réfrigération utilisant trois réfrigérants distincts. Le propane, l'éthylène et le méthane sont utilisés dans les cycles de refroidissement pour assurer le refroidissement à des températures progressivement plus basses. Le terme cascade dérive du transfert de chaleur des stades les plus froids vers les stades les plus chauds du processus.

La figure (9) montre un diagramme simplifié du processus en cascade [10].

Dans le premier cycle, le réfrigérant au propane est condensé à haute pression en utilisant de l'eau ou de l'air pour le refroidissement. Ensuite, la pression du propane liquide est évacuée à travers le détendeur pour se vaporiser à une température plus basse en condensant l'éthylène du deuxième cycle, ainsi qu'en refroidissant le gaz naturel jusqu'à  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le tout dans une série d'évaporateurs. Enfin, les vapeurs de propane sont compressées à nouveau à une pression à laquelle elles peuvent être condensées à température ambiante. L'éthylène et le méthane fonctionnent de la même manière dans le cycle de réfrigération. L'éthylène est condensé sous pression par le propane du premier cycle et, une fois dépressurisé, il se vaporise en refroidissant le gaz naturel jusqu' environ  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Au cours du dernier cycle, le méthane est condensé par l'éthylène et, après détente, est vaporisé en refroidissant le gaz naturel à sa température de liquéfaction atmosphérique complète d'environ  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  [10].

Le procédé de cascade de réfrigérant pur est plus efficace que les autres procédés pour obtenir du GNL.

Cependant, les coûts d'investissement et d'entretien sont élevés, en raison du nombre de compresseurs présents dans le cycle, des évaporateurs et des conduites de réfrigérants complexes [11].

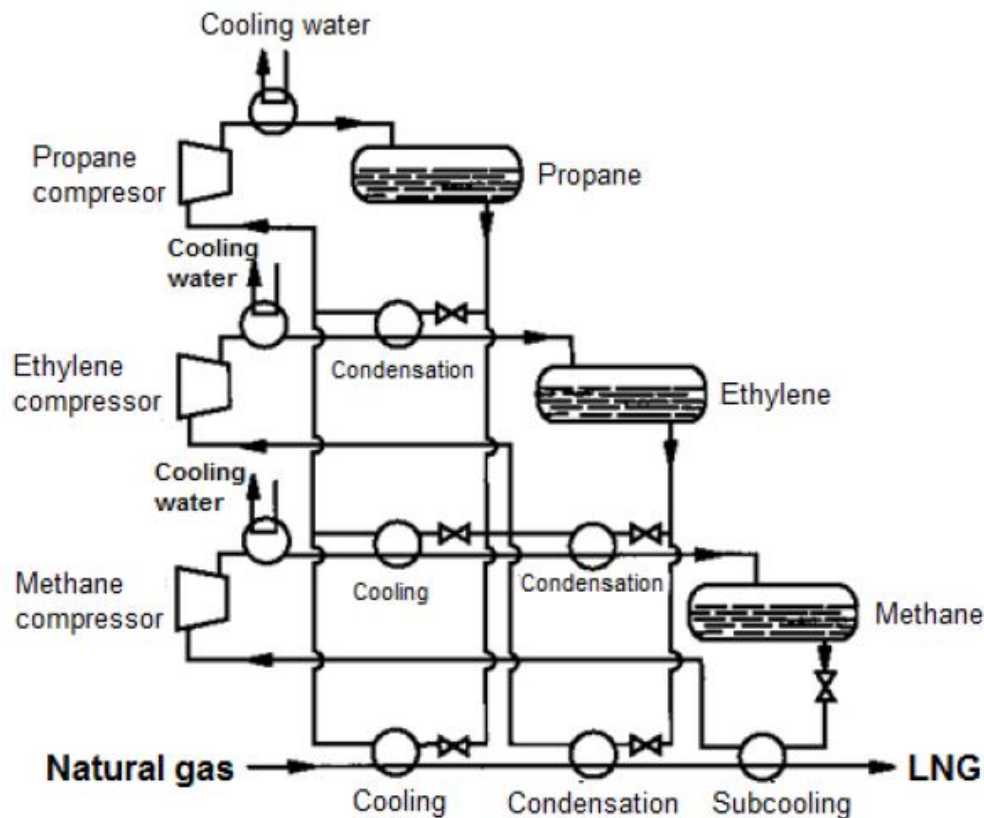


Figure 9 – Diagramme simplifié du procédé de cascades

- **Le cycle simple à réfrigérant mixte**

Le processus du cycle frigorigène mixte conserve le principe de la cascade classique, mais réduit les coûts d'investissement et de maintenance, tout en offrant une opération plus simple.

Développé par Air Products et Chemicals Inc. (APCI), le procédé utilise un seul réfrigérant à plusieurs composants, mais utilise plusieurs étapes de réfrigération. Il n'y a qu'une seule installation de ce type pour produire du GNL, actuellement en service à Marsa El-Brega en Libye [9]. L'APCI a par la suite remplacé le procédé par le procédé de réfrigération mixte pré-refroidi au propane décrit dans la section suivante.

La figure (10) montre un schéma simplifié du processus du cycle à réfrigérant mixte [9].

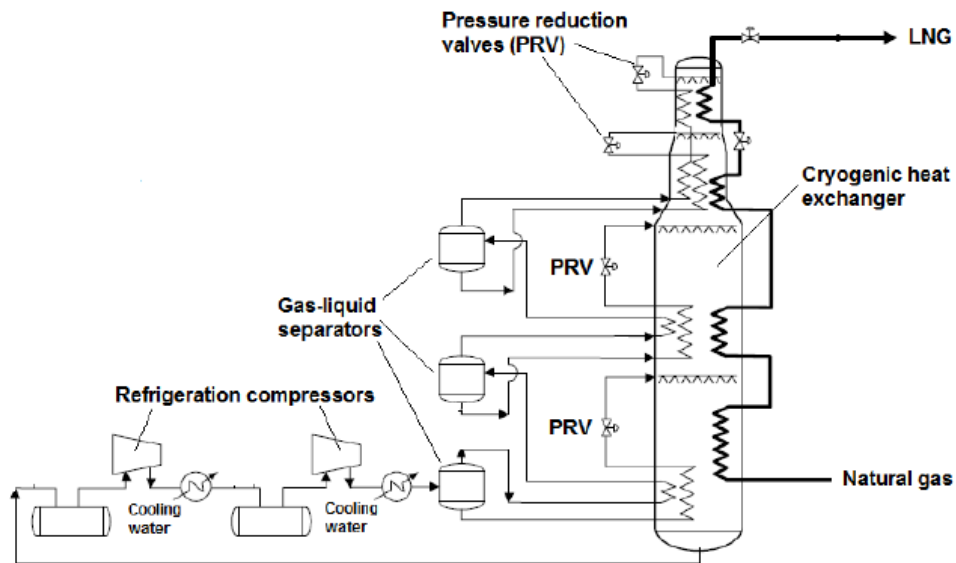


Figure 10 – Diagramme simplifié du cycle à réfrigérant mixte.

Alors qu'avec les fluides frigorigènes purs, une série de cycles séparés sont impliqués, avec un mélange de réfrigérants constitué de méthane, d'éthane, de propane et de butane avec une petite quantité d'azote, la condensation et l'évaporation se font en un seul cycle sur une large plage de température.

Après compression, le réfrigérant mélangé est partiellement condensé avec de l'eau pour le refroidissement et envoyé à un séparateur de gaz liquide. Le liquide et la vapeur sont répartis sur les tubes dans l'échangeur de chaleur principal et sont complètement condensés. Après la réduction de la pression, l'évaporation progressive fournit une réfrigération pour liquéfier le gaz naturel. Le processus est beaucoup plus simple que le processus en cascade.

Cependant, la consommation d'énergie est nettement plus élevée [10].

- **Le cycle à réfrigérant mixte au propane pré-refroidi**

Le procédé de réfrigération mixte pré refroidi est une combinaison de la cascade de réfrigérant pur et du processus de réfrigération mixte.

La figure (11) montre un schéma simplifié du procédé de réfrigération mixte pré-refroidi [9].

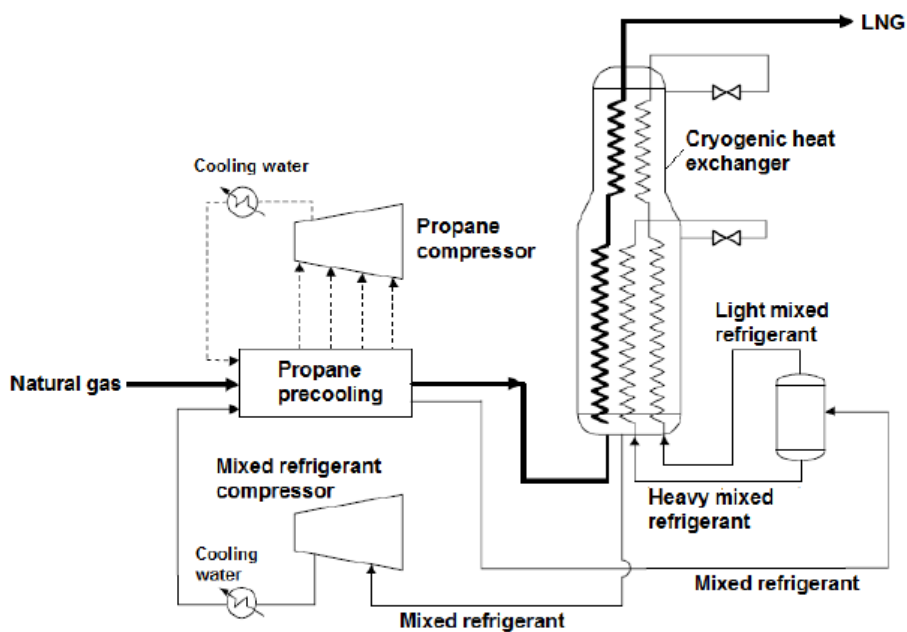


Figure 11 – Diagramme simplifié du cycle mixte pré-refroidi.

Le propane est d'abord condensé par l'eau, puis avec des échangeurs de chaleur en trois étapes, on refroidit le flux de gaz d'alimentation et le réfrigérant mixte à environ  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Après la compression, le courant de réfrigérant mélangé est d'abord refroidi par de l'eau puis par du propane.

Le frigorigène mixte est un réfrigérant à composants multiples (MCR) exclusif à APCI, qui est une combinaison de méthane, d'éthane, de propane et d'azote. A ce stade, et avant que le MCR soit introduit dans l'échangeur de chaleur cryogénique, il est séparé en deux fractions, le MCR léger et le MCR lourd. Le gaz naturel, déjà refroidi à environ  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , est introduit dans le fond de l'échangeur de chaleur cryogénique avec les deux fractions de MCR et distribué par des faisceaux de tubes enroulés en spirale. La fraction lourde de MCR part du haut de la partie inférieure de l'échangeur de chaleur et, après réduction de la pression, est séparée en vapeur et en liquide à une température d'environ  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ils sont ensuite réintroduits dans la coque de l'échangeur de chaleur. Le liquide est pulvérisé sur les faisceaux de tubes tandis que la vapeur se mélange avec la vapeur et le liquide s'écoulant vers le bas de la coquille du faisceau supérieur. Dans la partie supérieure de l'échangeur de chaleur, les fractions légères de MCR et le gaz naturel sont refroidis à environ  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  en pulvérisant les fractions légères de MCR après réduction de la pression sur les faisceaux restants.

À ce stade, le gaz naturel est liquéfié et stocké. Les vapeurs de MCR à basse pression sont recueillies au fond de l'échangeur de chaleur, comprimées et recyclées [10].

La technologie de réfrigération mixte pré refroidie au propane est le procédé de liquéfaction le plus utilisé dans les usines de production de GNL, et représente près de 90% des trains de liquéfaction actuellement en service.



## I.6.2. Le transport du GNL par méthaniers

Le GNL est transporté par des navires spécialisés depuis les terminaux de liquéfaction vers des terminaux de regazéification.

Depuis le début de la première expédition de GNL en 1959 entre les États-Unis et le Royaume-Uni, le développement de systèmes de confinement pour les navires de GNL s'est orienté autour de deux concepts de base [11] : réservoirs autoporteurs (Technologie Moss) et les réservoirs à « membrane » intégrée (Technologie GTT).

Ces concepts consistent essentiellement, pour la technologie Moss, des réservoirs de GNL autoporteurs à l'intérieur de la coque ou pour la technologie GTT, en utilisant la coque comme réservoir et comme support pour les membranes d'isolation.

Les capacités de chargement individuelles de la flotte actuelle de GNL vont de 125 000 m<sup>3</sup> à 266 000 m<sup>3</sup>. La gestion opérationnelle de l'évaporation du GNL au cours du temps est un paramètre très important qui est pris en compte dans la conception de ces navires, quel que soit le type de système de confinement utilisé.

Comme le GNL est transporté à, ou presque à, son point d'ébullition à la pression atmosphérique, la chaleur apportée à la cargaison par le milieu ambiant et l'eau de mer provoque l'évaporation d'une partie de la cargaison. Le gaz produit lors de ce processus d'évaporation, est utilisé comme carburant pour la propulsion du navire. Tous les navires méthaniers fonctionnent aujourd'hui avec ce principe, étant donné que les installations de re-liquéfaction à bord sont complexes et coûteuses en coûts d'installation et en coûts d'exploitation.

La distance entre terminaux de production et de regazéification, influe largement sur les coûts de transport et a donc un rôle important dans les finances du projet. Comme on l'a vu plus haut, les trajets les plus longs sont de l'ordre de 20 jours, durant lesquels 2 à 3% du volume total du GNL transporté s'évapore.

Pour relever le défi de maximisation de cargaison de GNL livré, une nouvelle génération de méthaniers de très grande capacité a été développée, les Q-Max (capacité : 266 000 m<sup>3</sup>). L'économie d'échelle réalisée en augmentant la taille des navires, et l'incorporation de moteurs diesel à faible vitesse et la re-liquéfaction à bord ont contribué à réduire le coût en investissement initial, car moins de navires sont nécessaires pour transporter des volumes de GNL plus importants, ce qui réduit les coûts d'exploitation [12].

Les figures (12) et (13) [9] montrent respectivement les diagrammes des modèles de réservoirs à membrane autoporteurs et à membrane intégrées.

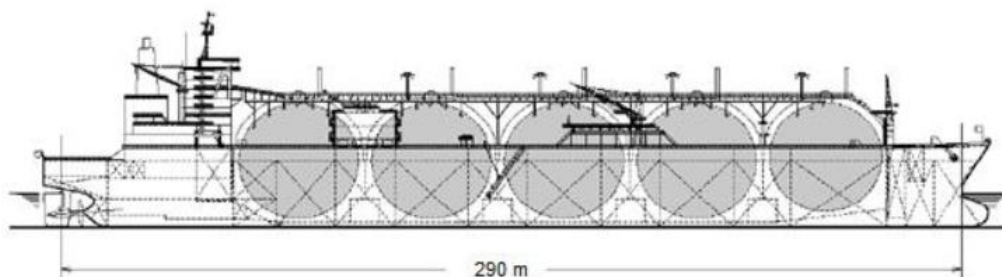


Figure 12 – Vue de face d'un navire avec cuves auto porteuses de type Moss

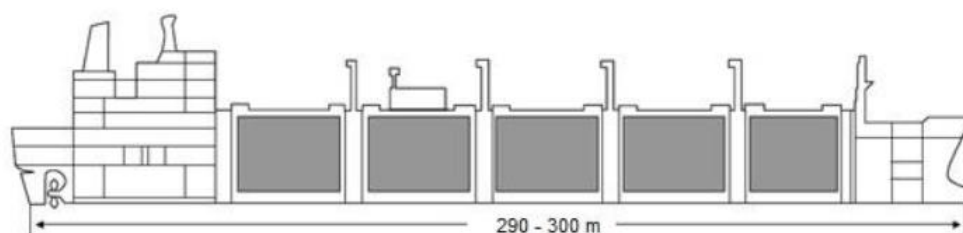


Figure 13 – Vue de face d'un navire avec cuves intégrées de GazTransport & Technigaz

### I.6.3. Les terminaux de regazéification de GNL

Les terminaux de regazéification, également appelés terminaux d'importation, prennent en charge la réception des méthaniers, le stockage et la vaporisation du GNL en fonction de la demande des utilisateurs. Ils visent à fournir l'infrastructure nécessaire pour relier les producteurs de gaz naturel aux marchés finaux.

La figure (14) montre un schéma d'un terminal de regazéification de GNL basé sur la technologie de vaporisateur à combustion submergée (SCV) [13].

Le GNL est déchargé du méthanier et stocké dans des réservoirs terrestres isolés. Comme le gaz est livré aux utilisateurs finaux, un flux liquide provenant des réservoirs est pompé par les pompes primaires. Il est ensuite envoyé soit au re-condenseur, lorsque le terminal dispose de cet équipement pour la gestion du surplus de vapeur, soit directement aux pompes haute pression (HP) (également appelées pompes secondaires), lorsqu'il n'y a pas de re-condenseur. Le flux de liquide provenant des pompes secondaires est vaporisé dans les vaporisateurs. La quantité d'énergie requise pour le changement de phase dépend de la composition du GNL et de la température finale requise. Avant d'être livré au marché, le gaz naturel doit être dosé à des fins de facturation et odorisé pour des raisons de sécurité s'il est injecté dans le réseau.

Il existe plusieurs systèmes de vaporisation dont la principale différence est la source de chaleur utilisée pour vaporiser le GNL. Les plus utilisés sont les suivants [13] : l'eau de mer comme moyen de chauffage et le chauffage au gaz de combustion.

Deux systèmes sont couramment utilisés, le Vaporisateur à Rack Ouvert (ORV – Opened Rack Vaporiser) et les Vaporisateurs à Combustion Submergée (SCV- Submerged Combustion Vaporiser).

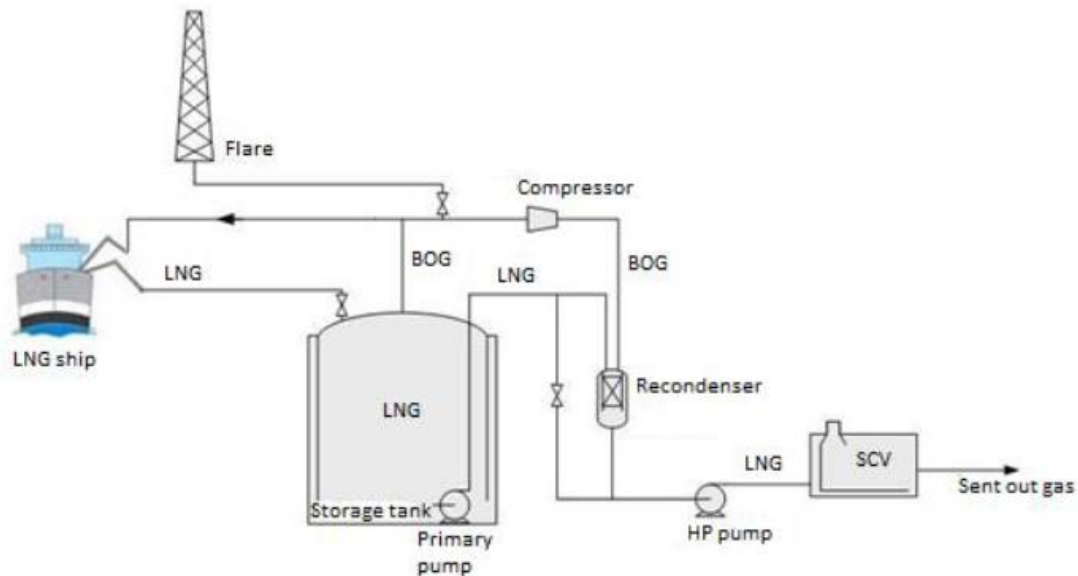


Figure 14 – Diagramme d'un procédé de regazéification avec la technologie SCV

L'ORV consiste en un groupe de panneaux formés de tubes à ailettes dans lesquels le GNL circule vers le haut (voir la figure (15)). Un film d'eau de mer s'écoule vers le bas à l'extérieur des tubes, absorbant le froid du GNL et retournant à la mer une eau plus froide de quelques degrés. La chaleur utilisée est essentiellement gratuite, bien que les coûts d'investissement et d'exploitation liés au pompage et à la canalisation de l'eau de mer doivent être pris en compte. L'utilisation de tels vaporisateurs n'est pas conseillée lorsque la température de l'eau de mer est inférieure à 5 °C [13].

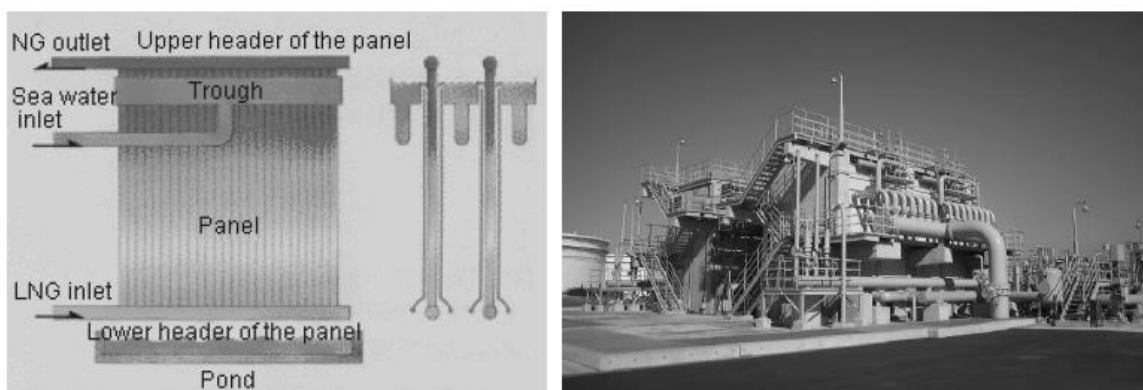


Figure 15 – Vaporisateur de type ORV

Le SCV consiste en un bain d'eau chaude avec un faisceau de tubes immergé dans celui-ci. Le GNL s'écoule à travers les tubes, nécessitant la combustion d'un certain pourcentage du gaz d'émission pour sa vaporisation. Les gaz chauds de la combustion sont mis à bouillir dans l'eau, chauffant le bain. L'eau chaude agit donc comme fluide intermédiaire entre les gaz chauds et le GNL (voir Figure (16)) [13].

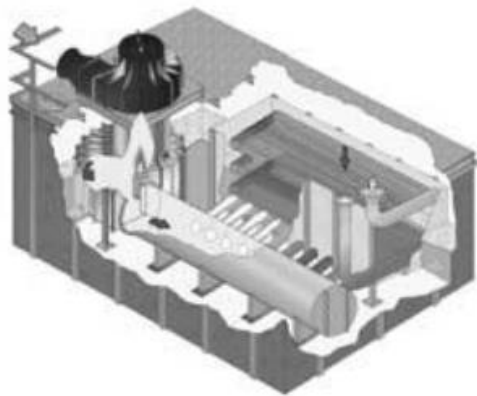


Figure 16 – Vaporisateur type SCV.

Un autre élément important du processus de terminal d'importation de GNL est le système de traitement de la vapeur, le BOG. Le BOG est produit en continu à l'intérieur des réservoirs de stockage en raison de l'apport de chaleur externe. Afin de maintenir la pression interne à un niveau constant, le BOG généré doit être traité. Pendant le déchargement d'un méthanier, de plus grandes quantités de vapeur sont également produites principalement en raison de l'apport d'énergie des pompes de déchargement du méthanier et également de la fuite de chaleur dans la ligne de transfert. Il y a aussi une quantité importante de vapeur produite en raison du déplacement produit dans les réservoirs. Une partie de cette vapeur est renvoyée aux cuves qui déchargent pour maintenir et contrôler la pression de déchargement mais le reste doit également être traité. Il existe deux approches pour le traitement BOG : la compression jusqu'à la pression de décharge et l'envoi aux utilisateurs de gaz, utilisés dans les terminaux sans re-condenseur et compression jusqu'à la pression de refoulement de la pompe primaire et transfert vers le re-condenseur où il est reliquéfié par contact direct avec du GNL sous-refroidi.

Dans les usines de regazéification, une attention particulière doit être portée à la stratification et au retournement du GNL. Les terminaux reçoivent du GNL provenant de différents endroits, et donc avec des compositions et des densités différentes, ce qui peut provoquer une stratification. Comme mentionné précédemment, si l'une des couches supérieures a une densité plus élevée que les couches inférieures, un mélange rapide entre les couches, appelé roll over, peut se produire [14-15]. Cela conduirait à une énorme quantité de génération de BOG, que l'usine pourrait ne pas être en mesure de traiter. Afin d'éviter ce phénomène, les terminaux ont des lignes pour faire circuler le GNL entre les réservoirs et

utiliser différentes procédures de remplissage, remplissage par le bas et remplissage haut de la cuve, pour faire face aux problèmes liés aux différences de densité entre le GNL stocké et le GNL déchargé.

#### I.6.4. Le stockage terrestre du GNL

Les réservoirs de stockage terrestres de GNL sont des structures dont l'objectif est de contenir le GNL à la fois dans l'usine de production et dans le terminal de réception. Ils agissent comme un tampon dans la chaîne d'approvisionnement du GNL.

Les réservoirs terrestres sont hautement isolés à des températures d'environ  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à des pressions légèrement supérieures à l'atmosphère, à son point de bulle. En raison de la chaleur qui traverse l'isolation, le BOG est produit en continu dans le réservoir et est principalement composé d'azote et de méthane avec seulement de petites quantités d'éthane et de composés plus lourds. La pression dans le réservoir est contrôlée par les compresseurs BOG qui enlèvent continuellement le BOG pour éviter la surpression du réservoir.

La génération de BOG dépend du stock de liquide, donc le débit de BOG va changer en fonction du niveau de liquide à l'intérieur du réservoir. La génération de BOG dépend également du transfert de chaleur agissant sur le GNL stocké, comprenant le transfert de chaleur à travers la paroi latérale, le toit et le fond (chaleur constante provenant de la dalle thermique inférieure, utilisant un élément chauffant électrique pour éviter le gel).

Comme le BOG est retiré du réservoir, la teneur en composés plus légers du GNL est réduite et les propriétés pertinentes du GNL au fil du temps changent. La vapeur libérée est un gaz sec composé principalement d'azote et de méthane, avec seulement de petites quantités d'éthane et de composés plus lourds. En conséquence, la teneur en composés à plus haut point d'ébullition restant dans le GNL augmente, produisant un effet direct sur la qualité du gaz, en particulier la valeur calorifique et l'indice de Wobbe. Ce processus de changement de composition du GNL s'appelle le vieillissement.

L'industrie du GNL utilise deux méthodes pour évaluer la qualité du gaz naturel, à savoir le Pouvoir Calorifique supérieur (PCS) et l'indice de Wobbe (WI), pour déterminer la valeur énergétique du gaz naturel dans différents marchés. Le PCS est équivalent à la chaleur de combustion, le WI est un indicateur de l'interchangeabilité des gaz combustibles, donnant une mesure de l'apport de chaleur relative dans un brûleur à une pression de gaz fixe [14]. La relation entre les deux est la suivante :

$$WI = \frac{PCS}{\sqrt{\frac{\rho}{\rho_{ref}}}} \quad (I.1)$$

où  $\rho$  est la densité du mélange de GNL à l'état gazeux, et  $\rho_{ref}$ , la densité de référence, est prise comme la densité de l'air dans des conditions standard.

Les principaux aspects liés au stockage dans une installation de GNL sont la technologie de confinements sélectionnés et la capacité totale de stockage.

En ce qui concerne la technologie de confinement, les réservoirs de stockage de GNL sont divisés en trois catégories principales : les réservoirs de stockage souterrains, enterrés et aériens. La figure (17) montre les trois catégories de réservoirs de stockage de GNL, telles qu'utilisées par l'industrie du GNL [13].

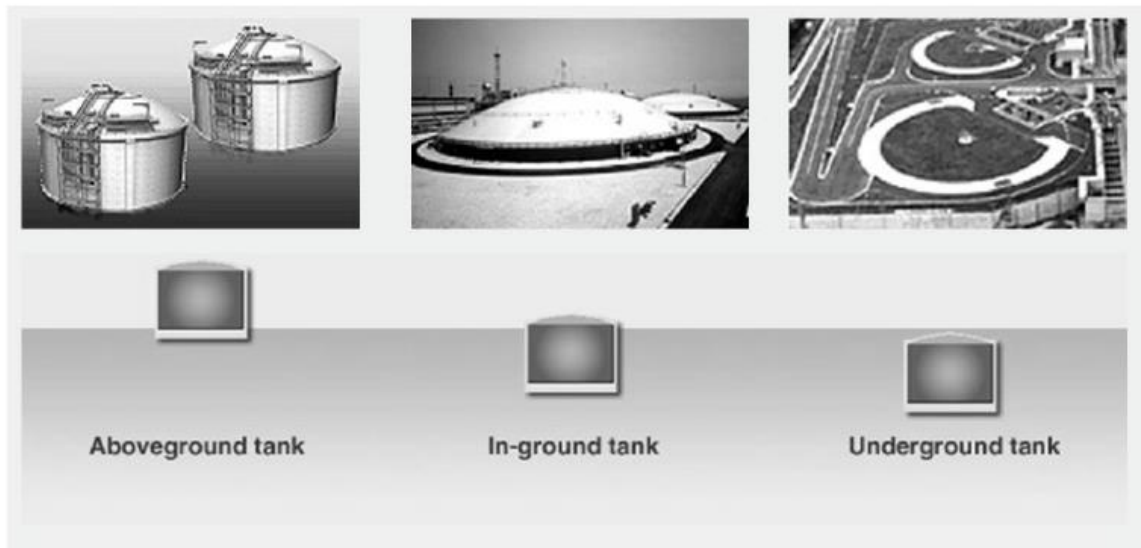


Figure 17 – Les différentes cuves de stockage terrestre.

Le réservoir de stockage de GNL hors sol ou autoportant est la technologie la plus utilisée par l'industrie. La technologie peut être subdivisée en fonction de ses caractéristiques structurelles [14] comme suit : une cuve de confinement unique (SCT), une cuve de confinement double (DCT) et une cuve de confinement totale (FCT).

La tendance au fil des ans, a été de passer d'un confinement unique, à un confinement total, en raison des normes de plus en plus restrictives en termes de sécurité et de la réduction de l'espace terrestre disponible [13].

La cuve à confinement total est largement utilisée dans les terminaux de réception de GNL. Dans les usines de liquéfaction, la technologie de confinement utilisée dépend des spécificités du projet.

## I.7. La thèse

### I.7.1. Objet de la thèse

L'objectif de la thèse est d'étudier les principaux mécanismes responsables de l'évaporation du GNL : défauts d'isolation thermique, gradients thermiques et compositionnels au sein du chargement, comportement thermodynamique du GNL durant le transport, évolution de la composition, vieillissement de la charge, ballonnement du liquide dans la cuve etc.

Dans cette étude, une première phase de modélisation en situation dite statique (pas de mouvement de la charge) permettra d'étudier le comportement d'une cuve de méthanière remplie de GNL sans prendre en compte les mouvements de la mer et donc les déformations de la surface libre. Il s'agira de définir les mécanismes dominants et les modèles mathématiques associés et de mettre en évidence le concept de boil-off rate design (BOR Design).

Ensuite une seconde phase permettra de développer le concept de Boil-Off opérationnel, c'est-à-dire la perte de cargaison réelle durant le transport différent du Boil-Off Design qui est un concept juste basé sur les infiltrations de chaleur au travers des parois d'isolation. Enfin une méthode d'optimisation sera proposée pour minimiser les pertes de cargaison en pilotant la pression de la cuve en fonction des différentes phases du voyage.

La simulation numérique du comportement du GNL s'appuiera sur la modélisation 0-dimensionnelle du système.

Les résultats issus de ces simulations seront confrontés à des données réelles opérationnelles afin d'appréhender la capacité du logiciel développé à simuler ce type de situation afin de mettre en place des corrélations entre les pertes de cargaison et les paramètres externes et proposer des stratégies d'optimisation.

### I.7.2. Plan de thèse

Cette thèse est organisée en un total de cinq (5) chapitres. Le chapitre 1 présente et décrit le sujet de ce projet de recherche, qui constitue l'arrière-plan de cette thèse. La motivation de la recherche est expliquée et différents aspects du développement du marché du GNL, y compris certaines questions concernant l'approvisionnement futur, sont également discutés. Les objectifs sont spécifiés et la portée des travaux est également décrite dans ce chapitre.

Le chapitre 2 met l'accent sur la présentation de l'analyse documentaire pertinente pour cette recherche. Les rubriques de ce chapitre comprennent un aperçu de la chaîne d'approvisionnement du GNL, avec une brève description des éléments impliqués. Les travaux antérieurs sur la modélisation et le comportement thermodynamique du GNL stocké dans des cuves cryogéniques sont passés en revue et leurs principaux résultats sont mis en évidence.

Le chapitre 3 met l'accent sur la formulation physique et les équations mathématiques mises en œuvre pour la construction du modèle.

Dans le chapitre 4, le concept du BOR opérationnel ou BOR réel est développé ainsi que la méthode de calibration et de validation de la performance du modèle. Ce chapitre inclut également la description du modèle d'optimisation développé dans le cadre de la thèse ainsi que les résultats obtenus.

Enfin le chapitre 5 est consacré à la conclusion et aux différentes perspectives suite à ce travail de recherche.



## **Chapitre II**

### **Etat de l'art sur le comportement physique du GNL**

---

#### **II.1. Introduction**

#### **II.2. Description des cuves de stockage et des systèmes d'isolation de types membranes**

Un méthanier présente de nombreuses particularités découlant des caractéristiques physiques du GNL, de la dangerosité de ce type de cargaison et de sa température de stockage. Du fait de la faible densité du GNL qui nécessite de grands volumes, le méthanier est un navire haut sur l'eau. Sa cargaison est transportée généralement dans 4 à 5 cuves. Aujourd'hui, le plus grand méthanier du monde, le Qmax livré à Qatar Gas, a une capacité de 260 000 m<sup>3</sup> pour une longueur de 290 mètres, une largeur de 43 mètres, un tirant d'eau de 12 mètres et un tirant d'eau de 40 mètres. Les méthaniers se déplacent généralement à une vitesse moyenne de 18 nœuds.

Le GNL s'il arrive à s'échapper, à la suite d'une rupture de la coque, s'évapore et peut, à la moindre étincelle, s'enflammer si le mélange air / gaz se trouve dans les limites de combustion (proportion de GNL comprise entre 5 et 15 %). Le navire lui-même ne peut pas exploser, car le GNL qui reste à l'intérieur du navire est privé de comburant et ne peut pas s'enflammer. Pour réduire ce risque le méthanier est équipé d'une double coque qui permet, en cas d'accident (échouage, collision), de limiter la probabilité qu'une cuve soit éventrée. La cuve elle-même comporte une double barrière remplie d'azote gazeux destiné à empêcher toute réaction avec l'oxygène présent dans l'atmosphère. Un tel accident n'est jamais arrivé, et les dispositifs de détection de fuite de gaz et de lutte contre l'incendie sont si fiables que le personnel est autorisé à fumer dans les espaces dédiés à l'habitation. Pour limiter l'impact d'une explosion, dans de nombreux pays, dès qu'un méthanier s'est engagé dans un canal, l'accès au canal devient interdit à tout autre navire (dans le cas où les bateaux se croiseraient). Un bateau peut suivre un méthanier mais en aucun cas le croiser. Une autre particularité des méthaniers est qu'ils sont le plus souvent propulsés par une installation à vapeur, bien que ce mode de propulsion tende aujourd'hui à être remplacé par des systèmes dual fuel qui fonctionnent aussi bien avec du fuel lourd qu'avec du GNL. En effet, le gaz naturel liquéfié s'évapore naturellement malgré l'isolation des cuves. Dans la mesure du possible, le gaz évaporé est utilisé afin d'alimenter les chaudières pour la production d'électricité à bord et la propulsion. De ce fait, ce type de navire est probablement le plus économique et peu polluant étant donné la qualité de la combustion du gaz.

Il existe plusieurs types de cuves « membrane » qui équipent les méthaniers.

Les méthaniers dotés d'une membrane inox ou Mark III (système Technigaz) : les cuves (en général au nombre de quatre) sont isolées par des blocs de mousse de polyuréthane renforcée

recouverts par une membrane en inox de 1,2 mm gaufrée. La forme ondulée de la membrane permet d'absorber les efforts dus à la contraction thermique de l'inox pendant le transport du gaz à l'état liquide ( $-160^{\circ}\text{C}$ ).

Les méthaniers dotés d'une membrane Invar ou NO96 (système Gaz Transport) : dans ce système, l'isolation est réalisée à l'aide de caissons de contreplaqué remplis de perlite (billes de roche volcanique) ou de laine de verre recouverts d'une membrane en Invar d'une épaisseur de 0,7 mm le tout en deux couches Invar qui est un acier composé d'approximativement 36 % de nickel, ce qui réduit son coefficient d'expansion thermique (limite les forces de traction internes dues à la dilatation/contraction du métal). L'aspect n'est donc plus gaufré étant donné qu'il y a moins de tensions mais s'approche plus d'un plancher à lattes parallèles. La déformation du métal n'a pas lieu, à la différence des membranes inox. Il existe d'autres systèmes à membrane développés, notamment par GTT. Parmi eux on peut citer la technologie CS1 qui est une combinaison entre la technologie Mark III et NO96. Chacune de ces technologies est dotée d'une double membrane : une membrane primaire et une membrane secondaire. L'objectif étant que la membrane secondaire joue le rôle d'étanchéité au GNL en cas de rupture de la membrane primaire pour éviter que le GNL ne rentre en contact avec la coque du navire pouvant causer sa destruction du fait de la température du GNL et ainsi causer la perte du navire. Ces deux barrières sont séparées par des espaces. La première isolation (la plus proche de la cargaison) est appelée espace inter barrière, la seconde (plus proche de l'eau) est appelée espace d'isolation. Ces deux espaces sont inertés à l'azote (pour baisser la concentration d'oxygène sous 2%, en augmentant celle de l'azote, afin d'éviter tout risque d'incendie et d'explosion). Les navires à membranes constituent aujourd'hui plus de 90% de la capacité de la flotte mondiale pour le transport du GNL et presque 100% en termes de navires en construction.

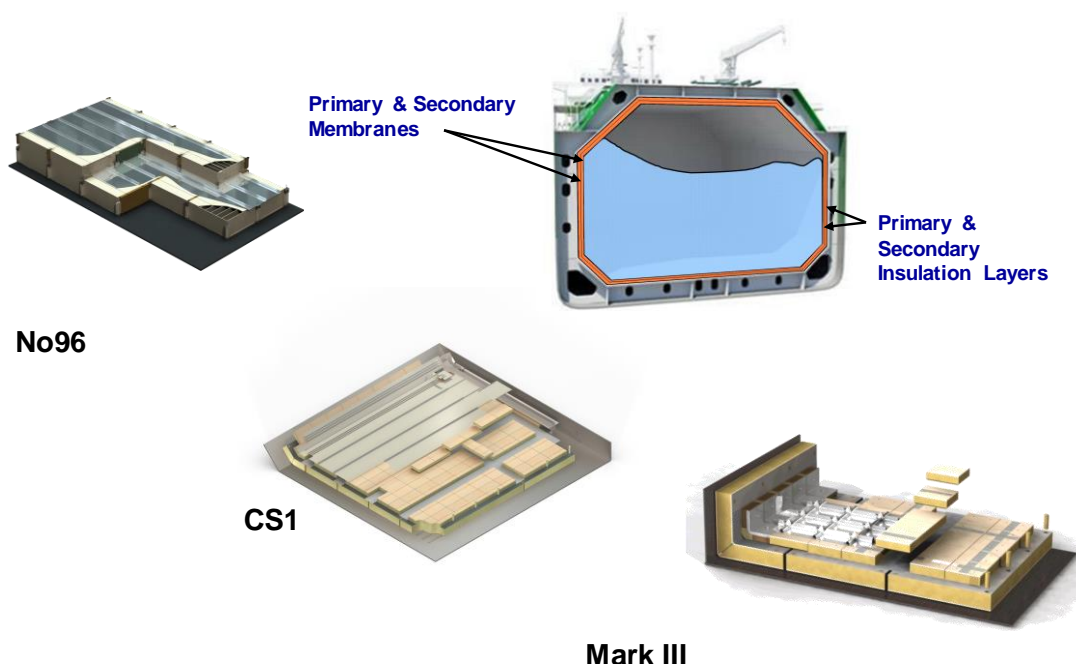


Figure 18 – Les différentes technologies membranes développées par GTT

## II.3. Analyse bibliographique

Comme vu précédemment, une cargaison de GNL, durant son transport, perd de la matière par évaporation. Cette évaporation est due en partie aux infiltrations de chaleur à travers l'isolation. Une autre partie de l'évaporation est générée par l'effet du ballonnement du liquide dans la cuve en réponse aux états de mer.

Les entrées de chaleur en partie à l'origine du phénomène d'évaporation, sont également à l'origine de l'augmentation de la température du GNL et du GN. Cette augmentation de la température du GNL a un impact sur l'évolution de l'état thermique et thermodynamique du GNL. Le GNL étant un mélange de liquide multi espèces, lors de son évaporation, les espèces les plus volatils s'évaporent en premier en l'occurrence l'azote. Cette évaporation préférentielle va provoquer dans le temps, une augmentation des espèces les plus lourds dans la phase liquide et une diminution des espèces les plus légères. Ce phénomène est appelé vieillissement du GNL.

L'analyse bibliographique des travaux réalisés jusqu'à ce jour montre que le comportement du GNL est un phénomène physique dont l'étude n'a pas fait l'objet de beaucoup de publications de la part de la communauté scientifique.

Les premières recherches ont porté sur le BOR Design dans les années 1960 par Churchill [19] et Neill et al. [20]. Ces derniers se sont concentrés sur l'impact de l'isolation et du refroidissement radiatif de la section de la paroi de la cuve exposée à la vapeur sur le BOR, en supposant un état stationnaire et sans tenir compte de la variation de la composition du GNL.

En effet le BOR est une quantification théorique de la performance thermique de l'isolation en phase design. Ce concept permet de mesurer la résistance thermique de l'isolation à face aux entrées de chaleur provoquant en partie l'évaporation du GNL.

Le calcul du BOR est fait en prenant en compte un certain nombre d'hypothèses à savoir :

- Le bateau est statique (pas de mouvement du navire)
- Les températures du liquide et du gaz sont constantes
- La composition du GNL ne varie pas au cours du temps
- Les températures de la mer et de l'atmosphère sont constantes

Le résultat est un calcul thermique au sein des différents compartiments ballasts du méthanier et donnant la puissance thermique totale qui rentre dans la cuve.

Churchill [19], dans ses travaux a proposé des solutions analytiques pour le calcul de BOR pour un petit réservoir prototype de GNL. Il a par la même occasion mis en œuvre une méthode pour calculer les températures des parois et les entrées de chaleur dans la phase gaz. Il est parvenu à démontrer par la correspondance entre la mesure sur le réservoir prototype et les résultats de calculs fournis par sa méthode, que cette dernière était juste.

Après les travaux de Churchill, Neill et al. [20] ont cherché à développer une autre méthode pour calculer la quantité de chaleur qui pénètre dans la phase gaz et les températures des

parois de l'espace vapeur. Les auteurs ont pu présenter une technique de calcul pour estimer le taux d'évaporation et les températures des parois, en utilisant les paramètres de conception des cuves et des calculs de transferts de chaleur.

Les essais pour la validation de la méthode n'ont cependant pas été concluants. Ainsi, la fiabilité de la méthode pour des prédictions précises des taux de BOG et des températures des parois des réservoirs était incertaine. L'applicabilité de la méthode pour étendre le calcul à d'autres configurations de réservoirs que celle (prototype) utilisée dans la recherche rapportée par les auteurs était une autre inconnue.

En 1974, Shah et Aarts [21] ont proposé un premier modèle mathématique pour décrire le comportement du GNL, basé sur une analyse similaire à celle de Neill et al. [20], mais incluant un modèle thermodynamique simple utilisant des propriétés thermodynamiques déduites expérimentalement.

Le modèle a été développé pour le GNL stocké dans des réservoirs terrestres et appliqué au GNL transporté par méthaniers. L'hypothèse faite pour la modélisation suppose un BOR constant de 0,05% pour le GNL stocké dans les réservoirs terrestres et de 0,25% pour le GNL transporté par méthanier (en considérant un navire avec une capacité de 125 000 m<sup>3</sup>). Cette valeur du BOR pour les méthaniers est deux fois supérieure aux valeurs du BOR qu'on a sur les méthaniers actuels [22]. Comme indiqué précédemment, le BOR a été estimé en calculant le flux de chaleur traversant les parois de l'isolation de la cuve, supposé constant pendant le processus d'évaporation. Pour le GNL transporté, Shah et Aarts [21] ont pu prédire l'évolution du volume et de la température, ainsi que la valeur calorifique du GNL transporté qui a subi des évolutions au cours du temps, avec des variations de 1% ou moins.

Aucune référence, cependant, n'a été donnée pour les variations de la composition du GNL dans les réservoirs terrestres. Bien que le modèle de Shah et Aarts [21] n'ait pas été en mesure de prédire la composition du GNL au cours du temps, il est reconnu que c'était un très bon outil, dans les années 1970, pour prédire le volume et la qualité du GNL reçu de l'usine de liquéfaction GNL au terminal de regazéification.

Il est important de souligner que les preuves empiriques (basées sur les données opérationnelles) montrent que le taux d'évaporation (BOR) du GNL stocké dans les réservoirs terrestres est inférieur à 0,05% du volume par jour (en considérant le réservoir entièrement chargé) et 0,15% du volume par jour pour les méthaniers. Ces deux valeurs du BOR sont beaucoup utilisées par l'industrie du GNL pour des estimations brutes et rapides.

Dans le cas des réservoirs de stockage terrestres, cette simplification conduit à une mauvaise prédiction de la composition de GNL résultante, car le débit de BOG est une fonction de la quantité de liquide contenue dans la cuve.

En 1999, Kountz [23], à l'Institut de technologie du gaz (IGT), a mené un programme d'essais expérimentaux pour mesurer le comportement du GNL dans les réservoirs de stockage de véhicules.

Le programme d'essai visait les véhicules utilisant le GNL comme carburant. Le dispositif expérimental a permis de mesurer l'évolution de la composition, de la masse et de la

température moyenne du GNL stocké dans un récipient pressurisé et soumis à des entrées de chaleur constant et contrôlé, de six compositions différentes de GNL.

Kountz [23] a expérimenté des mélanges de GNL avec des teneurs en azote relativement élevées, jusqu'à 6,2% sur une base molaire. Dans le cadre du projet, Kountz [23] a développé un modèle physique non divulgué qui a démontré une corrélation raisonnable avec les données mesurées. La figure (19) [23] montre les valeurs prédites et mesurées de la composition du GNL au cours de l'une des expériences, en utilisant un mélange de GNL initialement à 4,4% mol d'azote (la composition réelle est 87,8% mol de méthane, 6,8% mol d'éthane, 1,0 % mol de propane et 4,4% d'azote moléculaire).

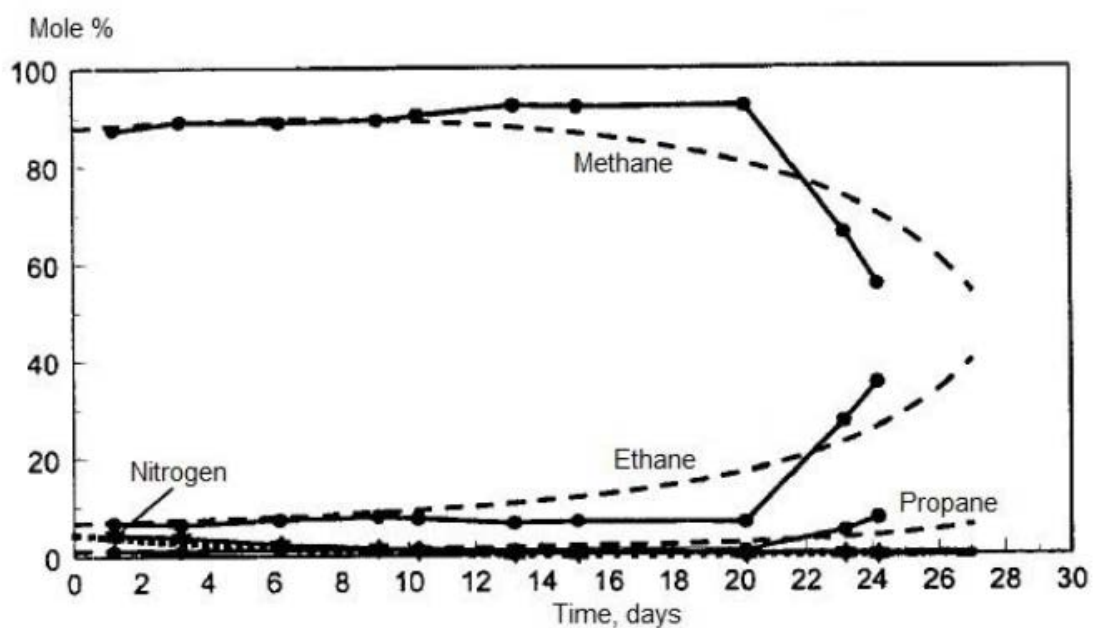


Figure 19 – Simulation et observation de l'évolution de la composition du GNL donnée par le modèle de vieillissement de Kountz.

La figure (19) [23] montre que le modèle de Kountz [23] reproduit de manière appropriée le comportement compositionnel du GNL à l'intérieur du réservoir.

Aspelund et al. [24] ont également développé un modèle physique décrivant le comportement du GNL, pour des applications GNL à petite échelle. Aspelund et ses collaborateurs [24] ont développé leur modèle en reproduisant des résultats d'essais concernant le comportement de deux mélanges de GNL utilisés par Kountz [23]. Aspelund et al. [24] ont rapporté un bon accord entre le modèle et les données expérimentales obtenues par Kountz [21].

Le vieillissement du GNL a été principalement étudié dans le transport de GNL, afin de prédire la composition et les propriétés du GNL au terminal de réception. Récemment des travaux de Dimopoulos et Frangopolous [25], Hasan et. Al. [26] et Miana et. Al. [27] fournissent des études indépendantes sur les phénomènes de vieillissement du GNL.

Dimopoulos et Frangopolous [25] ont développé en 2008 un modèle en considérant le GNL comme mélange idéal et les apports de chaleur à la cargaison constant, pour étudier le phénomène de l'évaporation (BOG) et la variation compositionnelle lors d'un voyage en mer. En particulier, le modèle a été utilisé pour exprimer le BOG naturel et forcé au cours d'un voyage typique de 25 jours et l'effet de l'évaporation sur la composition et des entrées de chaleur sur la montée en température de la cargaison.

Dimopoulos et Frangopolous [25] ont conclu que la gestion du BOG lors de l'exploitation du méthanier et l'évaluation de ses propriétés thermodynamiques sont des éléments clés de l'évaluation technique et économique du système énergétique des navires méthaniers.

Hasan et al. [26] ont mené en 2009 une étude sur la production de gaz d'évaporation pour le transport de GNL visant à minimiser les pertes de cargaison dans le transport du GNL. Hasan et al. [26] ont construit un modèle permettant de simuler un processus en utilisant Aspen HYSYS, et l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) pour la thermodynamique, afin de modéliser le trajet d'un méthanier depuis un terminal d'exportation vers un terminal d'importation. Le modèle suppose que le GNL est en équilibre thermodynamique pendant le voyage, et considère un apport de chaleur variable dans le GNL dû à l'augmentation de la température du GNL et à l'évaporation préférentielle des composants plus légers. Ils ont estimé la génération BOG du méthanier pour diverses conditions et différents scénarios de voyages.

Hasan et al. [26] ont trouvé que la teneur en azote dans le GNL peut être ajustée pour minimiser les pertes de BOG, puisque le BOG diminue (non linéairement) à mesure que la teneur en azote du GNL augmente. Dans le cadre de leur étude, les comportements de deux mélanges de GNL en termes de génération de BOG, l'un riche et l'autre pauvre en azote, ont été comparés. La figure (20) montre l'évolution de la production de BOG par rapport au contenu en azote du GNL [26], où la production de BOG est exprimée en CBOG, qui est le pourcentage en poids de BOG généré par la charge de cargaison initiale.

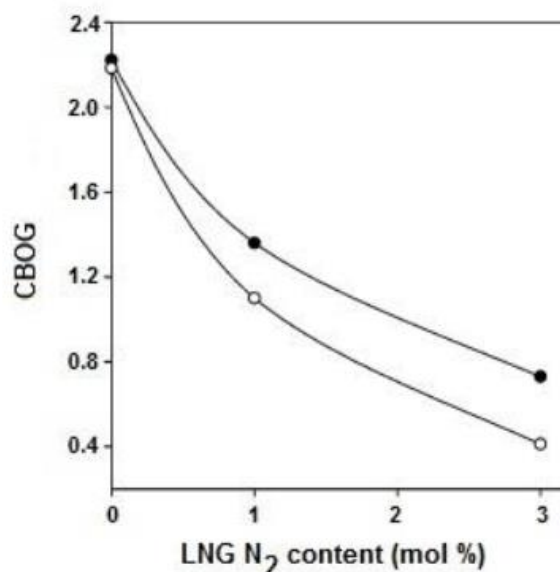


Figure 20 – Comparaison entre CBOG et la concentration en azote d'après l'étude de Hassan [26]

La figure (20) montre que la production de BOG diminue plus fortement avec la teneur en azote pour le GNL riche que pour le GNL pauvre. Notez que bien que plus d'azote dans le GNL semble être bon pour réduire la production de BOG, il diminue la valeur énergétique du GNL [26].

Cependant, il devrait être possible d'optimiser la teneur en azote dans la cargaison de GNL pour produire moins de BOG pendant les voyages chargés et ballast.

Il n'est pas possible de porter un jugement sur l'approche adoptée par Hasan et al. [26] dans leur étude, car le document ne fournit pas suffisamment d'informations sur la façon dont la génération BOG est mathématiquement calculée.

Miana et al. [27] en 2010 ont développé deux modèles, un modèle physique et un modèle statistique, dans le but de prédire l'évolution de la composition et des propriétés du GNL transporté au cours du temps.

Le développement du modèle physique est basé sur un bilan matière, contraint par l'hypothèse d'une évaporation constante (BOR) pendant le voyage.

Le second modèle est basé sur des réseaux de neurones, pour tenir compte des non-linéarités dérivées des caractéristiques spécifiques de chaque navire, de la qualité du GNL et pour assurer le lien entre les ports d'origine et de destination. La composition molaire, la température et le volume au terminal de réception sont ensuite calculés sur la base de données historiques. Si aucune donnée historique n'est disponible pour former le réseau de neurone, on revient au modèle physique présenté par les auteurs [27].

En ce qui concerne le modèle physique Miana et al. [27] supposent que le mélange de GNL est en équilibre thermodynamique pendant tout le voyage. La prédiction du comportement et du vieillissement du GNL est réalisée en deux blocs de calcul séquentiels au moyen d'une méthode itérative. Dans le premier bloc, l'équilibre thermodynamique est résolu ; par la suite, le second bloc calcule le nombre de moles de GNL évaporées en résolvant le bilan matière dans le réservoir de GNL en tenant compte du BOR, qui est une donnée d'entrée. Les moles de vapeur quittant le réservoir de stockage sont calculées en considérant que le volume total du réservoir est entièrement occupé par le liquide et la vapeur. Le modèle est exécuté pour un intervalle de temps fini jusqu'à ce que la durée du voyage soit atteinte.

L'équilibre thermodynamique est résolu par l'équation de Rachford-Rice [28] :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \left(\frac{M_v}{M_f}\right) (K_i - 1)} \quad (II.0-1)$$

où  $x_i$  est la fraction molaire de composant dans le GNL,  $z_i$  est la fraction molaire globale du système (liquide et vapeur),  $M_v$  est le nombre de moles de vapeur,  $M_f$  est le nombre total de moles dans le système (liquide et vapeur), et  $K_i$  est la constante d'équilibre. L'indice  $i$  désigne chaque composant dans le mélange.

Le bilan matière pour calculer la quantité de vapeur quittant le réservoir, dans un délai compris entre  $t = t_0$  et  $t = t_1$ , s'écrit comme suit :

$$B_{t_1} = M_{v,t_0} - \rho_{v,t_1} V + \frac{\rho_{v,t_1}}{\rho_{L,t_1}} M_{L,t_0} + \left(1 - \frac{\rho_{v,t_1}}{\rho_{L,t_1}}\right) \frac{BOR}{48} M_{L,ori} \quad (II.0-2)$$

où en plus des quantités définies ci-dessus,  $B$  est le gaz d'évaporation quittant le système de réservoir,  $M_L$  est le nombre de moles dans le liquide,  $V$  est le volume du réservoir et  $\rho_L$  et  $\rho_V$  sont la densité de liquide et de vapeur, respectivement. Les indices  $ori$  et  $t_0$  se réfèrent respectivement aux quantités initiales et à l'instant initial. Le BOR est le taux d'évaporation en fraction volumique défini comme le rapport volumétrique du GNL évaporé en une journée au volume initial de GNL.

Miana et al. [27] ont testé les deux modèles en utilisant des bases de données sélectionnées à partir des mesures historiques de la cargaison reçues dans un terminal de regazéification. Miana et al. [27] ont réalisé une étude de précision sur les variables suivantes : fraction molaire de méthane, pouvoir calorifique supérieur du GNL (HHV), indice de Wobbe LNG (WI) et densité de GNL. Les figures (21) et (22) montrent respectivement les graphiques d'écart pour les modèles physiques et neuronaux, pour différentes cargaisons, pour chacune des variables sélectionnées lors l'étude. Les deux graphiques incluent également la limite d'écart acceptable utilisée dans leur document pour chaque variable évaluée.

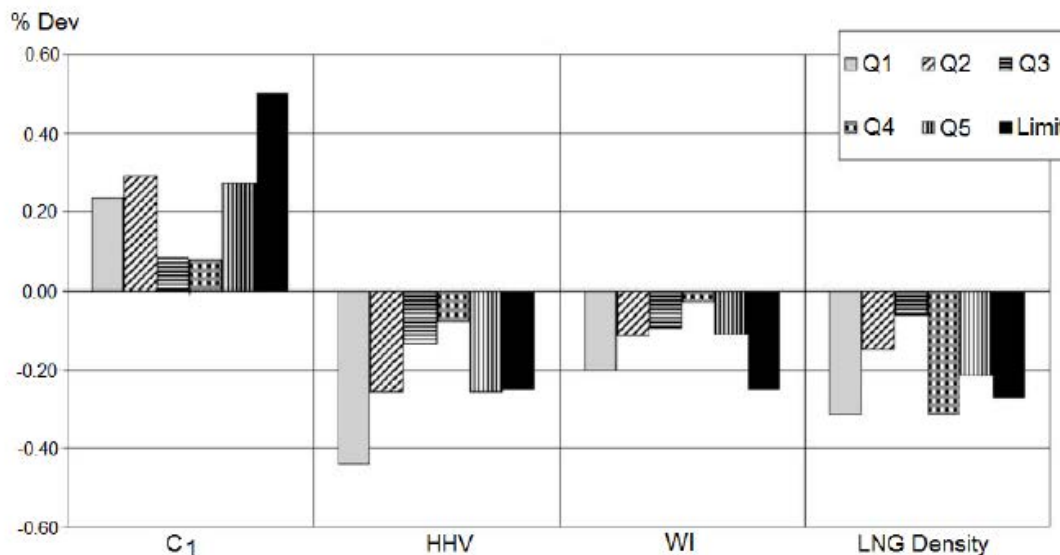


Figure 21 – Déviation du modèle physique



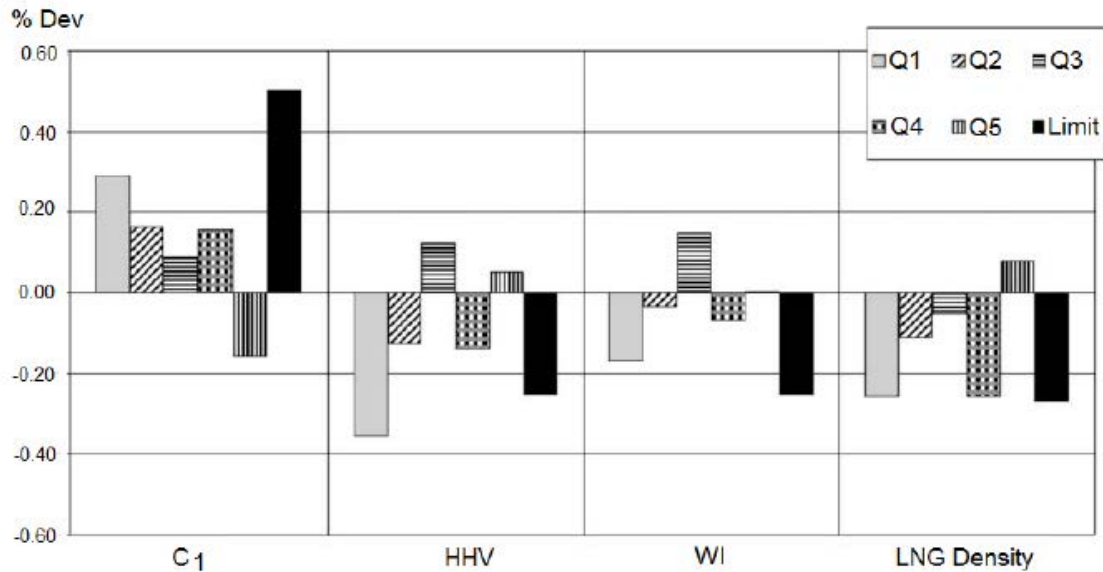


Figure 22 – Déviation du modèle statistique.

Miana et al. [27] ont calculé le pourcentage d'écart, % Dev, en utilisant l'équation suivante :

$$\%Dev = \frac{x_{msd} - x_{mod}}{x_{msd}} \times 100 \quad (II.0-3)$$

Où  $x_{msd}$  est la variable mesurée et  $x_{mod}$  est la valeur prédite par le modèle.

D'après les figures (21) et (22), on peut observer que les deux modèles produisent dans la plupart des cas des prédictions précises pour chaque variable évaluée.

Cependant, le modèle basé sur les réseaux de neurones donne systématiquement de meilleurs résultats que le modèle physique global, sur la plupart des cas.

L'hypothèse de l'évaporation constante pour la prédiction du GNL en transport, prise par Miana et al. [27] dans leur modèle physique est simple ; Elle ne tient pas compte par exemple des variations dues aux variations de pression dans la phase gaz et de la thermodynamique réelle au sein de la cuve.

La génération de BOR dépend du stock liquide. À cet égard, il est important de souligner que le volume de liquide dans un méthanier reste presque constant pendant le voyage ; par conséquent, l'hypothèse de BOR constant pour prédire le vieillissement prise par Miana et al. [27] est valide (mais pas rigoureuse) tant qu'elle est appliquée à l'estimation de la composition du GNL durant le transport.

Pour le GNL stocké dans des réservoirs terrestres, l'hypothèse d'un BOR constant n'est pas applicable, car le volume de liquide change dans le temps, en particulier dans les opérations de stockage de GNL à long terme. Le BOR change également avec la composition, comme discuté plus tôt dans la revue de Hasan et al. [26] qui travaillent avec des mélanges de GNL enrichis en azote. A cet égard, l'intégration de la chaleur pour prendre en compte les variations

de températures dans le modèle, considéré dans cette recherche pour simuler le comportement fidèle du GNL est une approche plus rigoureuse à suivre, car elle prend en compte les variations de BOR en raison des changements dans le stock liquide, et en raison des variations dans la composition du GNL. De plus, la modélisation du transfert de chaleur dans le cadre du calcul de vieillissement tient compte de l'apport de chaleur variable dans le GNL, en raison de l'augmentation de la température du GNL due à l'évaporation préférentielle des composants plus légers.

Adom et al. [29] et Pellegrini et al. [30] ont récemment mené des recherches sur l'évaporation des réservoirs de stockage de GNL. Adom et al. [29] en 2010 ont développé un modèle décrivant le comportement du GNL stocké dans des réservoirs de stockage hors sol.

Ils ont analysé l'impact de la fuite de chaleur à travers l'isolation sur la production de BOG pour différentes tailles de réservoirs et différents mélanges de GNL.

Ni l'évolution de la composition du GNL ni celle du BOG n'ont été analysées. Le modèle a été développé en supposant que le système était dans un état quasi statique et que la température et la densité du GNL étaient constantes durant le processus d'évaporation.

Bien qu'Adom et ses collaborateurs [29] aient pu évaluer la dépendance du BOG pour différentes tailles de cuves et mélanges de GNL, les capacités de prédiction du modèle sont limitées car la température et la densité du GNL évoluent avec le temps.

D'un intérêt particulier pour la recherche actuelle est le travail de Pellegrini et al. [30] qui en 2014 ont développé un modèle sur le comportement du GNL stocké dans des réservoirs hors-sols basé sur le bilan massique et énergétique, mais sans hypothèse de BOR constant. Le modèle considère que le GNL stocké est à l'équilibre thermodynamique, que le mélange est idéal pour l'enthalpie de la vapeur et du liquide, et utilise l'équation d'état SRK (EOS) pour les équilibres de phase et le calcul de densité, avec correction de Pénélox pour la densité liquide. Comme pour Shah et Aarts [21], le BOG est estimé en connaissant le flux de chaleur entrant dans le réservoir, supposé constant pendant le processus de vieillissement. Le modèle a été validé en utilisant les données de Kountz [23] et les données citées par Miana et al. [27].

L'équation proposée par Pellegrini et al. [30] pour modéliser l'évaporation et le vieillissement du GNL stocké est écrite comme suit :

$$\dot{B} = \frac{\dot{Q}_{in}}{\frac{(\sum x_i C_{p,i}^l) [\sum x_i (x_i \left(\frac{\partial K_i}{\partial x_i}\right) + K_i) (K_i - 1)] + \frac{dP}{dt} \sum (x_i \frac{\partial K_i}{\partial P})}{\sum (x_i \frac{\partial K_i}{\partial T})} + \sum (K_i x_i \Delta H_{vap})} \quad (II.4)$$

L'équation (II.5) établit une corrélation entre le nombre de moles évaporées et la puissance thermique introduite dans le réservoir de stockage, à un pas de temps donné.

Le dénominateur de l'équation comprend deux termes. Le premier terme représente la contribution de la chaleur sensible due au vieillissement, qui est très faible par rapport au second terme qui représente la contribution de la chaleur latente.

Pellegrini et al. [30], utilisant un des jeux de données expérimentaux de Kountz [23], utilisent leur modèle pour comparer la prévision du taux de génération de BOG en considérant une puissance thermique constante dans le réservoir de stockage de GNL à celui supposant un BOR constant tout au long du stockage.

Le tableau 2.1 et la figure (23) montrent respectivement les données d'entrée expérimentales et les résultats [30] de la comparaison de prédiction de génération de BOG réalisée par Pellegrini et al. [30].

Pression d'opération de la cuve	770 kPa (7,7 bar)
Flux de chaleur $\dot{Q}$	14,64 W
Niveau de remplissage initial	81,42 %
Durée de la mesure	21 jours
Boil-Off Rate (BOR)	4 % de perte de vol/jour
Composition (Fraction molaire)	
Méthane	0,919
Ethane	0,068
Propane	0,013

Tableau 1 – Données utilisées pour la prédiction du BOG de Pellegrini [30]

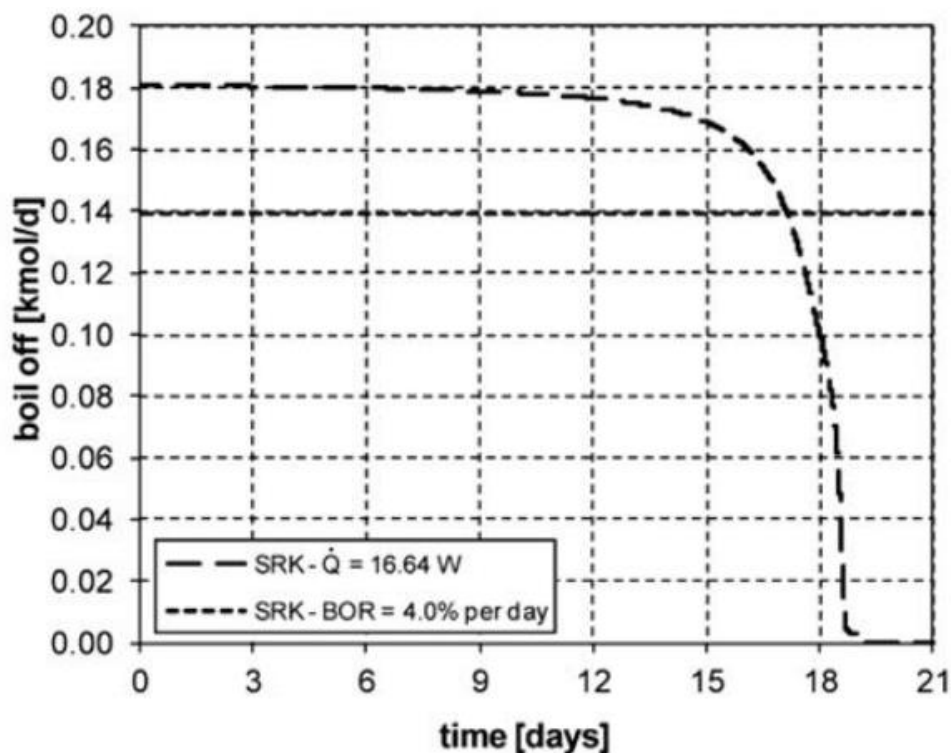


Figure 23 – Résultats des études de Pellegrini [30]

D'après la Figure (23), on peut observer que le BOR peut être supposé constant au cours de la première moitié de la période de stockage en tenant compte de l'apport des flux de chaleur constant dans le GNL ; après 11 jours, l'évolution du taux de génération de vapeur du système

est non linéaire. De plus, l'hypothèse d'un BOR constant sous-estime le taux de production de BOG de 22% dans la première moitié de la période de stockage.

À cet égard, étant donné que l'ébullition estimée est plus élevée à ce stade initial, la composition prévue du GNL est plus lourde et la température d'équilibre correspondante est plus élevée.

Le modèle Pellegrini et al. [30] est limité quant à son applicabilité à des conditions où la température ambiante et la température d'ébullition du GNL ne montrent pas de grandes variations temporelles. Lorsqu'elle est appliquée à des cas réels, l'approche du taux de chaleur constant peut être acceptable pour modéliser le comportement à court terme, mais elle est limitée dans la prévision du stockage du GNL à long terme. Comme discuté précédemment, la chaleur entrant dans le réservoir varie dans le temps en raison de la variation de la différence de température entre l'environnement et le stockage

Les cuves de stockage cryogéniques, du fait du fort gradient thermique entre l'intérieur et l'extérieur de la cuve et entre le ciel gazeux et le GNL, sont le siège d'importants phénomènes de convection naturelle thermique.

En effet la convection naturelle est un mode de transport d'énergie par action combinée de la conduction, de l'accumulation de l'énergie et du mouvement du milieu. La convection est le mécanisme le plus important de transfert d'énergie entre une surface solide et un liquide ou un gaz. Le transfert d'énergie par convection d'une surface dont la température est supérieure à celle du fluide qui l'entoure s'effectue en plusieurs étapes.

D'abord la chaleur s'écoule par conduction de la surface aux particules fluide adjacentes ; l'énergie ainsi transmise sert à augmenter la température et l'énergie interne de ces particules. Ensuite ces dernières vont se mélanger avec d'autres particules situées dans une région à basse température et transférer une partie de leur énergie, celle-ci est à présent emmagasinée dans les particules fluides et elle est transportée sous l'effet de leur mouvement (Kreith [40]).

On distingue deux types de transferts par convection :

- La convection forcée qui n'intervient que lorsque l'écoulement est causé par une action externe au système.
- La convection naturelle ou libre qui est provoqué par un gradient de densité et par conséquent aux forces de flottabilité.

En convection naturelle, les mouvements du fluide sont provoqués par des gradients de densité dus au fait que la température ne soit pas uniforme. Les couches chaudes, donc de densité plus faible, sont soumises à des forces dirigées vers le haut (opposées au sens de la force de gravité) suivant un mécanisme analogue à celui de la poussée d'Archimède. Dans les régions à température élevée, le fluide prend donc un mouvement ascendant. Le phénomène inverse de courants descendants se produit pour les parties du fluide dont la température est inférieure à celle du fluide chaud. Les courants de convection naturelle sont alors dus à des différences de poids spécifique et par conséquent le phénomène se produit en raison de l'existence du champ de pesanteur terrestre (Body [39]).

Pour formaliser la convection naturelle, il faut décrire le couplage des champs de température, de pression et de vitesse à partir des équations de conservation de quantité de mouvement, de la masse et d'énergie.

En 1903, à l'époque même où Rayleigh s'intéresse à la convection, Boussinesq propose une simplification de ces équations de manière à ne conserver que les termes nécessaires et suffisants à la convection thermique.

Les hypothèses de Boussinesq [38], consistent à supposer que les différentes propriétés thermodynamiques et de transport du fluide sont indépendantes de la température et de la pression. Elles supposent aussi que le fluide est incompressible mais il conserve bien entendu le terme de poussée d'Archimède qui est considéré comme le moteur de la convection et directement lié à la dilatation ou à la contraction thermique (Roche [41]).

L'hypothèse de Boussinesq sera utilisée dans le cadre de cette thèse pour évaluer les transferts de chaleur au sein de la cuve.

La plupart des études thermiques existantes dans la littérature sur le stockage des liquides dans des réservoirs concernent principalement l'eau, de par son abondance et sa facilité d'utilisation.

Plusieurs travaux ont été publiés dans ce domaine comme celui d'Oliveski et al. [42]. Ces études portent sur le stockage de l'eau dans un réservoir vertical durant un processus de refroidissement.

Dans la première étape de leur investigation, ces auteurs ont comparé la distribution verticale de la température obtenue expérimentalement et numériquement. Ensuite, ils ont étudié l'influence du volume du réservoir, de son rapport d'allongement et de l'épaisseur de l'isolation sur le transfert de chaleur.

Barzegar et Dehgan [43], ont étudié numériquement le transfert de chaleur entre le liquide de l'échangeur et le liquide interne au réservoir. Ils ont utilisé la méthode des volumes finis et l'algorithme SIMPLER pour le couplage entre les équations de mouvement et celle de l'énergie. Le modèle  $k - \omega$  à faible nombre de Reynolds a été adopté. Cette étude porte également sur le comportement thermique instationnaire dans le réservoir de stockage et le processus de formation de la stratification.

Lorsqu'un réservoir est rempli de deux types de GNL dont l'un est préalablement stocké dans le réservoir et l'autre est récemment chargé, leurs masses volumiques sont différentes à cause de l'évaporation. Une stratification au niveau du liquide peut se produire. Après un chauffage latéral, les couches du liquide ainsi formées sont balancées dans le réservoir suivi d'une libération soudaine de grandes quantités de gaz d'évaporation (Boil Off Gas – BOG).

Ce phénomène appelé Rollover s'accompagne d'une augmentation rapide et non maîtrisée de la pression qui peut parfois endommager le réservoir. Les chercheurs ont commencé à s'intéresser à ce phénomène à la suite de l'incident à la Spezia en 1971 en Italie, par le biais d'expériences et de simulations numériques.

Pham et al. [44], ont étudié le phénomène de double diffusion dans le GNL initialement stratifié dans une cavité carrée chauffée latéralement et par la base. Les équations de fonction de courant, de vorticité, et de turbulence  $k - \epsilon$  à faible nombre de Reynolds ont été résolues par la méthode des différences finies. Les résultats sous forme de champs de température et de concentration ont été obtenus pour un nombre de Grashof thermique  $Gr_{th} \leq 10^{14}$  et un nombre de Grashof massique  $Gr_{th} \leq 10^{15}$ .

Bate et Morrison [45], ont modélisé la stratification du liquide GNL depuis sa formation jusqu'à sa rupture dans le réservoir de stockage. L'expérience a montré que cette évolution est composée de deux phases : une phase stable, où l'interface séparant les deux couches de GNL est stationnaire et une deuxième phase instable caractérisée par une migration d'interface résultant de phénomène de Rollover. Des modèles mathématiques ont été développés pour les deux phases. Pour la première phase une solution paramétrique a été développée, alors qu'une solution numérique a été développée pour la seconde.

Koyama [34], a étudié numériquement les différentes procédures de remplissage d'un réservoir contenant du GNL à différentes densités. Son but a été principalement orienté vers l'amélioration de la sécurité et la réduction des coûts. Il a obtenu des résultats numériques qui concordent bien avec ceux mesurés. Dans le cas d'un petit réservoir, l'étude montre que la différence initiale de densité et le taux de remplissage affectent la densité finale qui dépend directement du mode de stratification.

Les réservoirs de stockage sont de plus en plus isolés thermiquement en fonction du liquide stocké. Le liquide cryogénique nécessite une isolation très poussée comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le GNL. Cette isolation n'est jamais parfaite, les infiltrations thermiques provoquent des évaporations au niveau de la surface libre des liquides se trouvant à l'intérieur du réservoir. Les vapeurs de saturation sont maintenues à pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Afin d'assurer ce contrôle de pression, une vanne de sûreté est placée sur le toit de la cuve. Une augmentation de pression au-dessus de la pression de design implique un dégagement d'une quantité significative de gaz dangereux pour l'environnement. Dans le but de minimiser ces pertes de vapeur de GNL provoquant automatiquement des pertes en quantité du liquide, les chercheurs ont mené plusieurs tests sur le chauffage latéral des parois comme le travail d'Aszodi et al. [47].

Ces auteurs ont mesuré les températures ainsi que les fractions du vide dans le liquide ce qui rend leurs résultats expérimentaux très intéressants.

Plusieurs travaux ont fait leur apparition ces dernières années. Jazayeri et Hasanzadeh Khoei [48] ont étudié la croissance de la circulation naturelle et la stratification thermique dans les réservoirs de stockage de l'oxygène et de l'azote due aux transferts de chaleur provenant de l'environnement par un modèle mathématique. Le modèle 2D est considéré pour le calcul de convection naturelle dans le domaine liquide en plus de l'utilisation d'un modèle thermodynamique pour estimer le taux de vapeur, un bilan d'énergie est appliqué à l'interface liquide-vapeur.

Khurana et al. [49], ont fait une étude de la convection naturelle dans un réservoir de stockage d'hydrogène. La turbulence est étudiée entre un nombre de Rayleigh compris entre

$Ra = 10^{12}$  et  $Ra = 10^{16}$ . Le paramètre de stratification a été montré dans deux types de configuration de la paroi interne lisse et celle présentant des nervures. Ils ont montré que la paroi nervurée offre une réduction de la stratification et une diminution de l'évaporation et que le processus de stratification se développe plus lentement dans le réservoir à paroi interne nervurée que celui présentant une paroi interne lisse.

Pour le stockage du GNL, on distingue d'une part le travail de Chen et al. [50], qui ont développé un modèle thermodynamique de transfert de chaleur pour analyser les différents mécanismes de la chaleur ajoutée au GNL. Les propriétés et la composition du GNL ont été simulées. Les auteurs proposent d'utiliser des générateurs électriques ou des condenseurs afin de diminuer la pression dans le réservoir et d'éliminer les pertes par évaporation de cet hydrocarbure.

D'autre part, le travail de Kim et al. [51], repose sur un modèle dynamique hybride composé d'états dynamiques continus pour estimer le taux d'évaporation. Ces chercheurs se basent sur la compréhension du transfert d'énergie et de masse entre des couches stratifiées de GNL dans le réservoir de stockage en utilisant des états dynamiques discrets pour décrire la procédure opérationnelle du taux d'évaporation qu'il faut prévoir pour les compresseurs.

## II.4. Conclusions

L'analyse de la littérature sur le comportement du GNL dans les cuves de stockage cryogénique montre que la plupart des modèles développés jusque-là donnent des prédictions en supposant un taux d'évaporation constant. Etant donné que le taux d'évaporation réel dépend de beaucoup plus de paramètres physiques car le GNL étant un mélange multi-espèces, cette hypothèse est très forte et ne pourrait être appliquée que pour des prédictions à très court terme (entre deux pas de temps de calcul par exemple).

L'hypothèse n'est cependant plus valable lorsqu'il faut prédire sur le long terme car l'évaporation du GNL évolue avec les propriétés thermo physiques de ce dernier qui varient au cours du temps

L'analyse montre également qu'une optimisation de l'exploitation des terminaux de regazéification ainsi que l'amélioration de la gestion du stockage du GNL pourraient être des applications concrètes d'un modèle physique et mathématique du comportement du GNL bien posé avec des hypothèses réalistes permettant de mieux appréhender l'évaporation du GNL dans le temps. Ce type de modèle permettrait également de fournir un outil d'optimisation et d'aide à la décision pour minimiser les pertes par évaporation durant le transport maritime du GNL.

Il est également constaté que dans la plupart des études, l'hypothèse d'équilibre thermodynamique entre la phase liquide et la phase gaz est considérée. Cette hypothèse est bien entendu très simple car en réalité, la phase liquide et la vapeur sont rarement en équilibre thermodynamique dans les cuves de stockage cryogénique.

Ainsi les seules approches rigoureuses sont celles posées par Haque et al. [37], Overa et al. [33] et Mahgerefteh et Wong [31], qui ont observés durant leurs travaux que les phases

liquide et vapeur ne sont jamais à l'équilibre thermodynamique et confirment le fait que c'est la meilleure approche à adopter pour modéliser l'évaporation.

La conclusion précédente peut être étendue à la simulation du vieillissement du GNL stocké. La modélisation précise du vieillissement du GNL exige alors la définition d'un modèle thermodynamique précis pour le mélange de GNL tout au long du processus de stockage et de transport.

Il est aussi important de bien maîtriser l'aspect thermique dans la modélisation car la construction d'un modèle performant repose sur un bon couplage entre la thermique et la thermodynamique qui sont étroitement liés.

Dans ce projet de recherche, une approche plus précise est prévue pour prédire l'évaporation et la variation de composition du GNL stocké dans des cuves cryogéniques transportées par voie maritime, soumis aux effets de l'environnement (chaleur) et des états de mer.

Le modèle intégrera l'effet combiné des phénomènes thermodynamiques et de transport se produisant à l'intérieur du réservoir, tels que la thermodynamique complexe caractérisé par un état hors équilibre vapeur-liquide, le transfert de chaleur et le ballonnement.

Le modèle s'appuiera sur les travaux précédemment publiés, mais intègre un certain nombre d'améliorations en supprimant un certain nombre d'hypothèses qui existent dans les modèles rapportés [21,23-27,29-30], pour être dans une configuration opérationnelle plus réaliste pour le transport du GNL.



## Chapitre III

### Formulation mathématique

---

#### III.1. Introduction

Le processus d'évaporation dans les cuves de stockage du GNL est lié d'une part aux entrées de chaleur dans la cargaison, en particulier les transferts thermiques. Ces entrées de chaleur varient au cours du temps sous l'effet de divers facteurs tels que : la température atmosphérique, la température dans la cuve, le niveau de liquide, et l'agitation de la mer.

Dans cette thèse, nous cherchons à modéliser l'évolution thermique et thermodynamique au sein de la cuve afin de prédire le comportement du système et de son environnement au cours du temps. L'objectif est d'évaluer précisément le taux d'évaporation, l'évolution de la composition au cours du temps, l'évolution de la pression et de la température dans les conditions réelles de transport et d'opérations. Cette modélisation sera faite au travers des bilans de matière et d'énergie dans chaque milieu (liquide et gaz) sous certaines hypothèses.

Pour ce faire, un modèle (0D) dynamique permettant d'évaluer les transferts thermiques et les propriétés thermodynamiques dans les réservoirs de transport de GNL a été développé. Le modèle sera utilisé pour étudier la variation de la quantité, de la composition et des propriétés thermodynamiques du GNL et du BOG au cours d'un voyage typique d'un méthanier.

Dans ce chapitre, vont être décrites les équations physiques de base utilisées pour le développement de ce modèle.

Ces équations de modélisation ont été établies sur la base de phénomènes physiques pris en considération pour construire le modèle.

Parmi ces phénomènes physiques on a :

- Thermique
  - Convection dans l'air
  - Conduction à travers la coque externe
  - Convection dans les ballasts
  - Conduction à travers l'isolation
  - Convection dans les phases liquide et gaz
  - Transfert d'énergie à l'interface liquide-gaz
- Thermodynamique
  - Evolution de la pression de saturation du liquide
  - Transfert de masse à l'interface liquide-gaz (BOG)
- Sloshing
  - Condensation

○ Flashing

Le système est subdivisé en 2 parties ; un système liquide et un système gaz séparé par une interface à la surface libre.

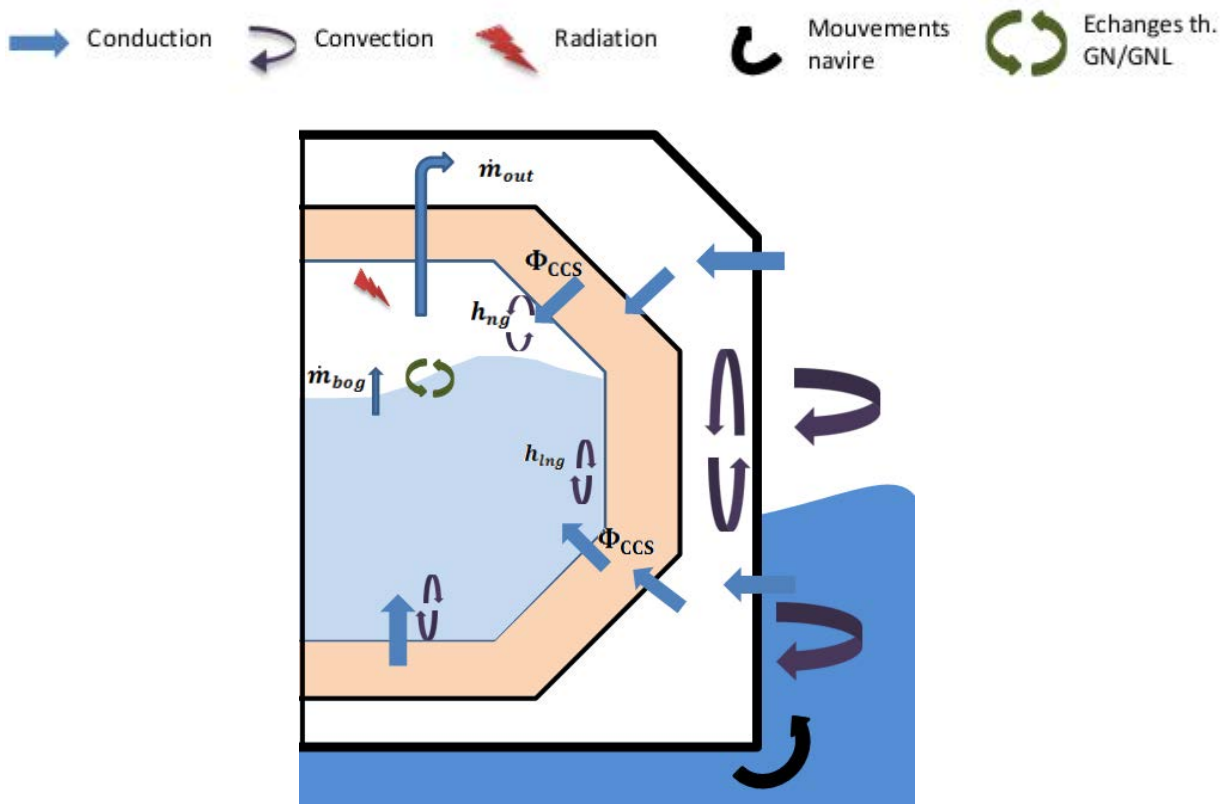


Figure 24 – Vue globale de la cuve avec les différents phénomènes physiques

### III.2. Equations de bilan dans le GNL

- Conservation de la masse

$$\frac{dm_{lng}}{dt} = -\dot{m}_{bog} + \dot{m}_{cond} - \dot{m}_{flashing} \quad (III.1)$$

- Conservation de l'énergie

$$\frac{dE_{total_{lng}}}{dt} = \Phi_{lng}^c + \Phi_{lng}^{r_{net}} + \Phi_{ng \rightarrow lng}^{cd} - \dot{m}_{bog} h_{t_{bog}} + \Phi_{sloshing} + \dot{m}_{cond} h_{t_{cond}} - \dot{m}_{flashing} h_{t_{flashing}} \quad (III.2)$$

Avec

$$E_{total\,lng} = U_{lng} + E_{c\,lng} + E_{p\,lng} \quad (III.3)$$

Et

$$U_{lng} = H_{lng} - P_{lng}V_{lng} \quad (III.4)$$

En combinant les équations (III.2), (III.3) et (III.4) :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(H_{lng} - P_{lng}V_{lng}) + \frac{dE_{c\,lng}}{dt} + \frac{dE_{p\,lng}}{dt} \\ = \Phi_{lng}^c + \Phi_{lng}^{rnet} + \Phi_{ng \rightarrow lng}^{cd} - \dot{m}_{bog}h_{t\,bog} + \Phi_{sloshing} + \dot{m}_{cond}h_{t\,cond} \\ - \dot{m}_{flashing}h_{t\,flashing} \end{aligned} \quad (III.5)$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{d(H_{lng} - P_{lng}V_{lng})}{dt} \\ = \Phi_{lng}^c + \Phi_{lng}^{rnet} + \Phi_{ng \rightarrow lng}^{cd} - \dot{m}_{bog}h_{t\,bog} + \dot{m}_{cond}h_{t\,cond} \\ - \dot{m}_{flashing}h_{t\,flashing} + \frac{dE_{sloshing}}{dt} \end{aligned} \quad (III.6)$$

Avec

$$h_{t\,bog} = (\Delta h_{0\,bog}^f)_{P_0, T_0} + \int_{T_0}^{T_{lng}} C_{p\,bog} dT + \dot{m}_{bog}L_v + \int_{T_{lng}}^{T_{ng}} C_{p\,bog} dT \quad (III.7)$$

$$\frac{dE_{sloshing}}{dt} = \Phi_{sloshing} - \left( \frac{dE_{c\,lng}}{dt} + \frac{dE_{p\,lng}}{dt} \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} \\ = \Phi_{lng}^c + \Phi_{lng}^{rnet} + \Phi_{ng \rightarrow lng}^{cd} - \dot{m}_{bog}h_{t\,bog} + \frac{dE_{sloshing}}{dt} + \dot{m}_{cond}h_{t\,cond} \\ - \dot{m}_{flashing}h_{t\,flashing} \end{aligned} \quad (III.8)$$

$E_{total_{lng}} (J)$ :	Energie totale du GNL
$E_{c_{lng}} (J)$ :	Energie cinétique du GNL
$E_{p_{lng}} (J)$ :	Energie potentielle du GNL
$H_{lng} (J)$ :	Enthalpie totale du GNL
$U_{lng} (J)$ :	Energie interne du GNL
$\dot{m}_{bog} (kg \cdot s^{-1})$ :	Quantité de matière évaporée à l'interface liquide gaz
$\rho_{lng} (kg \cdot m^{-3})$ :	Densité de GNL
$V_{lng} (m^3)$ :	Volume de GNL
$L_v (J \cdot kg^{-1})$ :	Chaleur latente du GNL
$T_{lng} (K)$ :	Température GNL
$P_{lng} (Pa)$ :	Pression du GNL
$\Phi_{lng}^c (W)$ :	Flux de chaleur absorbé par la partie liquide par convection
$\Phi_{lng}^{r_{net}} (W)$ :	Flux de chaleur net reçu par le GNL par rayonnement
$\Phi_{ng \rightarrow lng}^{cd} (W)$ :	Chaleur transférée entre le gaz et le GNL
$\Phi_{sloshing} (W)$ :	Terme source engendré par le sloshing
$E_{sloshing} (J)$ :	Energie apportée au GNL par le phénomène de sloshing
$h_{t_{bog}} (J \cdot kg^{-1})$ :	Enthalpie totale de la masse évaporée
$\Delta h_{0_{bog}}^f (J \cdot kg^{-1})$ :	Enthalpie de formation de la masse évaporée dans les conditions standards de pression et de température
$C_{p_{bog}} (J \cdot kg^{-1} K^{-1})$ :	Capacité calorifique de la masse évaporée

### III.3. Equations de bilan dans le GN

Un aspect important du problème consiste à modéliser les échanges de chaleur à travers la couche de gaz.

En première approximation, nous supposons que la couche de gaz est le siège d'une stratification thermique stable (gaz chaud en haut et froid en bas) et que le transfert de chaleur y est purement diffusif sauf au niveau des couches limites le long des parois verticales.

- Conservation de la masse

$$\frac{dm_{ng}}{dt} = \frac{d(\rho_{ng} V_{ng})}{dt} = \dot{m}_{bog} - \dot{m}_{out} - \dot{m}_{cond} + \dot{m}_{flashing} \quad (III.9)$$

- Conservation de l'énergie

$$\frac{dE_{totalng}}{dt} = \Phi_{ng}^c + \Phi_{ng}^{rnet} - \Phi_{ng \rightarrow lng}^{cd} + \dot{m}_{bog} h_{t_{bog}} + \dot{m}_{flashing} h_{t_{flashing}} + \dot{m}_{cond} h_{t_{cond}} - \dot{m}_{out} h_{t_{out}} + \dot{W}_{ext} \quad (III.10)$$

Avec

$$E_{total} = U_{ng} + E_{cng} + E_{png} \quad (III.11)$$

$$U_{ng} = H_{ng} - P_{ng} V_{ng} \quad (III.12)$$

L'équation (III.10) devient :

$$\frac{dU_{ng}}{dt} + \frac{dE_{cng}}{dt} + \frac{dE_{png}}{dt} = \Phi_{ng}^c + \Phi_{ng}^{rnet} - \Phi_{ng \rightarrow lng}^{cd} + \dot{m}_{bog} h_{t_{bog}} - \dot{m}_{out} h_{t_{out}} + \dot{W}_{ext} + \dot{m}_{flashing} h_{t_{flashing}} - \dot{m}_{cond} h_{t_{cond}} \quad (III.13)$$

En plus de l'apport d'énergie par convection, rayonnement et par la quantité de matière qui s'est évaporée, on complète le bilan en prenant en compte le travail de transvasement reçu par le système pour évacuer la quantité de matière  $\dot{m}_{out}$  ( $\dot{W}_{ext} = \frac{\dot{m}_{out} \Delta P}{\rho \dot{m}_{out}}$ ) et l'énergie contenue dans cette quantité de matière à travers son enthalpie ( $\dot{m}_{out} h_{t_{out}}$ ).

Avec

$E_{totalng}(J)$ :	Energie totale de la vapeur
$H_{ng}(J)$ :	Enthalpie de la vapeur
$U_{ng}(J)$ :	Energie interne de la vapeur
$E_{cng}(J)$ :	Energie cinétique de la vapeur
$E_{png}(J)$ :	Energie potentielle de la vapeur
$T_{ng}(W)$ :	Température de la vapeur
$P_{ng}(Pa)$ :	Pression de la vapeur
$\rho_{ng}(kg \cdot m^{-3})$ :	Densité de la vapeur
$V_{ng}(m^3)$ :	Volume de vapeur dans le ciel gazeux
$\Phi_{ng}^c(W)$ :	Flux de chaleur convectif absorbé par la partie vapeur

$\Phi_{ng}^{radnet} (W) :$	Flux net de chaleur reçu par la vapeur par rayonnement
$\Phi_{ng \rightarrow lng}^{cd} :$	Chaleur transférée entre le gaz et le liquide
$h_{t_{boil}} (J.kg^{-1}) :$	Enthalpie totale de la matière évaporée
$\dot{m}_{out} (kg.s^{-1}) :$	Quantité de vapeur sortant de la cuve
$h_{t_{out}} (J.kg^{-1}) :$	Enthalpie totale de la vapeur sortant de la cuve
$\dot{W}_{ext} (W) :$	Travail extérieur nécessaire pour évacuer $\dot{m}_{out}$
$\Delta P (Pa) :$	Différence de pression appliquée pour évacuer la masse $\dot{m}_{out}$
$\Delta T (K) :$	Différence de température entre le GNL et la vapeur

### III.4. Modélisation des termes sources dus au sloshing

En plus de l'apport d'énergie à travers les parois de l'isolation, la production de boil-off est aussi grandement liée au mouvement du liquide dans la cuve.

En effet l'agitation de la masse de liquide dans la cuve, provoquée par les états de mer, conduit à la production d'énergie mécanique dont une partie est restituée aux isolations par impact de sloshing et une autre partie se dissipe en chaleur pour produire du boil-off.

Dans ce qui suit l'accent va surtout être mis sur l'impact de la déformation de la surface libre sur l'évolution du système.

Ainsi deux phénomènes vont être modélisés à savoir la condensation ; qui rend compte de la quantité de gaz qui retourne en phase liquide à cause de l'élévation de la surface libre et le flashing ; qui calcule la quantité de boil-off générée lorsque le liquide froid vient lécher les parois chaudes de la phase gaz.

Dans cette modélisation, on a fait l'hypothèse de ne prendre que le mouvement de roulis pour modéliser les effets du sloshing.

- Le modèle de condensation

$$\dot{m}_{condensation} L_v = \frac{\lambda_{ing} S_{free} (T_{sat} - T_{bulk})}{\delta} \quad (III.14)$$

$$\delta = \left( \frac{L_{surf}}{Nu_{\delta}} \right) / 3 \quad (III.15)$$

$$Nu_{\delta} = 0.3 Pe_{\delta}^{0.33} \quad \text{avec} \quad Pe_{\delta} = Re_{\delta} Pr ; Pr = \nu/a \quad \text{et} \quad Re_{\delta} = u_m L_{surf} / \nu$$

$$L_{surf} = a_{cc} / \omega_{slosh}^2 \quad (III.16)$$

$$u_m = \frac{d_{container}}{2} \tan(H_s) \cdot \omega_{slosh} \quad (III.17)$$

$$a_{cc} = \omega_{slosh}^2 d_{container} \quad (III.18)$$

$$\omega_{slosh} = 1/T_Z \quad (III.19)$$

Avec

$\delta$  (m): épaisseur de la surface libre qui va ceder l'énergie de condensation

$L_{surf}$  (m): longueur d'élévation de la surface libre

$Nu_{delta}$  : nombre de Nusselt

$Pe_\delta$  : Nombre de Peclet

$Pr$  : nombre de Prandlt

$Re_{delta}$  : nombre de Reynolds

$a_{cc}$  ( $ms^{-2}$ ) : accélération du liquide au niveau de la surface libre

$H_s$  (rad) : amplitude du mouvement

$T_Z$  (s) : période du mouvement

$u_m$  ( $ms^{-1}$ ) : vitesse moyenne de propagation au niveau de la surface libre

- Le modèle de flashing

$$\dot{m}_{flashing} = \frac{\phi_{flashing}}{L_v} \quad (III.20)$$

$$\phi_{flashing} = h_{flashing} S_{dry} (T_{wall} - T_{lng}) \quad (III.21)$$

$$h_{flashing} = \frac{Nu_{flashing} \lambda_{lng}}{L_{surf}} \quad (III.22)$$

$$Nu_{\delta} = 0.2 Pe_{\delta}^{0.25} \quad \text{avec} \quad Pe_{\delta} = Re_{\delta} Pr ; Pr = \nu/a \quad \text{et} \quad Re_{\delta} = u_m L_{surf} / \nu$$

$$L_{surf} = a_{cc} / \omega_{slosh}^2 \quad (III.23)$$

$$u_m = \frac{d_{container}}{2} \tan(H_s) \cdot \omega_{slosh} \quad (III.24)$$

$$a_{cc} = \omega_{slosh}^2 d_{container} \quad (III.25)$$

$$\omega_{slosh} = 1/T_Z \quad (III.26)$$

$\delta$  (m): épaisseur de la surface libre qui va ceder l'énergie de condensation

$L_{surf}$  (m): longueur d'élévation de la surface libre

$Nu_{delta}$  : nombre de Nusselt

$Pe_{\delta}$  : Nombre de Peclet

$Pr$  : nombre de Prandlt

$Re_{delta}$  : nombre de Reynolds

$a_{cc}$  ( $ms^{-2}$ ) : accélération du liquide au niveau de la surface libre

$H_s$  (rad) : amplitude du mouvement

$T_z$  (s) : fréquence du mouvement

$u_m$  ( $ms^{-1}$ ) : vitesse moyenne de propagation au niveau de la surface libre

$S_{dry}$  ( $m^2$ ) : Surface sèche

### III.5. Définition des flux de chaleur dans les parties liquide et vapeur

En réalité la stratification en température de la phase gazeuse n'est pas tout à fait stable dans tout le domaine. En effet les infiltrations thermiques à travers l'isolation peuvent déstabiliser localement cette stratification par la création de mouvements convectifs importants le long des parois verticales.

Même si l'écart de température entre les fluides et les parois est plutôt faibles, les dimensions des parois de l'ordre de quelques mètres conduisent à des nombres de Rayleigh très élevés ( $\sim 10^{12}$ ) se traduisant par un transfert thermique très significatif à la paroi.

- Flux de chaleur convectif dans le liquide

Soit  $h_{lng}$  le coefficient d'échange convectif dans le liquide en contact avec les parois métalliques internes de la cuve. Ce coefficient d'échange dépend de l'inclinaison de la paroi par rapport à la gravité.

La quantité de chaleur entrant dans la partie liquide est définie par :

$$\Phi_{lng}^c = h_{lng} S_{wet} (T_{paroi} - T_{lng}) \quad (III.27)$$

$T_{paroi}$  (K) : Température de la paroi en contact avec le liquide

$S_{lng}$  ( $m^2$ ) : Surface mouillée

Le coefficient d'échange dans le liquide est calculé avec la relation suivante :



$$\begin{aligned}
h &= \frac{N_u \lambda}{L} = \frac{C \lambda (R_a \sin \alpha)^{\frac{1}{3}}}{L} \\
&= \frac{C \lambda}{L} \left( \frac{g L^3 \beta \sin \alpha (T_{paroi} - T_{lng})}{a \nu} \right)^{\frac{1}{3}} \\
&= C \lambda \left( \frac{g \beta \sin \alpha (T_{paroi} - T_{lng})}{a \nu} \right)^{\frac{1}{3}}
\end{aligned} \tag{III.28}$$

Avec

$\beta (K^{-1})$  : Coefficient de dilatation thermique

$\lambda (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$  : Conductivité du fluide

$L (m)$  : Longueur de la paroi

$C$  : Coefficient empirique pour la convection naturelle en régime turbulent

$a (m^2 \cdot s^{-1})$  : Diffusivité thermique du fluide

$\nu (m^2 \cdot s^{-1})$  : Viscosité cinématique du fluide

$R_a$  : Nombre de Rayleigh

$N_u$  : Nombre de Nusselt

$g (m \cdot s^{-2})$  : Gravité

$\alpha (deg)$  : Angle d'inclinaison de la plaque par rapport à l'horizontal

- Flux de chaleur convectif dans le gaz

Soit  $h_{ng}$  le coefficient d'échange convectif du gaz en contact avec les parois métalliques internes de la cuve.

La quantité de chaleur entrant dans la partie gaz est définie par :

$$\Phi_{ng}^c = h_{ng} S_{dry} (T_{paroi} - T_{ng}) \tag{III.29}$$

$T_{paroi} (K)$  : Température de la paroi en contact avec le gaz

$S_{dry} (m^2)$  : Surface sèche

Le coefficient d'échange est calculé avec la même méthode que dans le liquide.

- Transfert d'énergie à l'interface liquide-gaz

Soit  $\lambda_{lng}$  la conductivité thermique du GNL. On se place dans l'hypothèse d'une stratification thermique décroissante (du haut de la cuve vers le bas de la cuve) dans les deux systèmes Gaz et GNL. D'où le fait qu'on considère que l'échange de chaleur entre le gaz et le GNL se fait par conduction. La quantité de chaleur échangée entre le gaz et le GNL est définie par :

$$\Phi_{ng \rightarrow lng}^{cd} = \frac{\lambda_{lng} S_{free}}{H_{lng}} (T_{ng} - T_{lng}) \quad (III.30)$$

Avec :

$\Phi_{ng \rightarrow lng}^{cd} (W)$  : La chaleur échangée par conduction entre la vapeur et le GNL

$\lambda_{lng} (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$  : La conductivité thermique du GNL

$S_{free} (m^2)$  : La surface d'échange entre la vapeur et le GNL

$H_{lng} (m)$  : La hauteur de GNL dans la cuve

### III.6. Bilan thermique dans les compartiments ballast

Les compartiments ballast sont des zones qui séparent la coque externe du navire et la coque interne ou double coque sur laquelle sont figés les systèmes d'isolation. Et le cofferdam est un espace séparant deux cuves.

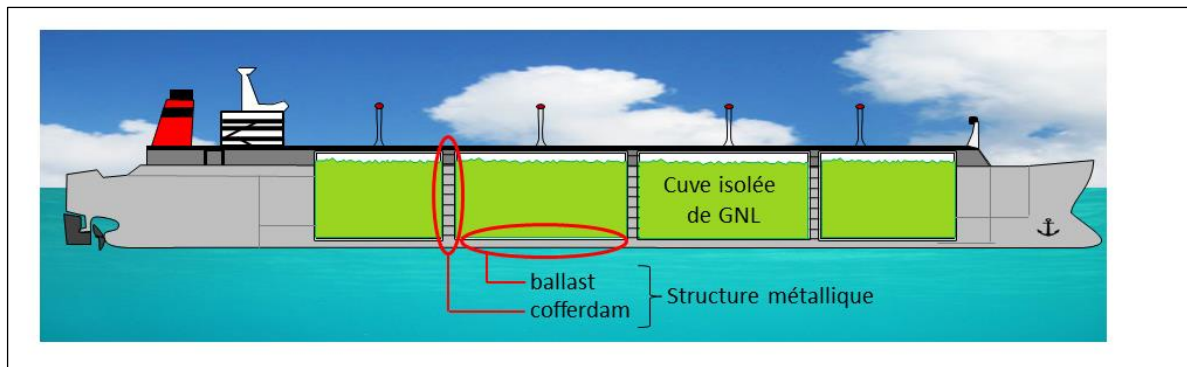


Figure 25 – Présentation schématique du ballast et du cofferdam

Actuellement le calcul du terme  $\Phi_{total}$  dans l'équation (5.2) est basé sur la méthode du département Architecture Naval (AN) pour l'estimation du flux de chaleur  $\Phi_{CCS}$  dans le CCS :

Ainsi pour connaître la quantité de chaleur qui rentre dans la cargaison de GNL, il faut réaliser le bilan thermique dans les zones ballast et le cofferdam et prenant en compte les températures de l'air et de l'eau.

On définit  $\Phi_{CCS}$  comme étant la quantité de chaleur qui traverse l'isolation.

$$\Phi_{CCS} = \frac{\lambda_{CCS}}{e_{CCS}} \cdot (T_{DC} - T_{paroi}) \cdot S_{paroi} \quad (III.31)$$

Avec

$$\lambda_{CCS} = \alpha \cdot T_{CCS} + \beta; T_{CCS} = \frac{T_{DC} + T_{fluide}}{2} \quad (III.32)$$

$\phi_{CCS} (W \cdot m^{-2}) :$	Densité de flux thermique traverse du CCS
$\lambda_{CCS} (W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}) :$	Conductivité équivalente du CCS (fonction linéaire avec deux coefficients $\alpha$ et $\beta$ )
$e_{CCS} (m) :$	Epaisseur du CCS exclu la dernière couche de la barrière primaire
$T_{DC} (^\circ C) :$	Température de la double coque
$T_{paroi} (^\circ C) :$	Température de la paroi en contact avec le GNL ou GN
$T_{CCS} (^\circ C) :$	Température équivalente du CCS
$T_{fluide} (^\circ C) :$	Température du GNL ou GN selon la position de la paroi
$S_{paroi} (m^2) :$	Surface de la paroi

On considère que la  $T_{DC}$  est une moyenne entre la température de la double coque interne côté CCS  $T_1$  et côté compartiment  $T_2$ . En considérant la conservation du flux de chaleur entre  $T_1$  et  $T_2$  et entre  $T_{paroi}$  et  $T_2$ , on a :

$$K_1(T_{paroi} - T_1) = K_2(T_1 - T_2)$$

puis de même, en considérant le flux identique entre  $T_2$  et  $T_{comp}$  et entre  $T_{paroi}$  et  $T_{comp}$ , on a :

$$T_1 = \frac{K_1 \cdot T_{paroi} + K_2 \cdot K_3}{K_1 + K_2} \quad (III.33)$$

$$T_2 = T_{comp} + \frac{(T_{paroi} - T_{comp}) \cdot K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot K_2 + K_2 \cdot K_3 + K_1 \cdot K_3} \quad (III.34)$$

Avec :  $K_1 = \frac{\lambda_{CCS}}{e_{CCS}}$ ;  $K_2 = \frac{\lambda_{acier}}{e_{t\hat{o}le}}$ ;  $K_3 = M \cdot H$

$T_{comp} (^\circ C) :$	Température du compartiment
$\lambda_{acier} (W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}) :$	Conductivité de la double coque
$e_{t\hat{o}le} (m) :$	Epaisseur de la double coque
$M :$	Coefficient d'ailette dépendant des renforts (beaucoup surestimé)

$H(W.m^{-2}.^{\circ}C^{-1})$  : Coefficient de convection

Pour chaque compartiment, la somme des flux entrant est égale à la somme des flux sortant, en itérant la température des compartiments voisins :

$$T_{comp} = \frac{\sum_i^n (K_i S_i T_i)}{\sum_i^n (K_i S_i)} \quad (III.35)$$

Avec :

$K_i$  : Coefficient de passage i (convection, conduction et radiation)

$S_i (m^2)$  : Surface d'échange i

$T_i (^{\circ}C)$  : Température de la surface i

### III.7. Evolution thermique de la paroi métallique en contact avec le GNL

Pour une évaluation correcte des différents flux de chaleur, il est nécessaire de connaître la température de l'invar ou de l'acier inoxydable en contact avec le liquide et le gaz au sein de la cuve.

Considérons comme système, la membrane métallique (acier inoxydable ou invar) en contact avec les fluides.

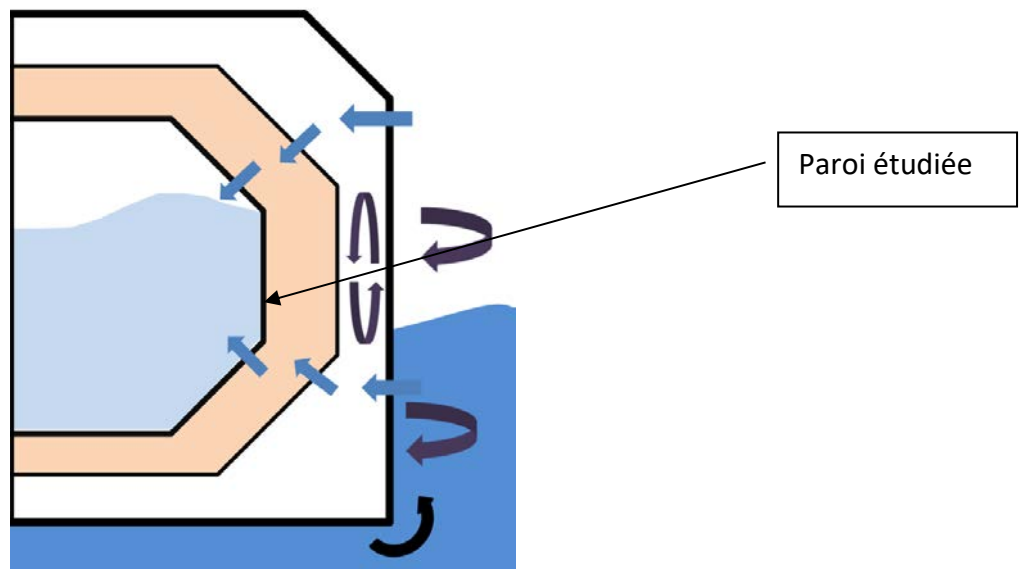


Figure 26 – Mise en évidence de la paroi étudiée

L'évolution dynamique du comportement de la membrane peut être évaluée par l'équation suivante :

$$M_{paroi}C_{p_{paroi}} \frac{dT_{paroi}}{dt} = \Phi_{total} - \Phi_{ng}^c - \Phi_{lng}^c + \Phi_{paroi}^{r_{net}} \quad (III. 36)$$

Avec

$$\Phi_{total} = U_{eq}S_{paroi}(T_{paroi} - T_{env}) \quad (III. 37)$$

$$\frac{1}{U_{eq}} = \sum_i \frac{e_i}{\lambda_i} + \sum_i \frac{1}{h_i} \quad (III. 38)$$

$\Phi_{total}(W)$ :	Flux de chaleur à travers la membrane
$\Phi_{ng}^c(W)$ :	Flux de chaleur convectif absorbé par la partie vapeur
$\Phi_{lng}^c(W)$ :	Flux de chaleur convectif absorbé par la partie liquide
$\Phi_{paroi}^{r_{net}}(W)$ :	Flux de chaleur net reçu par la paroi par rayonnement
$U_{eq}(W.m^{-2}.K^{-1})$ :	Conductivité équivalente du système compris entre la coque extérieure et la paroi interne de la cuve (membrane primaire)
$M_{paroi}(kg)$ :	Masse de la paroi
$M_{paroi}C_{p_{paroi}}(J.K^{-1})$ :	Inertie thermique de la membrane
$e_i(m)$ :	Epaisseur de chaque élément solide
$\lambda_i(W.m^{-1}.K^{-1})$ :	Conductivité de chaque élément solide
$h_i(W.m^{-2}.K^{-1})$ :	Coefficient d'échange convectif dans chaque élément fluide
$T_{env}$ :	Température de l'air ou de la mer

A chaque pas de temps, la température du CCS ainsi que toutes les grandeurs qui en dépendent sont évaluées.

### III.8. Evolution de la composition du GNL

Connaître l'évolution de la composition du GNL au cours du temps permet de quantifier avec finesse l'équilibre thermodynamique du mélange liquide-gaz, donc de l'évolution de la pression dans la cuve et de la quantité de matière évaporée au cours du temps.

Pour modéliser ce phénomène, on prend en compte toutes les énergies qui sont transmises à la cargaison liquide. Comme vu précédemment, ces entrées de chaleur provoquent l'évaporation et un échauffement du liquide. La composition de la cargaison est ainsi calculée à l'aide d'une équation de conservation des espèces et d'une équation d'état.

En effet entre  $t$  et  $t+dt$ , les équations suivantes (1.1) et (1.5) sont résolues permettant de calculer la variation de masse  $dm_{lng}$  et la variation de température  $dT_{lng}$ .

Connaissant la variation de la masse et de la température entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , l'équation de conservation des espèces permet de calculer la composition du GNL par la relation suivante :

$$\begin{aligned} x_{lng_i}(t + dt)m_{lng}(t + dt) + x_{ng_i}(t)dm_{lng}(t, t + dt) \\ = x_{lng_i}(t)m_{lng}(t) \end{aligned} \quad (III.39)$$

Avec

$x_{lng_i}$  : Fraction massique du composant  $i$  du GNL

$x_{ng_i}$  : Fraction massique du composant  $i$  GN

Les paramètres physiques du liquide ainsi que les fractions massiques du gaz évaporé sont actualisés à chaque pas de temps à l'aide d'une équation d'état du GNL.

La résolution de cette équation de conservation des espèces nécessite la connaissance des coefficients de volatilité des espèces qui sont calculés grâce à un code thermodynamique de flash intégré dans le modèle.

### III.9. Thermodynamique au sein de la cuve

Les entrées de chaleur dans les phases liquide et vapeur et l'évolution de la température de l'isolation tendent à faire évoluer l'état d'équilibre du système au cours du temps.

La condition d'évaporation dépend de l'état thermodynamique du système. En effet l'évaporation ne se produit que lorsque la pression de la partie vapeur est inférieure à la pression de saturation.

Il est donc essentiel d'avoir un bon modèle thermodynamique pour modéliser les phénomènes physiques dans la cuve de méthane. Le GNL étant un mélange multi espèces avec des volatilités différentes entre espèces, une équation d'état thermodynamique de gaz réel est requise pour appréhender au mieux la thermodynamique du GNL.

#### III.9.1. Equation d'état cubique et règles de mélange

Une équation d'état exprime mathématiquement la relation entre la pression, la température et le volume molaire d'un système donné, afin de décrire des propriétés thermodynamiques des fluides ainsi que la prédiction des équilibres de phases.

Les équations d'état jouent un rôle central dans le dimensionnement et l'optimisation des procédés chimiques et pétrochimiques. Chaque année, plusieurs centaines de publications scientifiques traitent spécifiquement des équations d'état ou utilisent l'une ou l'autre des nombreuses équations existantes.

Une équation d'état exprime également la condition d'équilibre d'un système. Elle établit une relation entre la pression, la température, la composition, et le volume du système considéré. La première grande approche dans ce domaine fut celle de Van der Waals, en 1873. Celui-ci proposa la première équation capable de représenter à la fois la phase liquide et la phase gazeuse. L'immense majorité des équations d'état cubiques actuellement utilisées en sont le prolongement direct. La seconde grande approche fut celle du développement en série de puissance du facteur de compressibilité, également appelée développement du viriel. Un des aboutissements de cette approche est l'équation de Benedict, Webb et Rubin [52] en 1940 qui est un développement limité du second ordre du facteur de compressibilité. Les équations issues du développement du Viriel conduisent à de très bonnes représentations des corps purs.

Cependant, l'application de ces équations aux mélanges est très délicate de par le grand nombre de paramètres et la complexité des règles de mélange.

Une équation d'état est dite cubique lorsque la détermination du volume correspondant à une pression, une température et une composition données implique la résolution d'une équation du troisième degré.

Dans cette partie, seront explicitées, les équations issues de la théorie de Van der Waals ainsi que leurs prolongements permettant d'arriver à une équation d'état représentative du comportement du GNL stocké soumis à des flux de chaleur et donc à une variation de température et de pression.

L'application d'une équation d'état cubique à un mélange nécessite de règles de mélange dont les principales seront détaillées dans les prochaines lignes.

### III.9.1.1. La théorie de Van der Waals

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfaits. Celle-ci postule que l'énergie d'interaction entre les molécules est nulle. De ce fait, son écriture est simple :

$$Pv = RT \quad (III. 40)$$

Dans cette équation, valable pour une mole de gaz, P est la pression, T la température, R la constante des gaz parfaits et v représente le volume molaire du gaz. L'utilisation de cette équation se limite à la phase gazeuse et au domaine des basses pressions.

C'est en 1873 que Johannes Diderik Van der Waals exposa sa célèbre équation d'état dans sa thèse intitulée De la continuité des états liquides et gazeux [53]. Il proposa ainsi la première

équation d'état fournissant une description quantitative des phases vapeur et liquide. Pour un corps pur, l'équation s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{v^2} \quad (III.41)$$

Pour un corps pur donné, les deux paramètres  $a_i$  et  $b_i$  de l'équation d'état sont constants et se calculent de la manière suivante :

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (III.42)$$

$$\Omega_a = \frac{27}{64} \quad \text{et} \quad \Omega_b = \frac{1}{8}$$

Cette équation nécessite la connaissance des deux coordonnées critiques du corps pur  $i$  : la température critique ( $T_{c,i}$ ) et la pression critique ( $P_{c,i}$ ). Elle comprend un terme de répulsion qui prend en compte le volume des molécules par l'intermédiaire du paramètre  $b$  (covolume) et un terme d'attraction qui dépend du paramètre  $a$ .

Cette équation, relativement simple, est donc la première permettant la représentation des différents états fluides. Pour une température et une pression donnée, elle est du troisième degré en volume. Cette équation permet d'obtenir une représentation correcte des propriétés des fluides d'un point de vue qualitatif mais il n'en va malheureusement pas de même d'un point de vue quantitatif. Ainsi, les pressions de vapeur saturante des corps purs sont généralement mal estimées et le volume molaire en phase liquide est toujours surévalué. Aux yeux de nombreux chercheurs, il fut rapidement évident que le caractère constant (pour un corps pur donné) et indépendant de la température du terme d'attraction de Van der Waals pénalisait lourdement l'équation. Après Van der Waals, plusieurs générations de chercheurs se sont donc appuyées sur ses travaux et ont tenté de modifier son équation pour obtenir une meilleure représentation des propriétés volumiques, thermodynamiques et des équilibres de phase des fluides.

L'équation d'état de Van der Waals, définie par les relations (III.41) et (III.42), a donc donné naissance à de nombreuses autres équations englobées sous l'appellation « équations d'état cubiques. » La plupart de ces modifications consistent, en fait, en un "raffinement" de la partie attractive de l'équation d'état de Van der Waals. Signalons que la partie répulsive de l'équation fut, elle aussi, sujette à diverses modifications qui, pour la plupart, donnèrent naissance à des équations non-cubiques.



### III.9.1.2. Soave–Redlich–Kwong et Peng–Robinson

#### III.9.1.2.1. L'équation d'état de Redlich et Kwong (1949)

En 1949, Redlich et Kwong ont proposé une nouvelle équation d'état [54] comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de Van der Waals et une dépendance du paramètre  $a$  par rapport à la température. Notons que cette modification du terme d'attraction effectuée par Redlich et Kwong ne modifie en rien le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de Van der Waals, les deux paramètres requis sont la température critique ( $T_{c,i}$ ) et la pression critique ( $P_{c,i}$ ) du corps pur  $i$ . Cette équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v+b_i)} \quad (III.43)$$

Avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i} \sqrt{T_{r,i}}} \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (III.44)$$

$$\Omega_a \cong 0,42748 ; \quad \Omega_b \cong 0,08664 \quad \text{et} \quad T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}$$

Cette équation représente une amélioration sensible de celle de Van der Waals, notamment concernant les masses volumiques calculées. Elle fut considérée, au moins pour les corps purs, comme la meilleure jusqu'au début des années 1970.

Le mérite de ces auteurs fut de montrer la voie à suivre pour améliorer l'équation de Van der Waals. Cependant, les pressions de vapeur des corps purs restent mal calculées et les résultats liés au calcul d'équilibre liquide – vapeur de systèmes multi constituants ne sont pas toujours satisfaisants.

#### III.9.1.2.2. La modification de Soave (1972)

Partant de ces constatations, Soave proposa en 1972 une nouvelle modification de la fonction  $a(T)$  [55]. Considérant que l'amélioration du calcul de la pression de vapeur des corps purs entraînerait une amélioration dans le calcul des équilibres liquide – vapeur des mélanges, Soave s'attacha à déterminer une nouvelle fonction  $a(T)$  tout en conservant le covolume. Ses travaux conduisirent à l'expression suivante de la fonction  $a(T)$  :

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} [1 + m_i (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad (III.45)$$

$$\Omega_a \cong 0,42748 \quad \text{et} \quad m_i = 0,480 + 1,574\omega_i - 0,17\omega_i^2$$

Le paramètre  $m$ , introduit par Soave, est spécifique du constituant considéré puisqu'il dépend du facteur acentrique  $\omega_i$  du corps pur. L'introduction du facteur acentrique par Soave ajoute donc un troisième paramètre  $\omega_i$  aux deux premiers  $T_{c,i}, P_{c,i}$  qui intervenaient tant dans l'équation d'état de Van der Waals que dans l'équation originale de Redlich et Kwong. Depuis les travaux de Soave, l'utilisation des équations d'état à trois paramètres ( $T_{c,i}, P_{c,i}$  et  $\omega_i$ ) s'est généralisée tandis que les équations à deux paramètres ne sont plus abordées que d'un point de vue académique.

La modification de Soave entraîne une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs mais ne conduit pas à une nette amélioration du calcul de la densité des phases liquides (cela n'était pas le but qu'il s'était fixé).

Depuis les travaux de Soave, les calculs d'équilibres liquide – vapeur à l'aide de cette équation (combinée à différentes règles de mélange) se sont généralisés.

L'équation d'état dite Soave–Redlich–Kwong (SRK), définie par les relations III.43 à III.45, est encore actuellement l'une des équations d'état les plus utilisées.

### III.9.1.2.3. L'équation d'état de Peng et Robinson (1976)

Partant du constat que l'équation d'état SRK, malgré les nets progrès réalisés, présente l'inconvénient d'un calcul peu satisfaisant de la densité des phases liquides, Peng et Robinson développèrent en 1976 une nouvelle équation d'état [56]. Nous désignons cette équation par l'abréviation PR76. Dans cette équation, le terme attractif de l'équation d'état de Van der Waals est une nouvelle fois modifié et la fonction  $a(T)$  est dépendante du facteur acentrique comme c'est le cas dans l'approche de Soave. L'équation proposée est de la forme :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v - b_i)} \quad (III.46)$$

Avec

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} [1 + m_i(1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad \text{et} \quad b_i = \Omega_b \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (III.47)$$

$$\Omega_a = 0,457235529 \quad \text{et} \quad \Omega_b = 0,0777960739$$

$$m_i = 0,37464 + 1,542264\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (III.48)$$

D'une manière générale, cette nouvelle équation d'état, sans être parfaite, conduit à un meilleur calcul des pressions de vapeur des corps purs que l'équation SRK mais surtout à une meilleure restitution de la densité en phase liquide et une meilleure représentation des équilibres liquide – vapeur pour de nombreux mélanges.

#### III.9.1.2.4. L'extension de 1978

C'est en 1978 que fut fixée la forme définitive de l'équation d'état de Peng et Robinson [57]. Celle-ci est désignée par l'abréviation PR78. En fait, PR78 constitue plus une extension de PR76 qu'une modification de cette dernière. En effet, l'expression (III.48) concernant le calcul du paramètre  $m$  en fonction du facteur acentrique ne fournit des valeurs correctes que pour des constituants relativement légers, typiquement du méthane au décane inclus. Pour cette raison, Peng et Robinson ont donc ajouté une seconde expression du paramètre  $m$  en fonction du facteur acentrique du constituant considéré. Ils recommandent l'utilisation de la première expression pour des corps purs dont le facteur acentrique est inférieur ou égal au facteur acentrique du décane et de la seconde pour les constituants dont le facteur acentrique est strictement supérieur à celui du décane. L'expression (III.48) devient donc :

$$\text{Si } \omega_i \leq 0,491 \quad m_i = 0,37464 + 1,5422\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (III.49)$$

$$\text{Si } \omega_i > 0,491 \quad m_i = 0,379642 + 1,48503\omega_i - 0,164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3$$

Les expressions III.46, III.47 et III.49 définissent l'équation PR78. Au même titre que l'équation SRK, l'équation PR78 est restée jusqu'à nos jours très populaire. De nombreux types de calcul sont réalisés au moyen de ces deux équations, de l'estimation des propriétés des corps purs à la description de systèmes multi constituants complexes [58]. La plupart des logiciels modernes de simulation de procédés (ProSim, Aspen, PROII, ChemCAD) proposent l'utilisation de SRK et de PR78. L'équation d'état PR78 est l'équation que nous avons choisie pour réaliser ce travail de thèse. Tout comme SRK, PR78 est une équation d'état cubique à trois paramètres et son utilisation nécessite la connaissance des propriétés critiques du corps pur  $T_c$ ,  $P_c$  et de son facteur acentrique  $\omega$ .

Les trois équations d'état détaillées ci-dessus (Van der Waals, SRK et PR78) ont une écriture généralisée dont la forme est :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i}{(v - r_1 b_i)(v - r_2 b_i)} \quad (III.50)$$

Selon la valeur des paramètres  $r_1$  et  $r_2$ , l'équation III.50 représente l'une des trois équations d'état :

Pour  $r_1 = r_2 = 0$ , on obtient l'équation de Van der Waals.

Pour  $r_1 = 0$  et  $r_2 = -1$ , on retrouve l'équation SRK.

Pour  $r_1 = -1 + \sqrt{2}$  et  $r_2 = -1 - \sqrt{2}$ , on obtient cette fois l'équation PR78.

### III.9.1.3. Règles de mélange

L'application de l'une ou l'autre des équations d'état cubiques précédemment décrites à un mélange nécessite l'utilisation de règles de mélange.

#### III.9.1.3.1. Les règles de mélange classiques

Elles furent jusqu'à un passé récent les règles les plus largement utilisées. Ces règles de mélange sont souvent appelées règles de mélange de type Van der Waals ou règles de mélange quadratiques.

Si l'on considère un mélange à C constituants, ces règles s'écrivent de la façon suivante :

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) ; \quad b = \sum_{i=1}^c z_i b_i \quad (\text{III. 51})$$

Avec  $z_k$  la fraction molaire du constituant  $k$  dans le mélange. Si, par exemple, on retient l'utilisation de l'équation d'état de Peng et Robinson, les paramètres  $a_i$  et  $b_i$  sont calculés à l'aide des expressions III.47.  $k_{ij}$  est le paramètre d'interaction binaire caractérisant les interactions moléculaires entre les molécules  $i$  et  $j$  du mélange. Lorsque  $i = j$ ;  $k_{ij} = 0$  et  $k_{ij} = k_{ji}$ . L'importance de ce paramètre est discutée dans la partie suivante de ce chapitre et les différentes méthodes pour son estimation y sont également détaillées. Il est à noter que ces règles de mélange sont également parfois appelées règles aléatoires du fait de l'indépendance du paramètre d'interaction binaire par rapport à la composition du mélange.

#### III.9.1.3.2. Règles de mélange non aléatoires

On regroupe sous ce terme les règles de mélange développées dans le but de représenter les mélanges polaires et/ou asymétriques en introduisant une dépendance du (ou des) paramètre(s) d'interaction par rapport à la composition du mélange. Plusieurs auteurs ont proposé des règles de mélange similaires reposant sur une variation du paramètre d'interaction avec la composition.

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c z_i z_j \sqrt{a_i a_j} [(1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji})z_i)] \quad \text{avec } k_{ij} \neq k_{ji} \quad (\text{III. 52})$$

Signalons que ces modifications rendent ces règles de mélange non quadratiques mais elles présentent l'avantage d'être flexibles et capables de représenter le comportement de

mélanges multi constituants contenant des molécules telles que l'eau, l'acétone ou le méthanol.

Comme nous l'avons vu précédemment, le domaine d'application des équations d'état cubiques combinées aux règles de mélange classiques se limite aux systèmes apolaires ou faiblement polaires. C'est pourquoi ces 25 dernières années ont vu le développement d'une nouvelle approche, appelée approche combinée, qui consiste à intégrer dans les règles de mélange des équations d'état les modèles d'énergie de Gibbs d'excès  $g^E$ . Cette approche a donc conduit à l'apparition de nouvelles règles de mélange.

### III.9.1.3.3. Equation d'état - modèle d'énergie de Gibbs d'excès

La méthode hétérogène, consistant à décrire la phase liquide par les coefficients d'activité (modèle de coefficient d'activité en phase liquide) et la phase vapeur par les coefficients de fugacité (au moyen d'une équation d'état) semble être la méthode la plus adaptée aux mélanges polaires. Mais cette méthode n'est bien sûr valable que lorsque les constituants du mélange sont sous-critiques.

D'où l'idée de combiner les équations d'état aux modèles de  $g^E$  par le biais d'une nouvelle classe de règles de mélange. Le but étant de réunir, si possible, les qualités des deux méthodes, hétérogène et homogène : description satisfaisante des systèmes polaires, possibilité de calculer les ELV (Equilibre Liquide Vapeur) mais aussi les autres propriétés du mélange (densités, enthalpies, capacités calorifiques...) et application possible à haute pression et haute température, c'est-à-dire lorsqu'un (ou plusieurs) constituant(s) du mélange est supercritique. Les modèles issus de cette approche sont souvent désignés sous l'appellation "modèles Equation d'état /  $g^E$ ".

Cette approche combinée est relativement moderne, elle nécessite l'utilisation de règles de mélanges particulières liants les paramètres de mélange à l'énergie de Gibbs d'excès. Ici encore, c'est la profusion qui domine, tant au niveau des modèles de coefficient d'activité que des règles de mélange utilisables.

Certains modèles permettant l'estimation des coefficients d'activité en phase liquide sont semi-prédictifs (modèle de Van Laar, modèle NRTL, modèle de Wilson), d'autres sont prédictifs (par contributions de groupes) tels UNIFAC ou ASOG. On peut notamment citer les travaux de Gmehling et al. [59] concernant le développement du modèle PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong). Ce modèle prédictif utilise l'équation d'état SRK (expression III.43) modifiée au niveau de la dépendance par rapport à la température de la fonction  $a(T)$  et la méthode de contributions de groupes UNIFAC. Le modèle PSRK utilise la règle de mélange MHV1 (Modified Huron-Vidal First order) qui établit le lien entre les paramètres de mélange  $a$  et  $b$  de l'équation d'état cubique et le modèle de  $g^E$  UNIFAC. Depuis le début des années 1990, ce modèle connaît un véritable succès dans la prédiction des équilibres entre phases notamment de mélanges comprenant des constituants polaires. Il est présent dans la plupart des logiciels de simulation et est très largement utilisé. Il a fait l'objet de nombreuses révisions

et modifications et utilise différentes règles de mélange en fonction du système à traiter. Il faut toutefois noter que les résultats issus de ce modèle se dégradent nettement lorsque que le mélange est fortement dissymétrique.

### III.9.2. Le paramètre d'interaction binaire

Le paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  est un paramètre d'ajustement, tant son existence même traduit le manque de connaissance des phénomènes régissant les mélanges. En fait, le rôle réel du paramètre d'interaction binaire est de compenser les simplifications liées aux règles de mélange et les imperfections de l'approche par équation d'état. Le paramètre d'interaction binaire doit donc être considéré comme un terme d'ajustement plutôt que comme un paramètre physique rigoureux.  $k_{ij}$  est un paramètre souvent calculé de manière empirique, généralement proche de zéro.

Même si, pour des mélanges d'alcane par exemple, la valeur optimale du coefficient d'interaction binaire est souvent proche de zéro, celui-ci a une importance significative sur la forme des diagrammes de phase calculés. Quant à des mélanges plus dissymétriques, tels les mélanges CO<sub>2</sub> – hydrocarbures, une valeur nulle du paramètre d'interaction binaire ne peut convenir à une représentation correcte des diagrammes de phase.

La pratique courante consiste, pour un système binaire donné, à déterminer le  $k_{ij}$  optimal en l'ajustant de manière à représenter au mieux des données expérimentales d'équilibres liquide – vapeur disponibles pour ce mélange. Cela est généralement réalisé par une technique essai-erreur en minimisant les écarts entre des points expérimentaux et les points calculés. Cette pratique empirique, si elle conduit au meilleur résultat pour un système binaire donné à une température donnée, entraîne également la disparition du caractère prédictif de l'équation d'état.

De plus, des données expérimentales ne sont pas toujours disponibles pour le système binaire en question. Ces constatations ont amené de nombreux auteurs à proposer des corrélations empiriques ou semi-empiriques pour l'estimation du paramètre d'interaction binaire de manière à rendre, au moins partiellement, à l'équation d'état son caractère prédictif. Certaines de ces corrélations ne s'appliquent qu'à des mélanges spécifiques, d'autres sont plus générales mais requièrent souvent des propriétés supplémentaires que celles requises par l'équation d'état elle-même.

La corrélation proposée par Chueh et Prausnitz [60] fut certainement l'une des premières à présenter une solide base théorique. Suivant la théorie de London, les auteurs proposèrent une corrélation applicable aux mélanges de paraffines qui requiert la connaissance du volume critique des deux corps purs  $i$  et  $j$ .

$$k_{ij} = 1 - \left[ \frac{\sqrt{\frac{1}{V_{c,i}^3} \frac{1}{V_{c,j}^3}}}{0,5 \left( \frac{1}{V_{c,i}^3} + \frac{1}{V_{c,j}^3} \right)} \right]^n \quad (III.53)$$

En 1990, Stryjek [61] proposa une corrélation permettant l'estimation du paramètre d'interaction binaire de l'équation d'état SRK modifiée. Celle-ci est applicable aux mélanges d'alcane linéaires et est dépendante de la température du mélange. L'auteur a souligné le fait que même si la dépendance à la température du coefficient d'interaction est modérée, l'utilisation d'un  $k_{ij}$  dépendant de la température permet d'améliorer significativement la modélisation de tels mélanges. La corrélation proposée est de la forme :

$$k_{ij} = k_{ij}^0 + k_{ij}^T(T - 273,15) \quad (III.54)$$

$k_{ij}^0$  et  $k_{ij}^T$  étant des paramètres constants pour un binaire donné issus de l'ajustement sur les données expérimentales. Même si cette corrélation est purement empirique, elle confère un caractère prédictif au calcul puisqu'elle peut être utilisée à des températures pour lesquelles des données expérimentales n'existent pas.

En 1992, Gao et al. [62] ont utilisé l'équation d'état PR78 avec des règles de mélange classiques pour représenter des mélanges d'hydrocarbures légers : alcènes légers, alcanes légers (jusqu'au décane), benzène, toluène et cyclohexane. Ils proposèrent une corrélation du coefficient d'interaction binaire dépendant de la température critique et du facteur de compressibilité critique des deux corps purs. La démarche théorique adoptée est dans la continuité de celle de Chueh et Prausnitz précédemment évoquée.

$$1 - k_{ij} = \left[ \frac{2(T_{c,i}T_{c,j})^{0,5}}{T_{c,i} + T_{c,j}} \right]^{Z_{cij}} \quad \text{avec} \quad Z_{cij} = \frac{Z_{c,i} + Z_{c,j}}{2} \quad (III.55)$$

Moins empirique que la corrélation précédente, elle nécessite la connaissance du facteur de compressibilité critique des corps purs  $Z_c$  donc du volume critique  $V_c$  des corps purs qui n'est malheureusement pas une donnée précisément connue, notamment pour les alcanes lourds. La dépendance du  $k_{ij}$  par rapport à la température est ici négligée.

Kordas et al. proposèrent également des expressions générales du coefficient d'interaction pour des mélanges méthane – hydrocarbure [63]. Ces expressions sont valables pour l'équation PR78 et pour une équation PR78 modifiée par ces mêmes auteurs. Ils proposèrent deux expressions du  $k_{ij}$ , la première à utiliser pour des alcanes (linéaires ou ramifiés) dont le nombre d'atomes de carbone  $NC$  est inférieur ou égal à 20 et la seconde pour des alcanes lourds  $NC > 20$ .

$$k_{ij} = -0,13409\omega + 2,28543\omega^2 - 7,61455\omega^3 + 10,46565\omega^4 - 5,2351\omega^5 \text{ pour } NC < 20$$

(III.56)

$$k_{ij} = -0,04633 - 0,04367 \ln \omega \text{ pour } NC > 20$$

### III.9.3. Les méthodes de contributions de groupes

Le concept de contributions de groupes repose sur le fait qu'il existe une infinité de molécules qui peuvent être « construites », d'un point de vue structure moléculaire, par assemblage d'un nombre restreint de groupes élémentaires. S'il est illusoire de penser pouvoir recueillir des données expérimentales sur les propriétés de toutes les molécules, on peut envisager le développement de méthodes permettant l'estimation de ces propriétés en décomposant les valeurs de ces propriétés en contributions que l'on attribue aux groupes constitutifs de la molécule. La correspondance entre un groupe et sa contribution à une propriété permet ainsi la prédiction de la propriété considérée pour une structure moléculaire originale, constituée de plusieurs groupes dont la contribution est connue.

#### III.9.3.1. Application aux corps purs

Les méthodes de contributions de groupes ont pour but l'estimation de certaines propriétés des corps purs telles que la température critique, la pression critique, le facteur acentrique ou encore le volume molaire critique. En effet, ces données sont essentielles en vue de l'utilisation de modèles tels que la loi des états correspondants ou les équations d'état. Des données expérimentales n'étant pas toujours disponibles, il est nécessaire de pouvoir estimer ces propriétés pour de nombreux composés. Les premières méthodes d'estimation sont nées, voici une cinquantaine d'années, de la constatation que les propriétés des corps purs d'une série homologue (n-alcanes par exemple) évoluent de manière régulière avec la longueur de la chaîne. Cela conduisit à fractionner la valeur de cette propriété et à attribuer les fractions aux groupes du corps pur considéré.

D'une manière générale, la contribution d'un groupe (à une propriété spécifique) est obtenue par un ajustement des données expérimentales, c'est-à-dire en utilisant les mesures expérimentales faites sur les molécules contenant le groupe en question. La construction d'une méthode de contributions de groupes démarre souvent des groupes présents dans les hydrocarbures saturés puis s'étend par l'ajout de liaisons, de cycles et d'atomes. Si les premières méthodes postulaient que les groupes peuvent être traités indépendamment de leur arrangement et de leurs voisins, il fut rapidement évident que des corrections étaient nécessaires pour améliorer les capacités prédictives des méthodes. C'est ainsi que les contributions de groupes couramment utilisées actuellement comprennent des corrections dues à la présence de groupes spécifiques (existence de plusieurs cycles dans la molécule par



exemple) et tiennent compte des effets de conformation et des effets de proximité. Les méthodes récentes présentent souvent plusieurs niveaux de contributions. Ces corrections, pour importantes qu'elles soient, entraînent une complexification de l'utilisation des méthodes au point qu'il peut devenir difficile d'effectuer le découpage en groupes d'une molécule, en particulier si elle est « hétérogène » (présence de groupes appartenant à différentes classes de composés).

Il semble évident que plus le nombre de groupes définis par une méthode est élevé, plus cette méthode est fiable. Mais la multiplication des groupes (notamment pour tenir compte des effets de proximité) peut entraîner un retour du modèle vers le « groupe ultime » : la molécule elle-même, faisant ainsi perdre l'avantage de l'utilisation d'une méthode de contributions de groupes. Il faut donc que le nombre de groupes distincts reste relativement faible mais pas au point de négliger des effets significatifs de la structure moléculaire sur les propriétés physiques.

Signalons que les méthodes de contributions de groupes s'appliquent généralement mal aux premiers membres des séries homologues (méthane et éthane pour la série des alcanes par exemple). Cependant, les propriétés de ces corps purs sont généralement bien connues expérimentalement.

Il existe un grand nombre de méthodes de contributions de groupes permettant l'estimation des propriétés critiques des corps purs. Il est très difficile d'établir des recommandations d'utilisation car nombre de ces méthodes peuvent donner des résultats très intéressants pour une classe de composés tandis que des résultats beaucoup moins fiables seront obtenus pour d'autres familles de composés. Certaines méthodes sont recommandées pour la prédiction de l'une des propriétés mais déconseillées pour les autres propriétés. Dans le cadre de cette étude, lorsque nous traitons un mélange dans lequel les propriétés critiques de l'un des constituants n'ont pas été mesurées expérimentalement, nous avons principalement recours à la méthode développée par Constantinou et Gani [64] ou encore à celle d'Avallée et al. [65].

S'il existe un très grand nombre de corps purs intervenant dans l'industrie chimique et pétrochimique, le nombre de mélanges possibles est évidemment encore plus élevé. D'où l'idée d'appliquer le raisonnement précédemment décrit pour les corps purs aux mélanges.

### III.9.3.2. Application aux mélanges

Le mélange n'est donc plus tout à fait considéré comme un mélange de produits mais plutôt comme un mélange de groupes fonctionnels. Des centaines de milliers de systèmes multi constituants peuvent être constitués de « seulement » une cinquantaine de groupes fonctionnels. Le but de cette approche est à nouveau de faciliter l'estimation de certaines propriétés des mélanges en l'absence de données expérimentales. On postule que les interactions moléculaires sont les résultantes d'interactions existant entre les groupements présents au sein du mélange. La plupart des méthodes de contributions de groupes

applicables aux mélanges ont pour but la prédiction de diverses grandeurs d'excès et particulièrement de l'énergie de Gibbs d'excès et donc des coefficients d'activité.

Les deux principales méthodes, ASOG et UNIFAC, ont une base commune puisqu'elles s'appuient toutes deux sur les hypothèses énoncées en 1962 par Wilson et Deal [66]. Ces hypothèses postulent que l'énergie de Gibbs molaire partielle d'excès d'un constituant  $i$  dans un mélange est égal à la somme de deux contributions : une contribution dite combinatoire correspondant aux différences de taille et de forme des constituants du mélange et une contribution résiduelle correspondant aux interactions entre groupes. Dans le terme résiduel, la notion de mélange de composés est donc supplantée par une notion de mélange de groupes.

En ce qui concerne la méthode ASOG (Analytical Solution Of Groups), la contribution combinatoire s'exprime selon la théorie de Flory-Huggins tandis que, dans le terme résiduel, les coefficients d'activité des groupes sont calculés à l'aide de l'équation de Wilson. Les paramètres d'interaction de groupes dépendent de la température et sont obtenus par régression des données expérimentales d'équilibre liquide – vapeur. Un nombre important de ces paramètres ont été reportés par Derr et Deal [67], Kojima et Tochigi [68] et Tochigi et al. [69].

Quant à la méthode UNIFAC (Universal quasichemical Functional group Activity Coefficients), proposé en 1975 par Fredenslund et al. [70], elle suit également le formalisme proposé par Wilson mais l'expression du terme combinatoire et du terme résiduel ainsi que la définition des groupes diffèrent de la méthode ASOG. UNIFAC est certainement la méthode la plus utilisée et la matrice des paramètres d'interaction de groupes, déterminés par corrélation de données expérimentales, a régulièrement été étendue. Plusieurs modèles de calcul d'équilibre liquide – vapeur, par une approche combinée, utilisent la méthode UNIFAC pour l'estimation des coefficients d'activité en phase liquide. C'est notamment le cas du modèle PSRK déjà mentionné plus haut.

Toujours concernant les mélanges, Pénéloux et al. [71] ont établi une méthode de contributions de groupes permettant l'estimation du paramètre d'interaction binaire pour une équation d'état de type Peng et Robinson modifiée. Ces travaux, d'une grande importance, ont permis pour la première fois d'obtenir une expression théorique du coefficient d'interaction binaire  $k_{ij}$ .

#### III.9.4. Description du modèle PR78

Le présent paragraphe est dédié à la description du modèle utilisé durant cette thèse : le modèle PPR78 (Predictive 1978, Peng–Robinson equation of state). Il s'agira évidemment de rappeler l'équation d'état ainsi que les règles de mélange associées mais également de présenter l'expression théorique du coefficient d'interaction binaire  $k_{ij}$  complétée d'un rappel des travaux dont elle est issue.

### III.9.4.1. Les travaux de Pénélox

Nous l'avons dit précédemment, l'approche consistant à combiner une équation d'état et un modèle de  $g^E$  par le biais des règles de mélange a reçu une grande attention dans un passé récent. Alors que la plupart des méthodes couplant équation d'état et modèle de  $g^E$  développées utilisent UNIFAC comme modèle de  $g^E$ , la méthode qui fut développée par Pénélox et al. [71] utilise une expression de type Van Laar comme modèle de  $g^E$ . Si l'on considère un mélange de  $C$  constituants à la température  $T$ , cette expression s'écrit sous la forme :

$$g^E = \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C x_i x_j b_i b_j E_{ij}(T)}{\sum_{i=1}^C x_i b_i} \quad (\text{III.57})$$

S'appuyant sur les travaux de Kehiaian et al. [72], Pénélox et al. développèrent une méthode de contributions de groupes pour calculer le coefficient d'interaction  $E_{ij}(T)$  afin d'obtenir un modèle purement prédictif. Quant à l'équation d'état, ces auteurs utilisèrent l'équation cubique générale corrigée, parfois appelée "équation d'état de type Peng et Robinson translaturée", déjà évoquée précédemment (voir équation III.50). Durant ces travaux, Pénélox et al. obtinrent un résultat très intéressant : ils parvinrent à montrer que la combinaison d'une équation d'état cubique et d'un modèle de  $g^E$  de type Van Laar équivalait en fait, à utiliser des règles de mélange classiques comprenant un coefficient d'interaction binaire  $k_{ij}$  dépendant de la température. Ayant établi une relation entre le coefficient  $E_{ij}$  de l'expression de Van Laar et  $k_{ij}$ , ils obtinrent finalement une expression théorique du coefficient d'interaction binaire, expression dans laquelle intervient la température. Un tel résultat est extrêmement important car il est très difficile d'établir un lien entre le coefficient d'interaction binaire et les constituants du mélange ou la température de celui-ci.

Malgré ces importants résultats et les bonnes qualités prédictives de cette approche, le modèle proposé par Pénélox et al. présente quelques désavantages. On peut notamment citer le fait que l'équation d'état utilisée n'est pas l'équation d'état originale de Peng et Robinson mais une équation d'état cubique translaturée. Signalons également que le calcul de la fonction  $\alpha(T)$  de ce modèle nécessite la définition de deux types de corps purs : ceux qui interviennent avec de très faibles pressions de vapeur, pour lesquelles la fonction  $\alpha(T)$  est calculée par la méthode de Carrier–Rogalski–Pénélox [73] tandis que, pour les autres composés, la fonction est calculée à l'aide d'une expression de type Soave [74]. L'utilisation de la méthode de Carrier–Rogalski–Pénélox nécessite la connaissance des propriétés critiques du composé traité mais aussi sa température d'ébullition normale ainsi que l'ajustement d'un paramètre sur les données de pression de vapeur de ce composé, si toutefois de telles données existent. En ce qui concerne la mise en œuvre de la méthode de contributions de groupes proposée, celle-ci n'est pas triviale car le découpage des molécules en groupes élémentaires est parfois assez difficile à comprendre. Enfin, cette méthode de contributions de groupes ayant été développée voici 20 ans, la base de données

expérimentale constituée pour ajuster les paramètres de la méthode était nécessairement réduite.

Toutes ces raisons peuvent expliquer la faible utilisation de ce modèle théorique. Cependant, de notre point de vue, le développement de ce modèle représente un progrès important car celui-ci constitue un pont entre les règles de mélanges classiques, avec coefficient d'interaction  $k_{ij}$ , et les méthodes couplant une équation d'état à un modèle de  $g^E$ .

S Vitu et J.N Jaubert, dans le cadre de leurs travaux de recherche, ont développé une méthode de contributions de groupes permettant l'estimation du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng et Robinson (PR78). Ce modèle thermodynamique appelé PPR78 (predictive 1978, Peng–Robinson equation of state [75-76] sera utilisé dans le cadre de cette thèse.

### III.9.4.2. Le modèle PPR78

Le modèle PPR78 utilise l'équation d'état cubique de Peng et Robinson, publiée en 1976 et améliorée en 1978 associé à une utilisation d'une méthode de contributions de groupes pour le calcul du coefficient d'interaction binaire qui le rend purement prédictif et aux règles de mélange classiques pour le traitement des mélanges.

#### III.9.4.2.1. Rappel de l'équation d'état et des règles de mélange

De façon à définir précisément notre modèle, nous rappelons ci-dessous l'équation d'état PR78 ainsi que les règles de mélange classiques que nous utilisons.

Pour un corps pur  $i$ , l'équation PR78 s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v - b_i)} \quad (III. 58)$$

Avec

$$\begin{aligned} R &= 8,314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ b_i &= 0,0777960739 \left( \frac{RT_{c,i}}{T_{c,i}} \right) \\ a_i &= 0,457235529 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \end{aligned} \quad (III. 59)$$

$$\text{Si } \omega_i \leq 0,491 \quad m_i = 0,37464 + 1,5422\omega_i - 0,26992\omega_i^2$$

Si  $\omega_i > 0,491$   $m_i = 0,379642 + 1,48503\omega_i - 0,164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3$

$P$  est la pression,  $T$  la température,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $v$  le volume molaire.  $T_{c,i}$ ,  $P_{c,i}$  et  $\omega_i$  sont respectivement la température critique, la pression critique et le facteur acentrique du corps pur  $i$ .

L'application d'une telle équation d'état à des mélanges nécessite l'utilisation de règles de mélange. Le modèle PPR78 est mis en œuvre au moyen de règles de mélange classiques :

$$a = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) ; \quad b = \sum_{i=1}^C z_i b_i \quad (III.60)$$

$z_k$  est la fraction molaire du constituant  $k$  dans le mélange et  $C$  le nombre de constituants du mélange. Les paramètres  $a_i$  et  $b_i$  sont calculés à l'aide des expressions III.59.  $k_{ij}(T)$  est le paramètre d'interaction binaire caractérisant les interactions moléculaires entre les molécules  $i$  et  $j$  du mélange. Lorsque  $i = j$  ;  $k_{ij} = 0$  et  $k_{ij} = k_{ji}$ .

#### III.9.4.2.2. Expression du coefficient d'interaction binaire $k_{ij}(T)$

L'expression utilisée pour le calcul de  $k_{ij}(T)$  est issue des travaux de Pénéloux et al. précédemment décrits. Cette expression prend en compte les groupes constitutifs du mélange et la température de celui-ci :

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left(\frac{298,15}{T}\right)^{A_{kl} - 1} - \left(\sqrt{\frac{a_i(T)}{b_i}} - \sqrt{\frac{a_j(T)}{b_j}}\right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i(T) a_j(T)}}{b_i b_j}} \quad (III.61)$$

Dans cette expression,  $T$  est la température,  $a_i$  et  $b_i$  sont calculés à l'aide des expressions III.59 tandis que  $N_g$  est le nombre total de groupes définis par la méthode.

Les indices  $k$  et  $l$  réfèrent à deux groupes différents.  $\alpha_{ik}$  correspond à la fraction de la molécule  $i$  occupée par le groupe  $k$  c'est-à-dire l'occurrence du groupe  $k$  dans la molécule  $i$  divisée par le nombre total de groupes présents dans la molécule  $i$ .  $A_{kl}$  et  $B_{kl}$  sont des paramètres constants que l'on peut qualifier de paramètres d'interaction de groupes ou encore de paramètres de contributions de groupes. La détermination de ces paramètres constitue le cœur du travail de J.N Jaubert [75-76]. Les groupes  $k$  et  $l$  étant deux groupes distincts, on a  $A_{kl} = A_{lk}$ ,  $B_{kl} = B_{lk}$  tandis que  $A_{kk} = A_{ll} = B_{kk} = B_{ll} = 0$ .

Le modèle PPR78 est donc défini par les expressions III.58 à III.61. Il est à noter que pour calculer le coefficient d'interaction binaire,  $k_{ij}$ , à une température donnée entre deux constituants  $i$  et  $j$  d'un mélange, il suffit de connaître la température  $T$  du mélange, la

température critique des deux corps purs  $T_{c,i}$  ;  $T_{c,j}$ , la pression critique  $P_{c,i}$  ;  $P_{c,j}$ , le facteur acentrique des deux constituants  $\omega_i$  ;  $\omega_j$  et la décomposition en groupes élémentaires de chaque molécule  $a_{ik}$  ;  $a_{jk}$ .

Le fait qu'il ne soit pas nécessaire d'utiliser d'autres données que celles nécessaires à la résolution de l'équation d'état ( $T_c$  ;  $P_c$  ;  $\omega$ ) constitue l'un des avantages de l'approche proposée. En effet, nous avons vu au paragraphe précédent que de nombreuses corrélations empiriques permettant l'estimation du  $k_{ij}$  faisaient intervenir des propriétés supplémentaires telles que le volume critique, données qui ne sont pas toujours disponibles.

L'autre point important relatif à notre approche est que la formule III.61 rend le  $k_{ij}$  dépendant de la température du mélange. Ce point clé, combiné à la méthode de contributions de groupes, confère bien à ce modèle un caractère purement prédictif.

### III.10. Calcul de la quantité de matière évaporée à l'interface liquide-gaz

Le phénomène d'évaporation a fait l'objet de nombreuses recherches au niveau de la surface libre d'un liquide. Ce phénomène est mal connu et les résultats obtenus sont souvent empiriques et difficilement généralisables. Son étude est très complexe et va au-delà du cadre de cette thèse.

Etant un mélange multi espèces et stocké au environ de  $-160^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique, c'est à dire à des conditions proches du point d'ébullition de son constituant majoritaire à savoir le méthane, l'évaporation à la surface libre du GNL est tout aussi mal connue.

L'estimation de la quantité de matière évaporée à l'interface liquide-gaz nécessite la connaissance à chaque instant de l'état global du système.

Les équations précédemment décrites permettent de rendre compte de l'état thermodynamique de la cuve et ainsi fournir toutes les informations nécessaires pour le calcul du BOG naturel. Plusieurs approches existent pour estimer l'évaporation à l'interface liquide-gaz.

#### III.10.1. Le modèle de Hertz-Knudsen

Une cuve remplie de GNL composé de liquide dans l'état thermodynamique ( $P_l, T_l$ ) en contact avec sa vapeur dans l'état ( $P_g, T_g$ ). Leurs températures, leurs pressions et les potentiels chimiques de chaque constituant  $\mu(P, T)$  étant en général différents, il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre ces deux phases.

Cette situation est appelée hors-équilibre thermique et thermodynamique. Il convient de remarquer que la définition de pressions et de températures pour chacune des deux phases implique déjà une forme d'équilibre local, c'est-à-dire de régularité de la distribution

statistique des particules qui composent le fluide. Des cas de déséquilibre total relèveraient de la dynamique moléculaire et de la physique statistique.

Le retour à l'équilibre vers lequel le système va tendre, va se faire par échange de matière et d'énergie entre les phases avec le respect du principe de conservation de ces dernières.

Le changement de phase, peut ainsi être défini ici, comme un échange de masse entre les phases liquide et vapeur afin de retrouver une situation de retour à l'équilibre thermodynamique.

Les travaux de M. Bond et H. Structura [77], V. K. Badam et al. [78] et J. P. Caputa et H. Struchtrup [79] synthétisent les principaux modèles décrivant l'échange de masse à une interface franche hors-équilibre. Le modèle de ce type le plus emblématique est le modèle de Hertz-Knudsen.

Ce modèle développé originellement par Hertz et Knudsen à la fin du XIXe siècle décrit le flux de masse interfacial en fonction des conditions thermodynamiques locales comme

$$J_{g \rightarrow l} = \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} (P - P^{sat}(T)) \quad (III. 62)$$

où  $M$  est la masse molaire de l'espèce chimique considérée,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $\alpha$  un coefficient supposé constant appelé coefficient d'accommodation.

Le coefficient  $\alpha$  a été ajouté a posteriori pour expliquer le désaccord du modèle avec l'expérience. À l'échelle microscopique, il peut s'interpréter comme une probabilité pour une molécule de réagir avec l'interface, diminuant ainsi le flux de masse totale à l'interface. À une échelle supérieure, il peut s'interpréter comme une vitesse adimensionnée de retour à l'équilibre. Dans les travaux de R. Marek et J. Straub [80] quelques résultats concernant l'évaluation de  $\alpha$  sont passés en revue. Aucun consensus n'a été trouvé dans la littérature pour donner une valeur précise à ce coefficient.

Ce modèle a été amélioré par Schrage [81] pour prendre en compte la vitesse du gaz au voisinage de l'interface et le débit maximal imposé par le point de Chapman-Jouguet [83]. Les modèles concurrents prennent une forme similaire d'un flux de masse fonction du déséquilibre entre les phases. La thermodynamique hors équilibre [82] permet de proposer une expression pour le flux de masse à l'interface sous la forme

$$J_{g \rightarrow l} \propto \frac{\mu_g - \mu_l}{T} \quad (III. 63)$$

Comme dans le cas du modèle de Hertz-Knudsen, la vitesse de relaxation est proportionnelle au déséquilibre entre les phases, via un coefficient de proportionnalité mal connu. Le modèle

obtenu sera linéarisé pour obtenir une forme similaire à celle du modèle de Hertz-Knudsen (III. 62)

Celle proposée par Collier et Thome (1999) et utilisée dans la plupart des codes CFD, définit le débit d'évaporation par :

$$\dot{m}_{bog} = \alpha S_{interface} \sqrt{\frac{M_{lng}}{2\pi RT_{lng}}} (P_{sat}(T_{lng}) - P_{ng}) \quad (III. 64)$$

Avec

$P_{ng}(Pa)$  : Pression dans la phase vapeur

$P_{sat}(Pa)$ : Pression de saturation calculée

$\alpha$  : Coefficient d'accommodation (déterminé expérimentalement)

$R (J.K^{-1}.mol^{-1})$ : Constante des gaz parfaits

$M_{lng}(kg.mol^{-1})$  : Masse molaire du GNL

Il y a donc évaporation si et seulement si  $P_{sat} > P_{ng}$  sinon il y a condensation.

### III.10.2. Le modèle de Hashemi-Wesson

Une autre approche basée sur le modèle de Hashemi-Wesson permet aussi d'estimer la quantité de matière évaporée.

En effet, ce modèle a été développé par Hashemi et Wesson [41], dans le cadre des réservoirs de GNL afin d'étudier la réponse de la phase liquide aux changements de pression dans la phase gazeuse.

L'idée de base du modèle, est de relier l'évaporation à un état de sursaturation du liquide en dessous de la surface libre. Les auteurs considèrent que la chaleur nécessaire à l'évaporation est fournie de manière continue par le volume de liquide sous la surface libre. Une partie de cette chaleur est celle provenant du milieu extérieur et traversant les parois de l'isolation en contact avec le liquide. Une autre partie peut également provenir de l'énergie prélevée sur la chaleur sensible du liquide abaissant ainsi la température de cette dernière au niveau de la surface libre. Ce refroidissement va ainsi réduire l'écart positif de température entre le volume de liquide et la surface et donc le taux d'évaporation.

Pour construire le modèle, les auteurs sont partis sur une corrélation donnant le nombre de Nusselt pour une couche fluide horizontale comprise entre une surface inférieure chauffée et une surface supérieure refroidie :

$$Nu = C R_a^{1/3} \quad (III. 65)$$

Où le  $N_u$  représente le nombre de Nusselt qui peut aussi être exprimé par:

$$N_u = \phi_{ev} \frac{e}{\lambda} \Delta T \quad (III. 66)$$



Et  $R_a$  le nombre de Rayleigh qui représente le rapport entre la force d'Archimède et la force visqueuse et exprimé par :

$$R_a = \frac{g\beta\Delta T e^3}{\alpha\nu} \quad (III. 67)$$

$\Delta T$  est la différence de température entre les deux points de part et d'autre de la surface libre et distants d'une épaisseur  $e$ .

Dans le cadre de ce modèle, le coefficient empirique  $C$  vaut 0,13 d'après Jacob [43].

On en déduit l'expression de la densité de flux thermique au niveau de la surface libre :

$$\phi_{ev} = C\lambda \left(\frac{g\beta}{\alpha\nu}\right)^{1/3} \Delta T^{4/3} \quad (III. 68)$$

Cette dernière formule montre que la densité de flux d'évaporation est indépendante de l'épaisseur de la couche interfaciale dans le cas d'un écoulement turbulent.

La densité de flux massique d'évaporation s'obtient en divisant la densité de flux d'évaporation par la chaleur latente de vaporisation :

$$\dot{m}_{bog} = C \frac{\lambda}{L_v} \left(\frac{g\beta}{\alpha\nu}\right)^{1/3} \Delta T^{4/3} \quad (III. 69)$$

Comme l'évaporation va se produire au niveau de la surface libre du GNL dans le cadre de cette thèse, la densité de flux massique d'évaporation dans le cas d'un écoulement turbulent est obtenue par :

$$\dot{m}_{bog} = \frac{C\lambda_{lng}S_{ng\rightarrow lng}}{L_v} \left(\frac{g\beta_{lng}}{a_{lng}\nu_{lng}}\right)^{1/3} \Delta T^{4/3} \quad (III. 70)$$

Avec

$\phi_{ev} (W \cdot m^{-2})$  : Densité de flux thermique à l'interface liquide-gaz

$\beta_{lng} (K^{-1})$  : Coefficient de dilatation thermique du GNL

$\lambda_{lng} (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$  : Conductivité du GNL

$\nu_{lng} (m^2 \cdot s^{-1})$  : Viscosité cinématique du GNL

$C$  : Coefficient empirique pour la convection naturelle en régime turbulent

$a_{lng} (m^2 \cdot s^{-1})$  : Diffusivité thermique du GNL

$\Delta T = T_{sat} - T_{GNL}$  : Ecart de température entre le GNL et la température de saturation.

$L_v (J \cdot kg^{-1})$  : Chaleur latente du GNL

$S_{ng\rightarrow lng} (m^2)$  : Surface de l'interface entre la vapeur et le GNL

## **Chapitre IV**

### **Résultats de simulations et discussions**

---

#### **IV.1. Le Boil-Off Rate (BOR) opérationnel**

##### **IV.1.1. Définition**

Aujourd'hui la mesure de la performance énergétique d'un méthanier est faite à partir d'un concept appelé Boil-Off Rate (BOR) Design. On parle de "Design" car cette valeur du BOR est calculée a priori en avant-projet sous des hypothèses bien définies par le code Gaz. Le BOR design est une valeur théorique et contractuelle permettant de donner une indication sur la performance thermique du système d'isolation qui équipe un navire. Elle est obtenue via un calcul de puissance thermique qui traverse les différentes surfaces de l'isolation cryogénique qui protège le méthanier. Elle ne prend pas en compte l'évolution de la température de la cargaison au cours du temps, ni l'évolution de la composition au cours du temps, ni des états de mers, ni de la consommation du moteur du navire.

Contrairement au BOR Design, le Boil-Off Rate (BOR) opérationnel est un nouveau concept qui permet de mesurer et simuler la performance énergétique réelle d'un navire transportant du GNL soit via des données opérationnelles récoltées après des trajets du navire soit par la modélisation des phénomènes physiques complexes. Il prend en compte les aspects thermiques, thermodynamiques, changements de phase et sloshing pour prédire une performance réelle du navire suivant des profils opérationnels (trajectoire, vitesse, états de mers, composition initiale de la cargaison chargée, température initiale de la cargaison chargée, pression d'opération des cuves durant le voyage...)

##### **IV.1.2. Schéma de fonctionnement**

Les méthaniers sont des navires qui sont propulsés par leur cargaison. En effet une partie du Boil-Off Gas (BOG) ou gaz évaporé est utilisé pour répondre à la demande des moteurs et une autre partie va à la torchère ou GCU (Gas Combustion Unit) dans le cas où le débit de gaz évaporé est supérieur à la consommation des moteurs pour propulser le navire.

Dans le cas où la quantité de gaz évaporé est inférieure à la demande des moteurs, un équipement appelé Forcing vaporiser qui est un échangeur va extraire du GNL dans la cuve et forcer son évaporation afin de combler la différence entre l'évaporation naturelle et la demande des moteurs. Ce gaz généré par évaporation forcée est appelé FBOG (Forcing Boil-Off Gas).

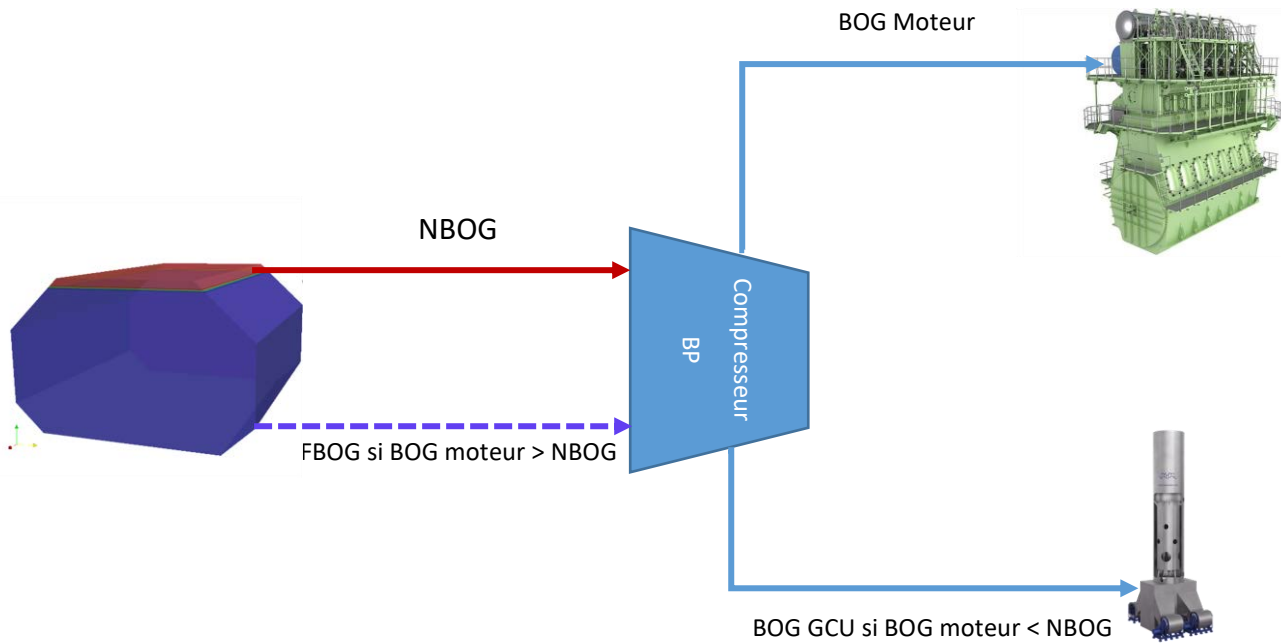


Figure 27 – Fonctionnement de la chaîne de production et de consommation du gaz généré par un méthanier.

La figure (27) décrit le fonctionnement de la chaîne de production et de consommation du gaz généré sur un méthanier. On peut voir grâce à ce schéma que la production de gaz est faite soit avec de l'évaporation naturelle c'est-à-dire la quantité de gaz qui sort naturellement des cuves du méthanier pour éviter la surpression de ces dernières ou NBOG (Natural Boil-Off Gas), soit par évaporation forcée ou FBOG (Forced Boil-Off Gas) du GNL pour combler la demande des moteurs en cas de déficit du NBOG. On peut donc définir le boil-off produit comme étant la somme du boil-off évaporé naturellement et du boil-off obtenu par évaporation forcée selon l'équation suivante :

$$BO_{produit} = NBOG + FBOG \quad (IV.1)$$

La figure (28) décrit également les unités consommatrices du gaz produit.

En effet le gaz produit est consommé soit par le moteur pour propulser le navire soit par une torchère qui brûle l'excès de gaz si le NBOG est supérieur au débit de gaz nécessaire pour satisfaire la demande des moteurs. C'est de la perte sèche. On va ainsi définir le boil-off consommé avec la formule suivante :

$$BO_{consommé} = BOG_{moteurs} + BOG_{GCU} \quad (IV.2)$$

Les définitions de BO produit et consommé vont nous servir dans la manière d'expliciter le concept du BO opérationnel.

Comme défini précédemment, le BO opérationnel est une estimation très fine de la performance d'un méthanier en conditions réelles.

Les problématiques rencontrées s'orientent autour de la thermodynamique du GNL en conditions réelles de navigation. La maîtrise des lois physiques d'évolution des variables d'état

dans les phases vapeur et liquide est cruciale. De plus on se place dans le cadre de mélanges multi-espèces dont la composition change au cours du temps.

Pour mettre en place cette approche, la modélisation de phénomènes physiques complexes a été entreprise. Parmi eux la thermique (conduction, convection et rayonnement), la thermodynamique du gaz naturel et de gaz naturel liquéfié ainsi que le vieillissement du GNL. Des modèles d'échange à l'interface liquide-gaz sont utilisés pour modéliser de l'évaporation du GNL au cours du temps.

Néanmoins le développement de cette approche requiert la connaissance de profils opérationnels. Un profil opérationnel est l'ensemble des paramètres qui caractérisent la navigation d'un méthanier. Dans le cadre de cette thèse on définit un profil opérationnel comme étant l'ensemble des données d'entrée du modèle pour évaluer la performance opérationnelle du méthanier.

Dans un profil opérationnel on doit avoir :

- Un profil de température de la mer et de l'air (données météo)
- Un profil de pression durant un voyage
- Un profil de vitesse durant le voyage
- Une courbe de consommation du moteur en fonction de la vitesse
- Un profil d'état de mer durant le voyage (l'amplitude et la fréquence des mouvements du bateau)

Ces données sont soit récupérées de mesures à bord de méthaniers ayant déjà effectués ce type de trajet ou établis par un opérateur sur la base d'hypothèses de navigation bien définies.

De ce fait pour évaluer la performance opérationnelle d'un méthanier, en plus de définir son profil opérationnel sur un trajet, il faut connaître sa capacité, le système d'isolation qui l'équipe qui va donner la quantité de chaleur qui va pénétrer dans les cuves et chauffer la cargaison.

Le schéma ci-dessous représente le fonctionnement du calcul du BOR opérationnel.

Dans cette description, la vitesse, la pression, les états de mers, la technologie d'isolation et les données météo sont des données d'entrée du modèle BO opérationnel expliquant l'importance de définir un profil opérationnel.

La vitesse durant le voyage défini dans le profil opérationnel va permettre au modèle de calculer la consommation énergétique du navire pour le propulser au cours du temps, grâce à une fonction mathématique déduite à partir des données opérationnelles du navire collectées sur d'autres voyages ou à partir des données fournies par le constructeur des moteurs. La figure (29) montre la courbe de consommation du navire en fonction de la vitesse.

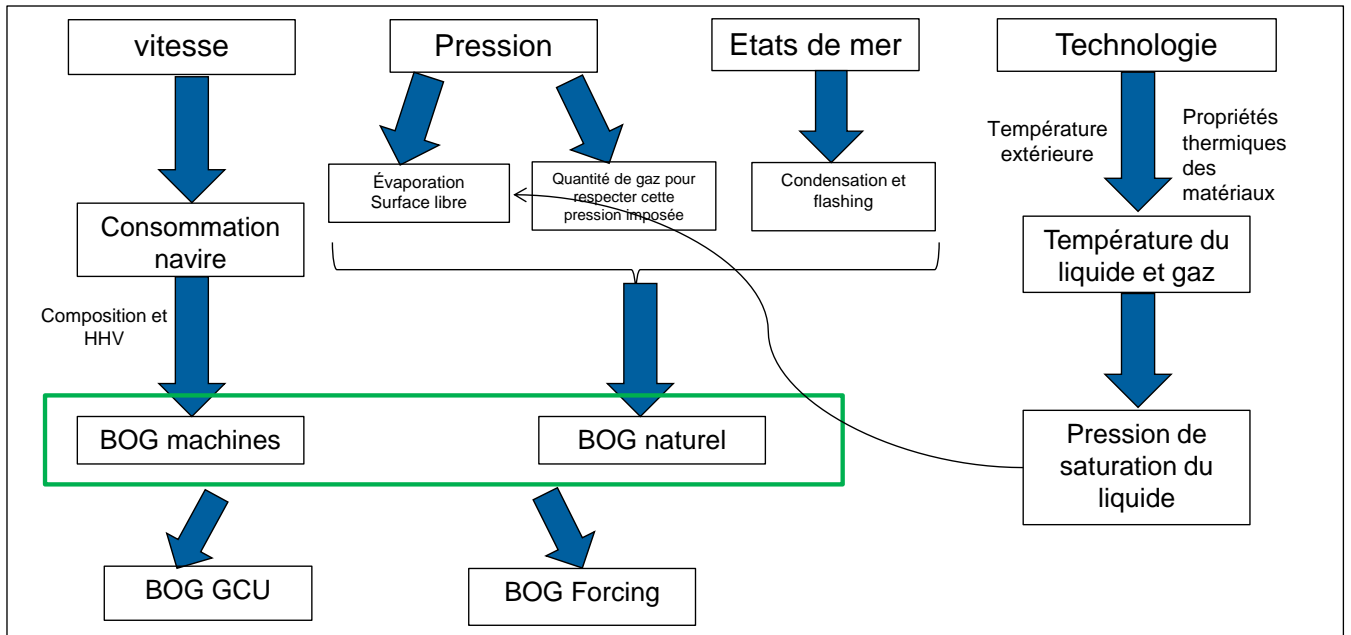


Figure 28 – Schéma de fonctionnement du calcul du BOR opérationnel

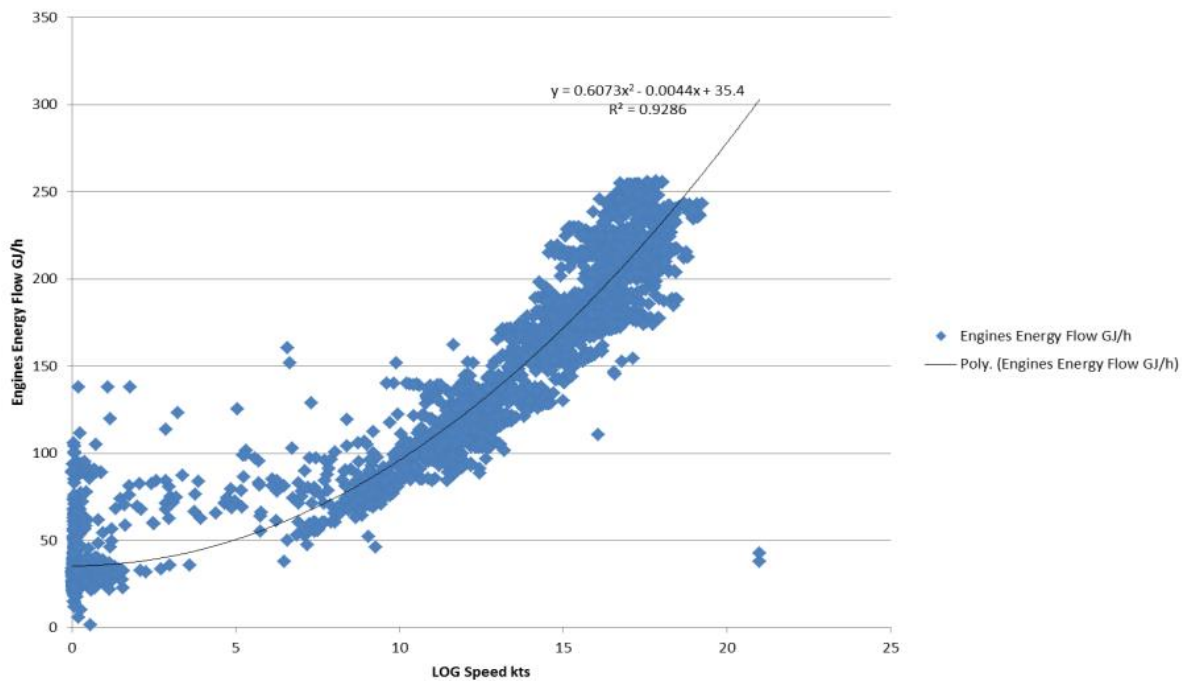


Figure 29 – Courbe de consommation du navire en fonction de la vitesse

Cette courbe est construite à partir de données opérationnelles récupérées sur un navire qui donne la puissance en fonction de la vitesse sur dix voyages de ce navire.

L'analyse de cette courbe nous montre que sur des vitesses faibles, c'est-à-dire lorsque le navire est à l'arrêt, la consommation énergétique des moteurs n'est pas nulle. Ceci s'explique par le fait qu'en plus de propulser le navire, les moteurs sont également utilisés pour générer de l'électricité à bord du méthanier pour les demandes de l'équipage et des machines qui

restent en fonctionnement pendant l'arrêt. On peut également observer que c'est dans ces zones qu'on a la plus grande dispersion dans les mesures et cette dispersion est visible jusqu'à une vitesse du navire à 5 nœuds. Lorsque le navire navigue, on constate que la mesure devient moins dispersée à mesure que la vitesse augmente. Cette amélioration de la précision de la mesure s'explique par le fait que la consommation énergétique pour l'équipage est négligeable devant la consommation énergétique pour propulser le navire.

Ces données réelles permettent ainsi d'établir un polynôme décrivant la consommation énergétique du navire en fonction de la vitesse à injecter dans le modèle BOR effectif avec une marge d'erreur de la mesure qui va être prise en compte dans la modélisation.

La courbe de consommation du navire en fonction du temps est alors définie par le polynôme suivant :

$$P(\text{vitesse}) = a_0 + a_1 * \text{vitesse} + a_2 * \text{vitesse}^2 + a_3 * \text{vitesse}^3 \quad (IV.3)$$

Les coefficients  $a_0, a_1, a_2, a_3$  sont déterminés expérimentalement via les données opérationnelles. Ce polynôme est implémenté dans le modèle pour calculer la puissance énergétique du bateau à chaque itération temporelle.

Une fois que la puissance nécessaire est calculée, le modèle calcule le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) du mélange gazeux afin d'obtenir l'équivalent de la puissance énergétique en débit massique selon la formule suivante :

$$BOG_{\text{moteurs}} = \frac{P(\text{vitesse})}{PCS_{\text{mélange}}} \quad (IV.4)$$

Or pour calculer le PCS, il faut connaître la composition du mélange gazeux à chaque instant du voyage. De ce fait, il est donc primordial de connaître la composition du mélange initial et de la composition au cours du temps.

$$PCS_{\text{mélange}} = \sum x_i PCS_i \quad (IV.5)$$

La pression des cuves imposée dans le profil opérationnel et qui est également une donnée d'entrée du modèle, permet grâce au modèle d'évaporation de Collier et Thome (**Eq III.64**) de calculer l'évaporation du GNL à la surface libre. Cette donnée d'entrée permet également grâce à une loi d'état, de calculer la quantité de gaz qu'il faut évacuer de la cuve vers l'extérieur (NBOG) pour respecter la pression imposée.

Les états de mers imposés, vont permettre de calculer les échanges de matière dus aux mouvements du liquide dans la cuve grâce aux modèles de condensation et de flashing décrits respectivement par les (**Eq III.14**) et (**Eq III.20**).

Ainsi une fois qu'on a la quantité de gaz évaporée sur la surface libre grâce à la pression imposée par le profil opérationnel, avec la quantité de matière à extraire de la cuve avec cette pression imposée par le biais d'une loi d'état et la quantité de matière évaporée par sloshing grâce aux modèles de condensation et de flashing, on peut en déduire la quantité de boil-off évaporé naturellement (NBOG).

Par conservation de la masse le NBOG est défini par la relation suivante :

$$NBOG = \sum m_{bog} - \sum m_{cond} + \sum m_{flash} + \sum (m_{ng} - m_{ng_{old}}) \quad (IV.6)$$

Le choix de la technologie d'isolation est important dans cette analyse du BOR opérationnel car il va définir les flux de chaleur qui chauffent la cargaison. En fonction des technologies les flux de chaleur ne sont pas les mêmes. Et il est très important de bien modéliser le réchauffement du liquide dans la cuve car c'est l'évolution de sa température qui va piloter l'évolution des variables thermodynamiques, de l'évaporation et de la composition au cours du temps.

Ainsi le système d'isolation choisi va permettre, grâce à un bilan de conservation de l'énergie de connaître l'évolution de la température du liquide et du gaz et donc de connaître la pression de saturation du mélange liquide. Cette dernière va être utilisée par le modèle d'évaporation de Collier et Thome (**Eq III.64**) et va donc permettre de connaître la température à injecter dans la loi d'état pour calculer la quantité de gaz dans la cuve à pression donnée connaissant le volume.

Une fois que toutes ces informations sont connues, un bilan masse est effectué à la fin pour soit calculer le débit de gaz à la GCU si la consommation des moteurs est inférieure au BO naturel ou le débit de gaz à forcer si jamais c'est le contraire qui est constaté.

En analysant ce concept, on voit bien qu'en plus d'estimer les performances futures d'un navire avec ses caractéristiques bien spécifiques en fonction d'un profil opérationnel donné, il permet également de mesurer la performance du modèle si des données opérationnelles existent. Car le principe est d'injecter certains paramètres issus de la mesure tels que les profils de vitesse, de pression, des températures environnementales et des états de mer afin de calculer la quantité de BOG produit et consommé via le modèle et de procéder à une comparaison des résultats de ces mêmes variables, mais également des températures de liquide et de gaz.

Dans le cadre de ce projet une série de données récoltée sur un navire qui a effectué 5 voyages en conditions chargés ou laden (cuves remplies à plus de 98% de leur capacité totale sera exploitée. Ces données vont servir à calibrer les modèles physiques et à mesurer la performance de la modélisation du BO opérationnel.

### IV.1.3. Les instruments de mesure étudiés dans le cadre de la thèse

Dans le cadre de ce projet, des données récoltées sur deux navires seront exploitées pour calibrer le modèle développé et mesurer sa performance en fonctions de certains paramètres comme le BOG naturel, la température du liquide et du gaz, la consommation des moteurs...

Ces données proviennent d'une base de données qui a été constituée dans le cadre d'une campagne de collectes de données sur des navires en opération. Ces données sont

directement collectées à partir du système d'instrumentation automatisé du navire AIS (Automated Instrumentation System) qui est le système de mesure et de contrôle officiel du navire.

Ce système de mesure collecte plus de 400 variables issues des capteurs installés sur le bateau. Nous allons, dans le cadre de cette thèse nous intéresser à quelques-unes de ces variables à savoir :

- **La mesure du niveau de liquide au cours du temps ou Filling Level (FL)**

Il existe plusieurs types d'instruments de mesure du volume dans la cuve d'un méthanier : le capteur à capacitance électrique, le flotteur, le radar et le laser.

Tous ces instruments peuvent être utilisés pour mesurer le niveau de liquide dans les cuves des méthaniers. D'habitude, dans chaque cuve sont installés deux ou trois de ces instruments de mesure. Un de ces instruments de mesure va être considéré comme prioritaire par l'affréteur et l'acheteur de la cargaison pour les opérations commerciales. Les autres instruments sont considérés comme instruments de secours en cas de dysfonctionnement du premier.

La précision requise pour ces instruments de mesure de niveau est de  $\pm 5mm$  pour une hauteur moyenne de liquide de  $35m$ .

Les capteurs de mesure de niveau les plus fréquemment utilisés sont le flotteur et le radar.

En effet un flotteur est un dispositif suspendu à une bande ou un ruban qui se déplace verticalement selon le niveau du liquide et le ruban sur lequel il est suspendu s'enroule ou se déroule sur un tambour dont la rotation est enregistrée. Ceci permet de connaître la position de la sonde et donc le niveau de liquide dans le réservoir. Avec les jauges à flotteur, il est nécessaire de prendre en compte la contraction du ruban en fonction de la température de la phase gazeuse et de la hauteur du liquide et de la densité du GNL qui va impacter la flottabilité de la jauge. Pour corriger ces effets, des tables de correction ont été mises en place. Les corrections de température ne sont requises que dans le cas d'un ruban en acier inoxydable. Dans le cas d'un ruban en invar, la contraction thermique est beaucoup moins importante et est généralement considérée comme négligeable. La précision de ce type de jauge, conçu pour une application marine, se situe dans l'intervalle  $[\pm 4mm ; \pm 8mm]$ .

Le radar ou la jauge de type micro-ondes fonctionne sur le même principe que le radar d'un navire. Un émetteur / récepteur est monté sur la cargaison et émet des signaux verticaux vers le bas vers la surface du liquide. Le signal est réfléchi par la surface, reçu par l'antenne de l'émetteur et renvoyé au panneau de contrôle. Le signal est ensuite traité pour déterminer la distance de la surface du liquide par rapport à l'émetteur et donc le vide. Un ou plusieurs émetteurs / récepteurs certifiés sont généralement installés pour servir de système de secours en cas de défaillance de l'équipement principal. La jauge radar nécessite un guide d'onde qui ressemble à un puits de tranquillisation. Cependant, ce puits est un composant critique et complexe ressemblant à un canon d'arme à feu. Une attention particulière doit être accordée aux atténuateurs de fond, qui peuvent limiter la hauteur de mesure minimale et donc la



précision si le montage n'est pas bien réalisé. La précision de ce type de jauge peut être  $\pm 5mm$  ou mieux.

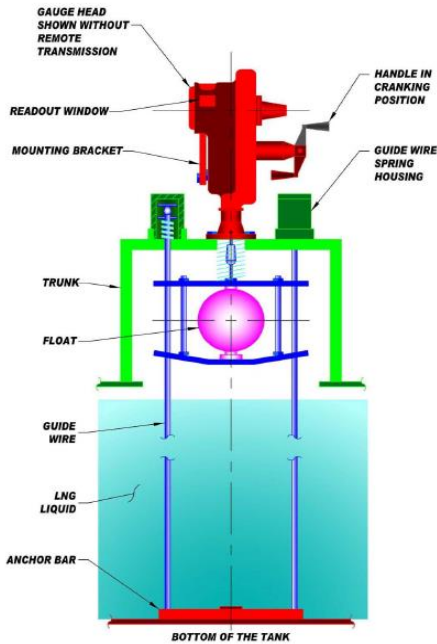


Figure 30 – Flotteur pour la mesure du volume

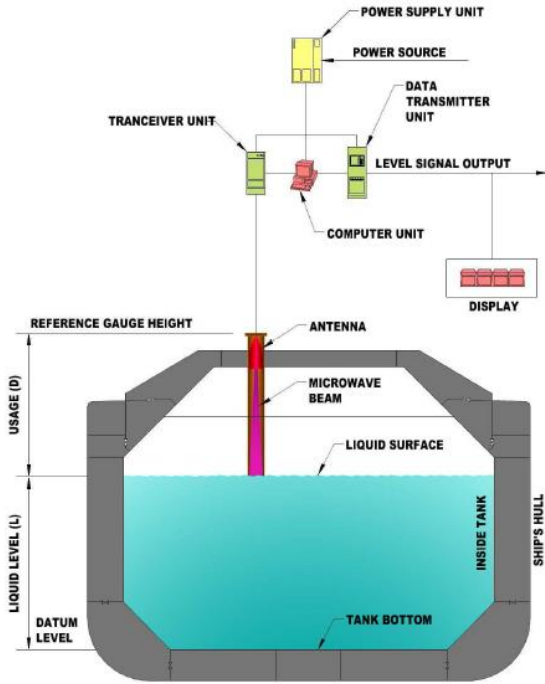


Figure 31 – Système radar laser pour la mesure du volume.

## - Mesure de la température

La température du GNL est mesurée par des sondes placées à différentes hauteurs dans la cuve. Ces capteurs sont généralement des sondes de température à résistance en platine à trois ou quatre fils (généralement Pt 100), généralement cinq par cuve de la cargaison. Les navires GNL récemment construits ont souvent aussi des capteurs de secours calibrés montés à côté de chaque capteur thermique principal, qui peuvent être sélectionnés et utilisés en cas de panne du capteur principal. Une sonde doit toujours être en phase liquide au fond du réservoir et une autre en phase vapeur au sommet du réservoir.

Ces sondes mesurent les températures à différents niveaux de la cuve ensuite ces mesures sont collectées à l'aide d'un ordinateur d'acquisition de données.

Le tableau 2 montre un exemple d'impression de températures de GNL lorsque les réservoirs sont remplis à 98% de GNL. La figure (32) montre un schéma des dispositifs de mesure de température installés sur un méthanier. Dans cet exemple, cinq sondes sont immergées dans du GNL dans chaque réservoir. Une sixième sonde (non représentée) est en phase vapeur au sommet du réservoir.

La température moyenne du liquide est calculée en utilisant la lecture de la température à chaque capteur de température individuel qui se trouve dans le liquide, et non la température moyenne de chaque cuve de la cargaison.

Les sondes sont testées et calibrées à intervalles réguliers. La précision des sondes en platine varie entre 0,1 et 0,2 ° C pour une température comprise entre -145 et 165 ° C. Les sondes sont testées par le fabricant avant l'installation et certifiée / étalonnée lors de l'installation dans les cuves.

La précision globale de la chaîne de mesure de la température peut être estimée à environ  $\pm 0,5$  ° C (sondes, câbles, convertisseurs de signal...).

TEMPERATURE PROBE	TANK 1 °C	TANK 2 °C	TANK 3 °C	TANK 4 °C	TANK 5 °C
T 1	-161.83	-161.90	-161.94	-161.89	-161.84
T 2	-161.80	-161.88	-161.91	-161.89	-161.86
T 3	-161.82	-161.87	-161.92	-161.90	-161.90
T 4	-161.79	-161.86	-161.87	-161.88	-161.81
T 5	-161.82	-161.82	-161.88	-161.91	-161.84
TANK AVERAGE	-161.81	-161.87	-161.90	-161.89	-161.85

Tableau 2 – Exemple de mesures de température dans une cuve remplie à 98%

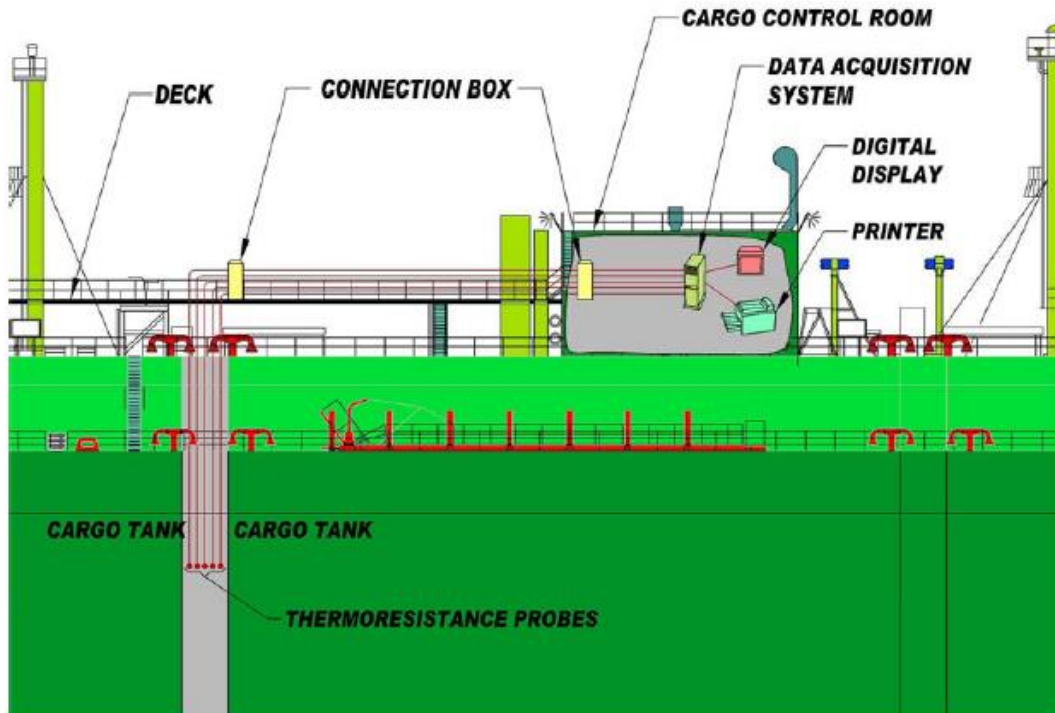


Figure 32 – Dispositif de mesures des températures à bord d'un méthanier.

La température de la phase gazeuse des cuves est utilisée pour déterminer la quantité de gaz déplacée pendant les opérations de chargement et de déchargement, ou la correction de niveau de la jauge du flotteur due à la contraction du ruban. Contrairement à la méthode de détermination de la température moyenne du liquide, la température moyenne de la vapeur est calculée en utilisant la température de chaque capteur de température, et non la température moyenne de chaque cuve. Les capteurs concernés sont ceux qui ne sont pas immergés dans le liquide. La précision des capteurs utilisés pour ces applications est de  $\pm 1,5^{\circ} C$  pour une gamme de température comprise entre  $-145$  et  $+40^{\circ} C$ .

#### - Mesure de la pression

Les mesures de pression de vapeur sont effectuées à l'aide d'un manomètre indiquant la pression dans les phases gazeuses des cuves de la cargaison. Cette pression est nécessaire pour calculer l'énergie du gaz déplacé. Pour cela, il faut que la pression soit absolue. Si l'instrumentation du navire mesure la pression en termes de « gauge » relativement à la pression atmosphérique, alors la pression atmosphérique doit être enregistrée et ajoutée à la pression manométrique. La valeur de pression est enregistrée, avec la pression atmosphérique le cas échéant, au moment de la lecture de la pression pour les besoins opérationnels. La précision requise pour la mesure de la pression est spécifiée comme étant comprise à  $\pm 1\%$  de la valeur mesurée.

## - Mesure de débit

Parmi les données collectées figurent les débits massiques mesurés à différents points du navire à savoir ; la quantité de gaz qui sort de la cuve ou BOG naturel, la quantité de gaz qui est obtenue par vaporisation forcée du GNL ou BOG forcé, la quantité de gaz qui est brûlé au niveau de la torchère ou BOG GCU et la quantité de gaz qui est consommée au niveau du moteur pour la propulsion ou BOG moteurs. Les débits collectés sont massiques et sont mesurés grâce à un débitmètre à effet Coriolis.

En effet le débitmètre à effet Coriolis est l'une des technologies les plus utilisées sur le marché du pétrole et du gaz. Des développements technologiques depuis le début des années 1990 ont permis à ces instruments de mesurer des débits pour des gaz extrêmement légers, lourds, purs, mélangés, chauds, froids et ou dans un état biphasé. Ils permettent également de mesurer les facteurs de compressibilité pour le gaz naturel et autres gaz d'hydrocarbures. La figure (33) représente un schéma fonctionnel du débitmètre à effet Coriolis.

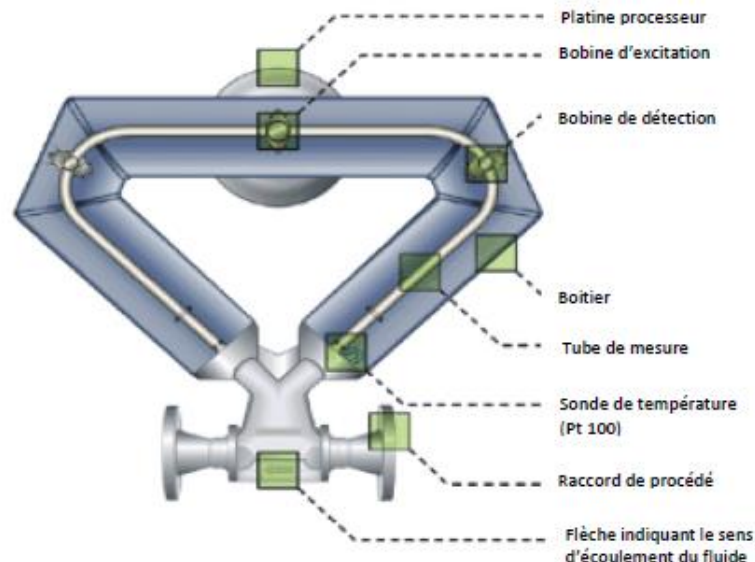


Figure 33 – Débitmètre à effet Coriolis.

La force de Coriolis est une force qui agit sur n'importe quel corps mobile dans un système tournant indépendamment. La rotation de la terre provoque une force de Coriolis sur les fluides en mouvement, ce qui provoque une déformation perpendiculaire au déplacement.

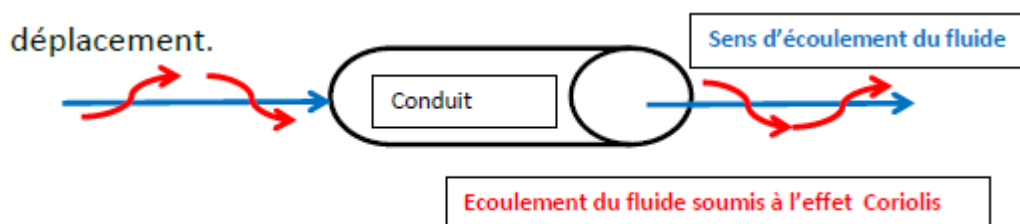


Figure 34 – Ecoulement de fluide dans le débitmètre à effet de Coriolis.

On donne une oscillation à la canalisation grâce à une bobine mise sous tension. Quand on a un débit qui passe dans le conduit, il y a une déformation de l'oscillation due à la force de Coriolis, ce qui crée un déphasage entre ses extrémités. Deux bobines reliées à un transmetteur permettent de mesurer ce déphasage grâce auquel le débit est déterminé.

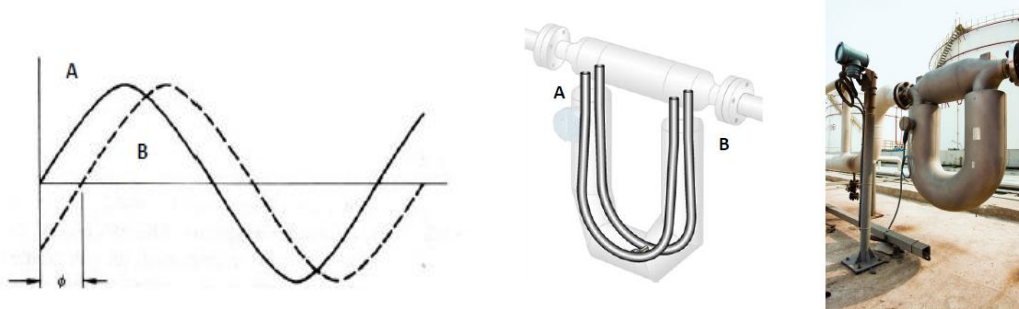


Figure 35 – Vue du débitmètre à effet de Coriolis.

Ce dispositif fonctionne avec tous les fluides, même chargés. Très précis (0.1% d'erreur contre 0.5% pour les autres débitmètres). Il mesure le débit massique, le débit volumique et la densité. Il possède également sa propre sonde de température pour corriger les éventuelles erreurs dues aux variations de températures. Et grâce à ses deux conduites parallèles, le débitmètre compense les vibrations parasites.

#### - **Mesure de la composition**

Les navires étudiés dans le cadre de ce projet, comme la plupart des navires, ne sont pas équipés d'instruments à bords pour mesurer l'évolution de la composition du GNL au cours du temps. Par contre, les terminaux en sont équipés pour mesurer la qualité du gaz chargé ou déchargé.

En effet au niveau des terminaux, le GNL regazéifié échantillonné est analysé par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer sa composition. La raison en est de pouvoir calculer sa valeur énergétique en fonction de ses composants. Une mesure de valeur énergétique directe par calorimètre serait moins précise et ne donnerait pas non plus la mesure de la composition pour calculer d'autres propriétés telles que la densité ou l'indice de Wobbe.

La plupart du temps c'est un chromatographe à 2 ou 3 colonnes pour séparer de manière sélective les composants qui est utilisé. Une colonne pour l'azote (N<sub>2</sub>), une colonne pour les hydrocarbures de C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> et une colonne pour C<sub>6</sub> +. La figure (36) montre un schéma fonctionnel d'un dispositif de mesure de la composition du GNL dans un terminal méthanier.

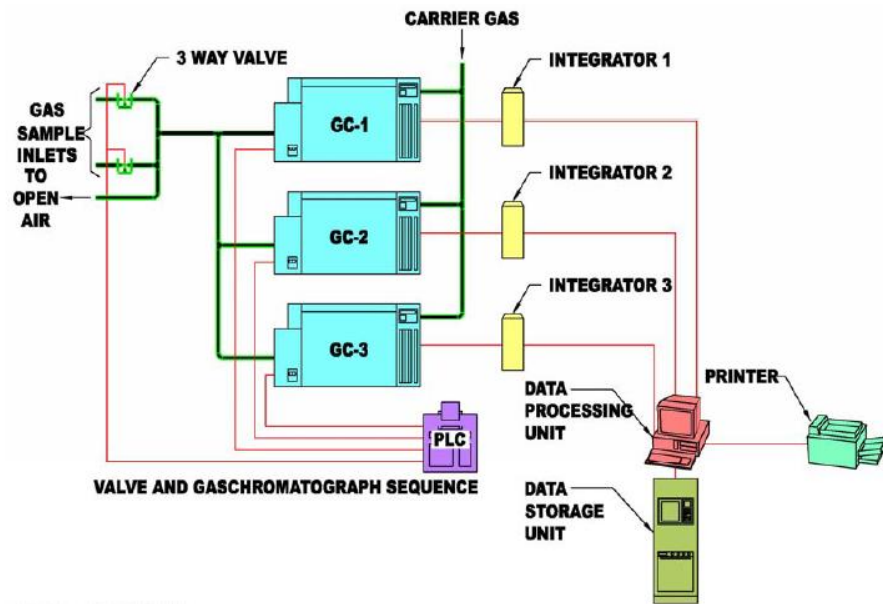


Figure 36 – Dispositif de mesure de la composition du GNL avec une série de Chromatographe

#### - Mesure des mouvements du navire

Les mouvements d'un méthanier sont mesurés par un dispositif appelé MRU (Movement Reference Unit).

En effet cet instrument est utilisé pour déterminer le tangage et le roulis pour les mouvements de rotation et le pilonnement concernant les mouvements de translation. Il permet également d'avoir le cap du navire.

Le MRU doit être installé si possible à proximité du centre de gravité du navire. Cela permet de réduire au maximum les erreurs introduites à cause de l'accélération de la boîte. Le MRU horizontal est monté sur une surface horizontale avec la ligne de référence sur le boîtier pointé vers l'avant du navire.

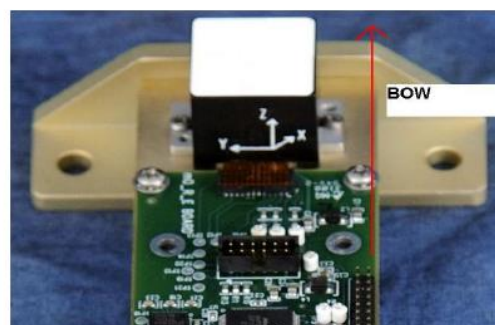


Figure 37 – Centrale inertielle horizontale avec son dispositif électronique

En plus d'être un dispositif peu encombrant, il est doté d'une précision de 0.1 degré pour les mouvements de roulis et de tangage, 0.3 degré pour le cap et 5cm pour le mouvement de translation.

Dans le cadre de cette thèse, seul le mouvement de roulis sera étudié.

#### IV.1.4. Analyse des données réelles opérationnelles et définition des profils opérationnels

Dans le cadre de l'étude du BOR opérationnel, on va définir un profil opérationnel comme étant une combinaison de données d'entrées du modèle qui en sont ses conditions limites. Ces données sont issues des mesures sur un navire. La combinaison comprend :

- L'évolution de la température de l'eau de mer et de l'air ambiant au cours du voyage
- La vitesse du navire au cours du temps
- L'évolution de la pression de la cuve au cours du temps
- L'évolution du mouvement de roulis du navire (amplitude et fréquence)

Les figures (38), (39), (40), (41) et (42) représentent respectivement l'évolution pendant un voyage des températures de l'eau de mer et de l'atmosphère, de la vitesse du navire, de la pression de la cuve, de l'amplitude du mouvement de roulis du navire et de la période de ce dernier. L'ensemble de ces données correspond au profil opérationnel. Et l'analyse du profil opérationnel de ce navire pendant un voyage d'une durée de 560 h (23,33 jours) montre que cette traversée s'est faite à une vitesse moyenne de 4,5 nœuds avec une période d'arrêt du navire au bout de 4,16 jours (100 h). Cet arrêt a duré 400h avant le redémarrage du navire.

L'analyse de l'évolution de l'amplitude du mouvement de roulis montre qu'au début du voyage le navire a été soumis à un état de mer mouvementé avec des pics d'amplitude de roulis à 2° jusqu'à 2 jours après le départ. Ensuite on voit un état de mer calme le reste de la navigation.

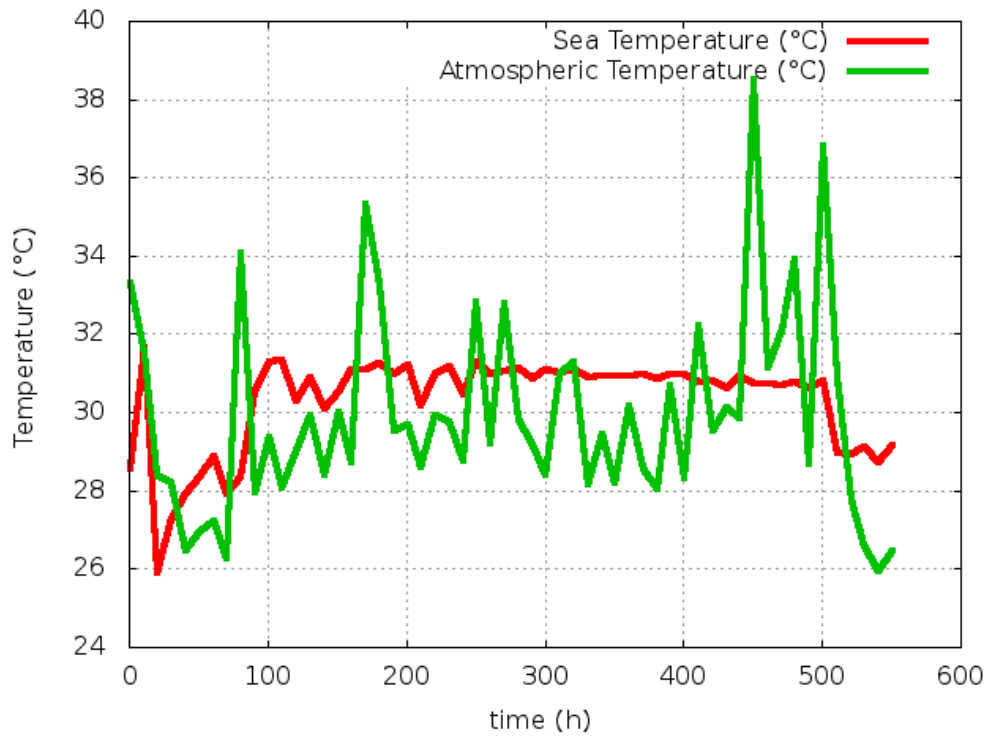


Figure 38 – Température mesurée de l'eau de mer et de l'air.

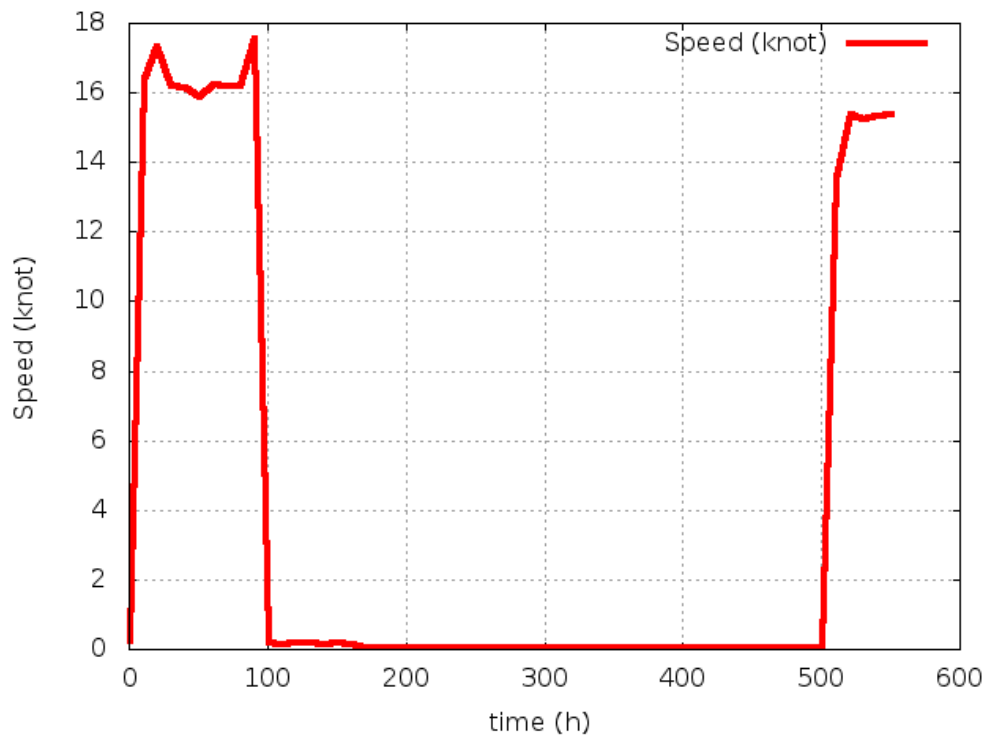


Figure 39 – Vitesse du navire.



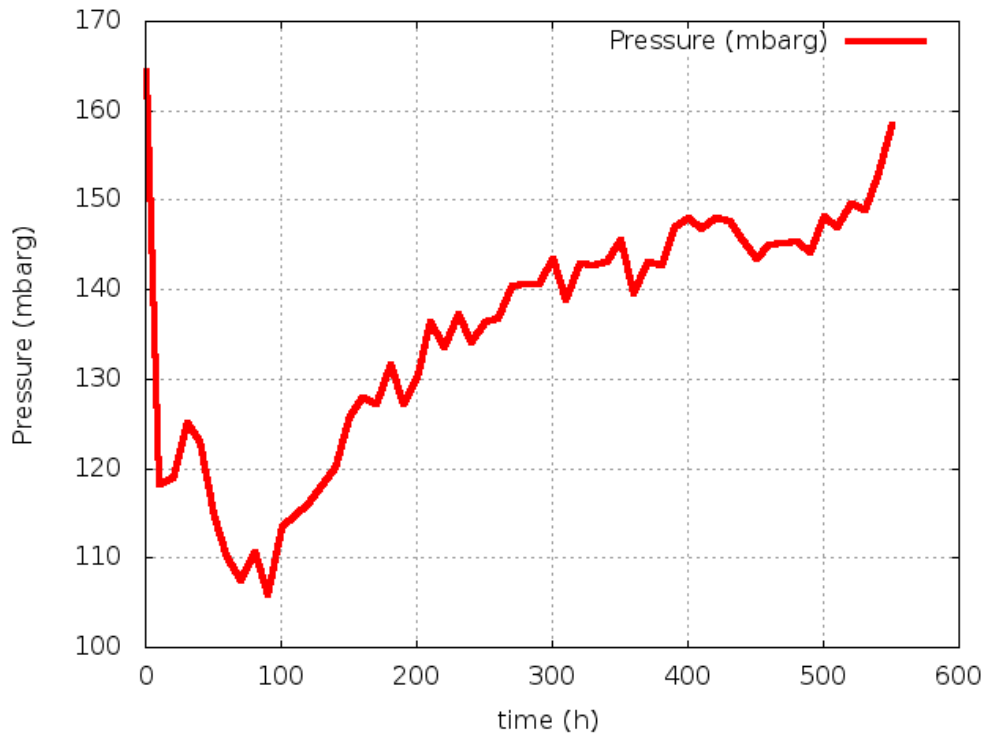


Figure 40- Pression d'opération de la cuve Durant une traverse.

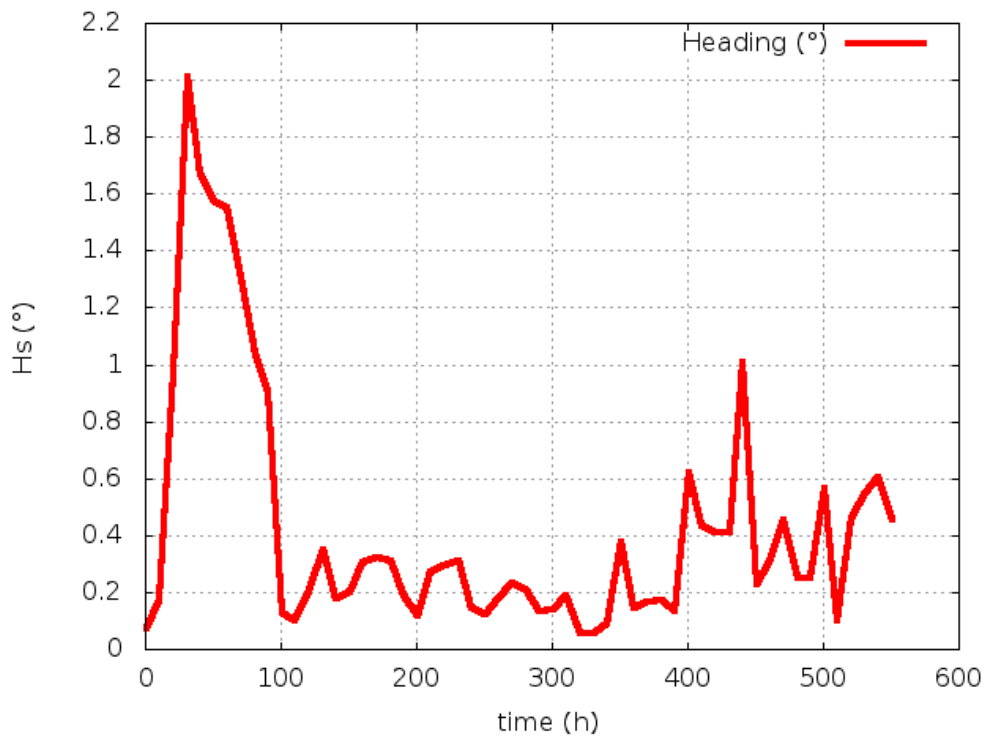


Figure 41 – Amplitude mesurée du mouvement de roulis

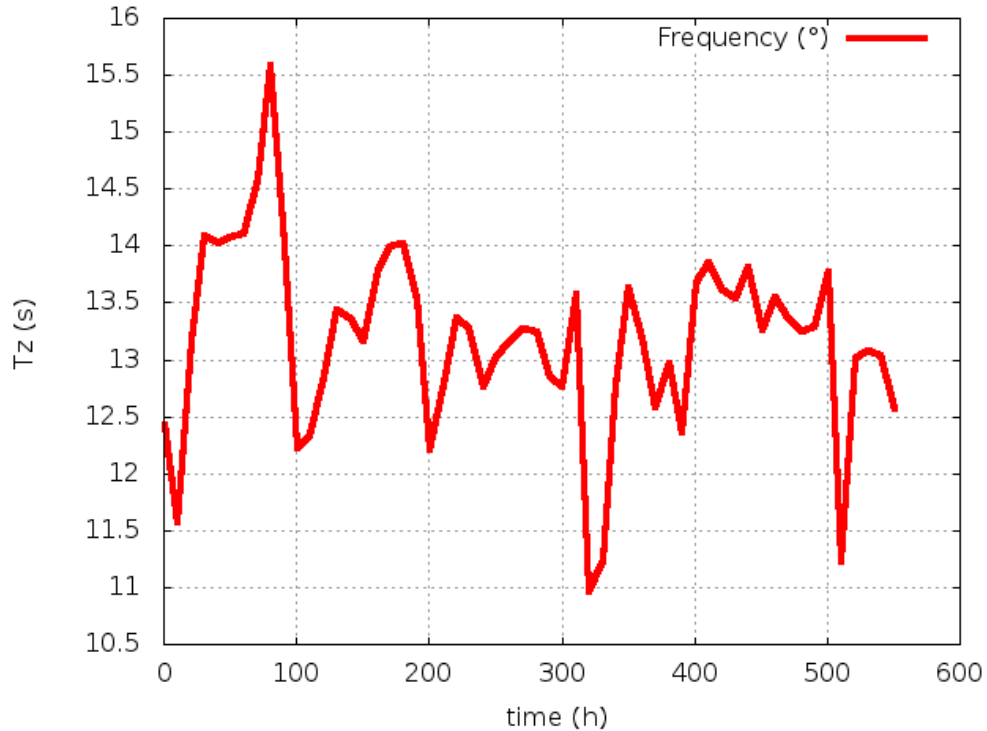


Figure 42 – Période mesurée du mouvement de roulis.

## IV.2. Calibration du modèle sur la base du concept du BOR opérationnel

Le modèle développé dans le cadre de cette thèse est un module physique constitué d'ensemble d'équations de transferts de masse, d'énergie et d'équations d'état thermodynamique pour représenter au mieux le comportement d'une cuve stockant du GNL. Ces équations sont issues de la littérature et ont été utilisées dans des applications différentes. Certains de ces modèles ont été construits avec des coefficients de corrélation qui doivent être déterminés de manière empirique en fonction des domaines d'application. Dans cette section, nous allons mettre en évidence le coefficient de corrélation à calibrer et grâce aux données expérimentales collectées sur un voyage du navire, une valeur lui sera attribuée d'après une méthode développée dans le cadre de cette thèse. Ensuite les valeurs déterminées seront appliquées à d'autres données issues d'autres voyage du même navire afin de mesurer la performance de la méthode et du modèle développé.

### IV.2.1. Le coefficient de calibration

Nous allons nous focaliser sur le modèle d'évaporation de Collier et Thome afin de calibrer le modèle.

En effet le modèle d'évaporation Collier et Thome permet d'avoir l'évaporation du GNL au niveau de la surface libre du liquide. Ce modèle exprime l'évaporation du GNL dans un système

diphase (liquide-vapeur) hors équilibre thermodynamique comme étant un phénomène dépendant de la différence entre la pression de saturation qui dépend de la température du liquide et la pression de la phase vapeur.

Le modèle est exprimé comme suit :

$$\dot{m}_{bog} = \alpha S_{interface} \sqrt{\frac{M_{lng}}{2\pi RT_{lng}}} (P_{sat}(T_{lng}) - P_{ng}) \quad (IV. 7)$$

Le coefficient  $\alpha$  est appelé coefficient d'accommodation. Sa valeur est comprise entre 0 et 1. Ce coefficient est déterminé expérimentalement en fonction des applications. Il est très difficile de le définir physiquement car il englobe plusieurs phénomènes inconnus et qu'en fonction des applications, les mélanges peuvent être plus ou moins complexes avec des espèces différentes comme c'est le cas dans le cadre de ce projet. D'où la nécessité de déterminer sa valeur pour l'application qui nous concerne sur la base des données collectées.

#### IV.2.2. Méthode de calibration – Algorithme de calibration

Pour la calibration, on va construire une matrice de coefficient d'accommodation, cette matrice sera ensuite intégrée dans le modèle pour tester l'impact des différentes valeurs du coefficient d'accommodation afin d'en déterminer la valeur la plus optimale.

Cette valeur optimale du coefficient d'accommodation est déterminée en utilisant la méthode des moindres carrés. En effet on définit la fonction erreur comme étant la somme quadratique des différences entre la mesure et la prédiction de chaque instant.

$$Erreur_{BOG}(\alpha) = \sum_{i=1}^N (BO_{mesurée} - BO_{simulée}(\alpha))^2 \quad (IV. 8)$$

Le coefficient d'accommodation  $\alpha$  est donné par la fonction  $BO_{simulé}$  qui décrit le mieux les données expérimentales, donc qui minimise la somme quadratique  $Erreur_{BOG}(\alpha)$ .

La figure (43) représente la résolution temporelle du modèle physique.

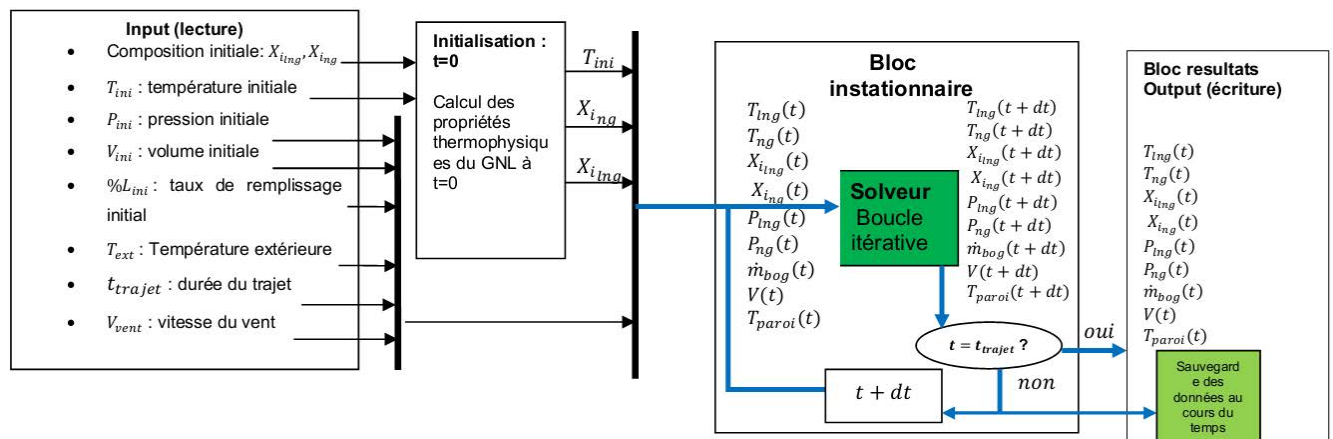


Figure 43 – Algorithme du modèle physique

La figure (44) représente l'algorithme de détermination coefficient d'accommodation  $\alpha$ .

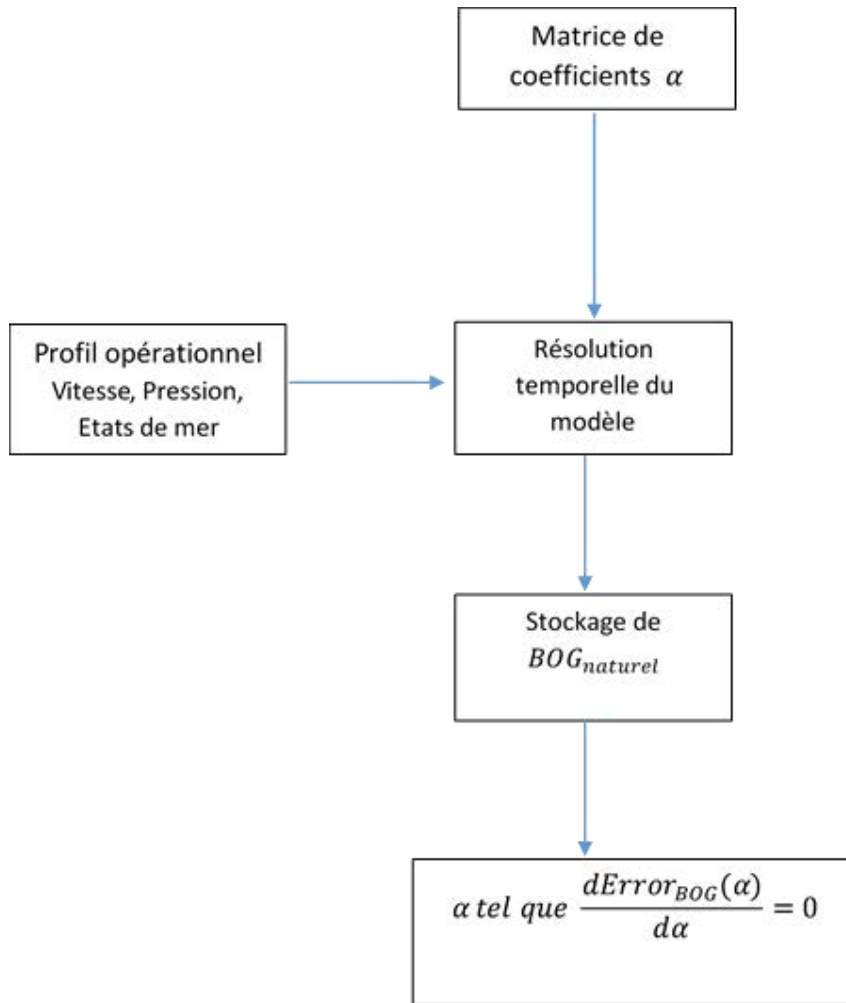


Figure 44 – Algorithme de calibration pour la détermination de  $\alpha$

### IV.2.3. Résultats de calibration

Pour effectuer la calibration du modèle, le navire qui a été utilisé porte les caractéristiques mentionnées dans le tableau (3). Le profil opérationnel utilisé et les conditions limites sont donnés par la figure (38) pour la température de l'air et de l'eau, la figure (39) pour la pression d'opération, la figure (40) pour la vitesse du navire, la figure (41) pour l'amplitude des mouvements du bateau et la figure (42) pour la fréquence du mouvement du navire.

Le tableau (4) donne la composition et la température initiale du GNL et la température initiale du GN.

Ce profil opérationnel nous montre, à travers la vitesse de navigation, que ce navire, après son départ du port de chargement (100 heures), a eu une période de mouillage de presque 400 heures.

Durant cette période, le navire est resté presque statique et toute la consommation de BOG sortant de la cuve est gérée par la torchère (GCU) car les moteurs étant à l'arrêt ne consomment peu de gaz. Cette situation est une perte sèche de cargaison.

Capacité	161230 m <sup>3</sup>
Technologie d'isolation	Mark III
Durée de navigation	560 heures (23,33 jours)

Tableau 3 – Caractéristique du navire étudié et du voyage test.

	Température (°C)	Composition (% mol)						
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
liquide	-159,0521	92,96	6,1	0,02	0,84	0,03	0,05	0
Gaz	-118,6228							

Tableau 4 – Conditions initiales du voyage

$\alpha \times 10^{-6}$	erreur relative (%)	erreur quadratique (tons)
0,5	8,15	97,10
0,8	4,25	67,70
0,9	3,29	66,29
1	2,46	66,28
1.5	0,35	63,14
2	1,77	59,6
3	2,41	54,1
4	2,47	53,03
6	2,47	51
8	2,15	48
10	2,47	55
15	6,37	80,80
18	8,79	112,66
20	9,75	127,46
25	12,21	175,11
30	16,76	296,91

Tableau 5 – Tableau de synthèse des résultats de simulation

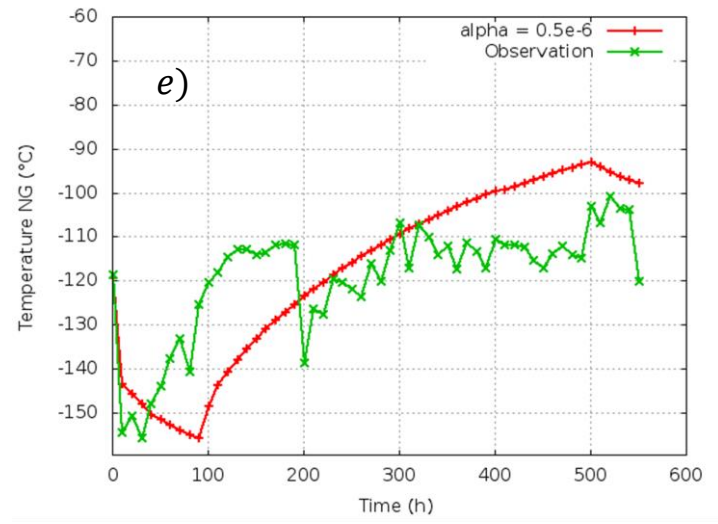
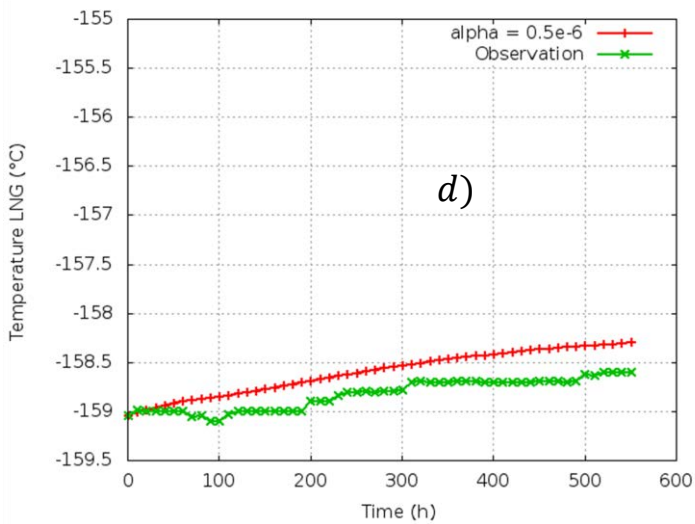
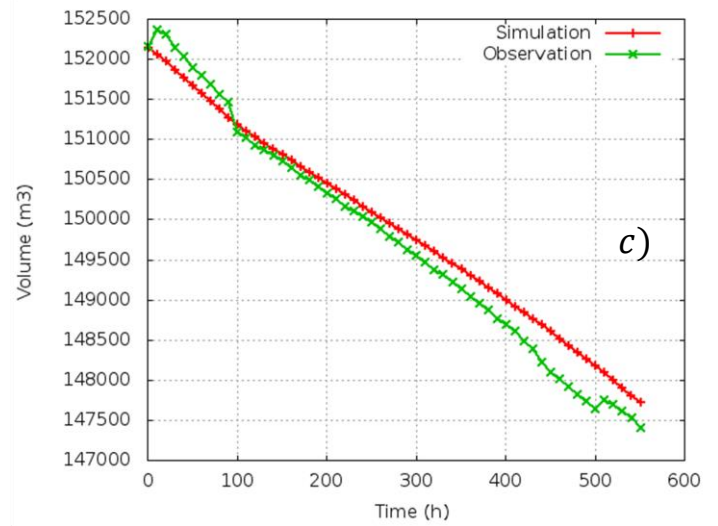
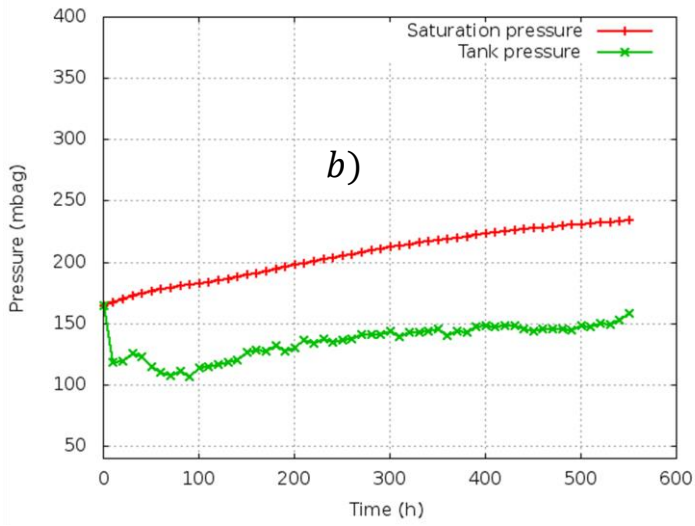
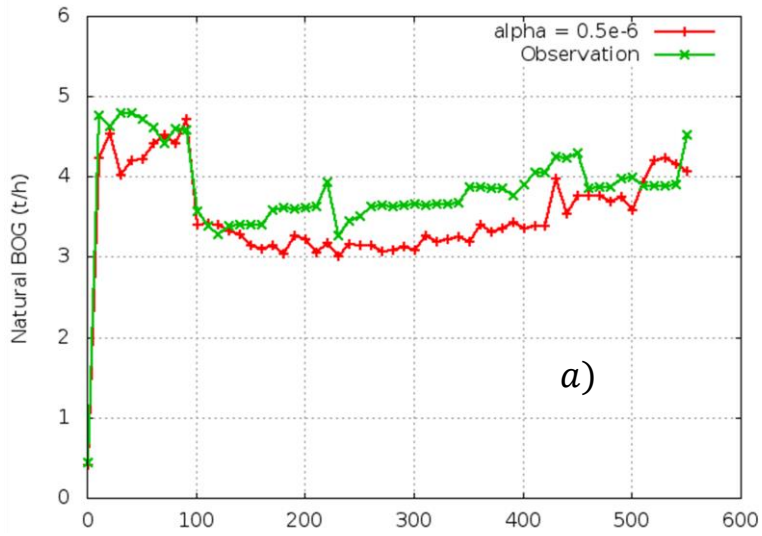


Figure 45 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6}$

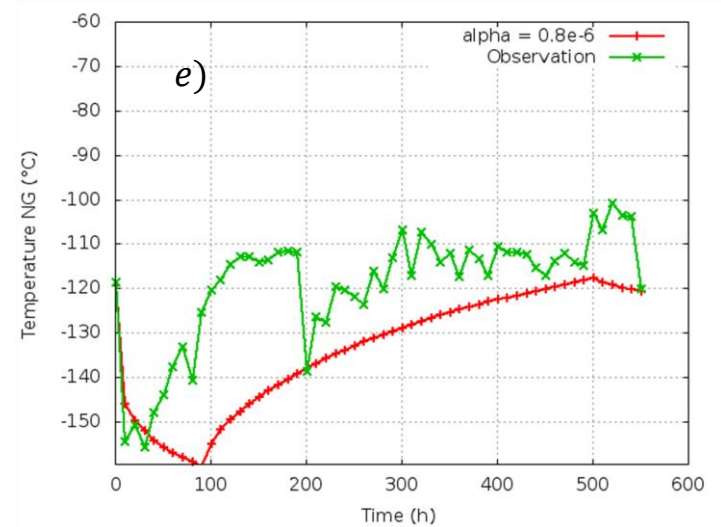
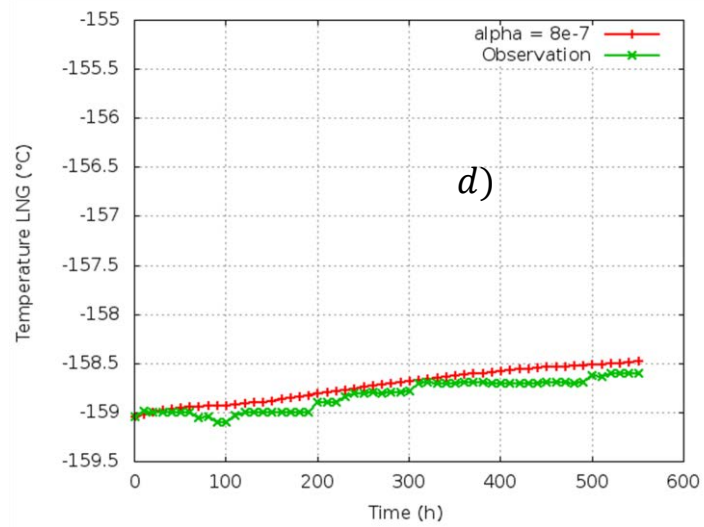
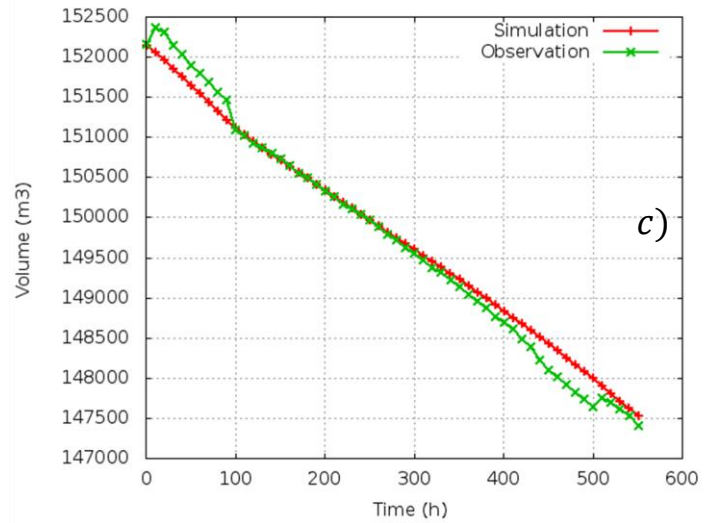
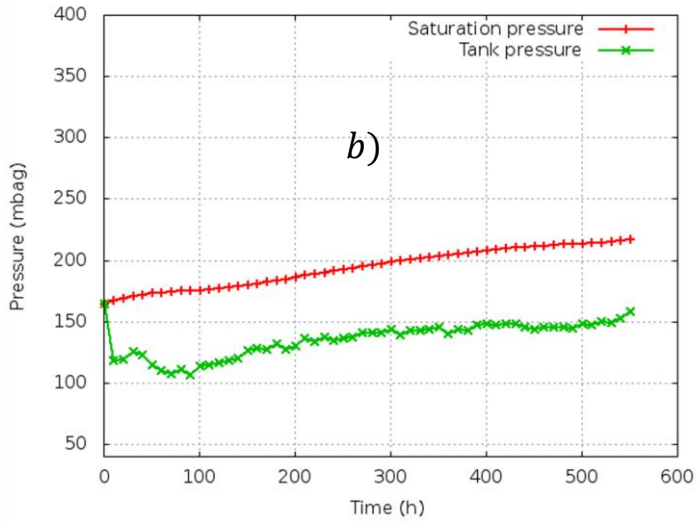
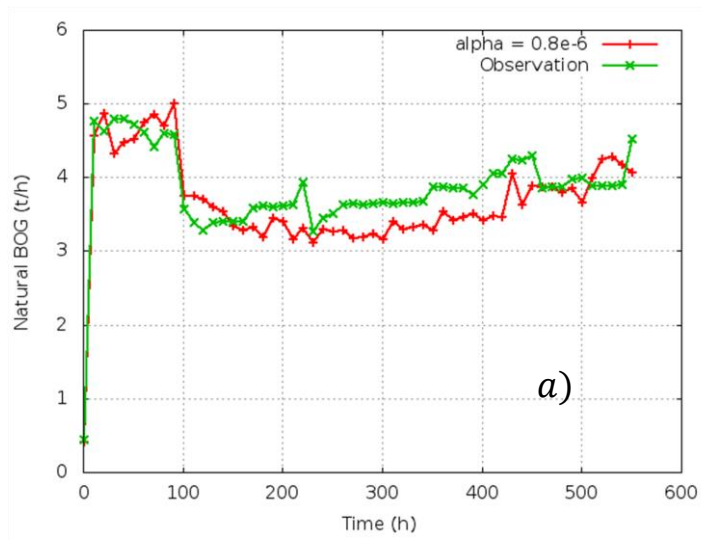


Figure 46 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 0,8 \cdot 10^{-6}$

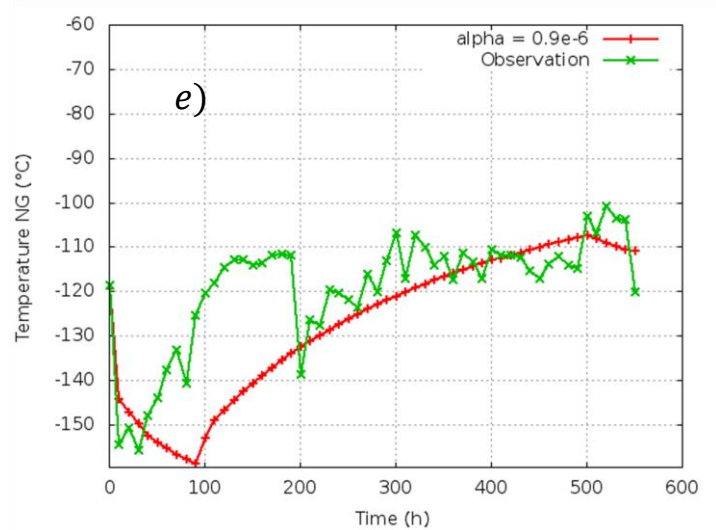
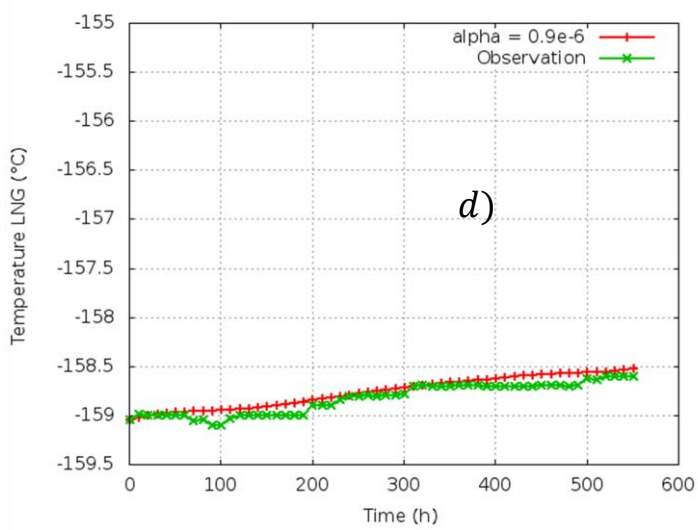
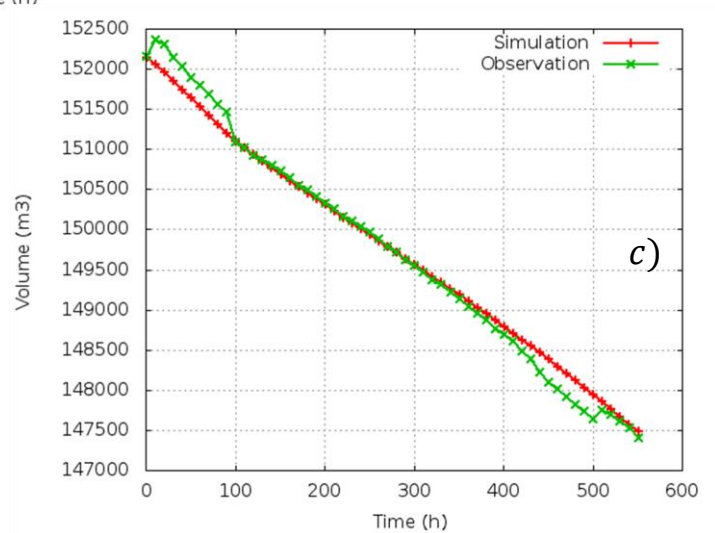
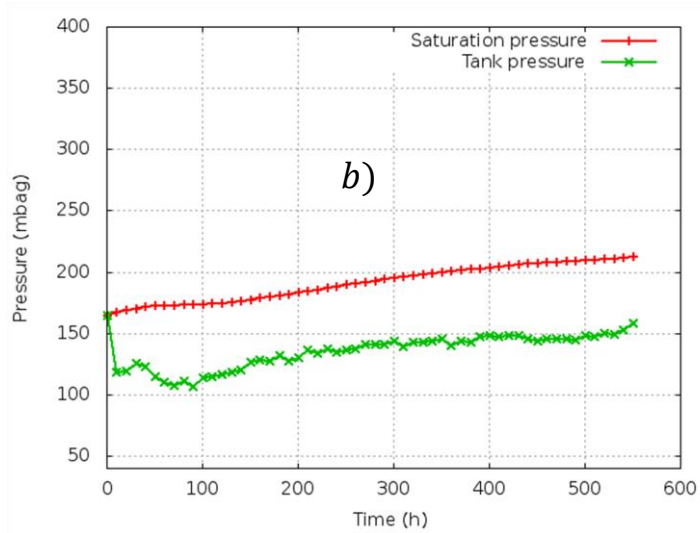
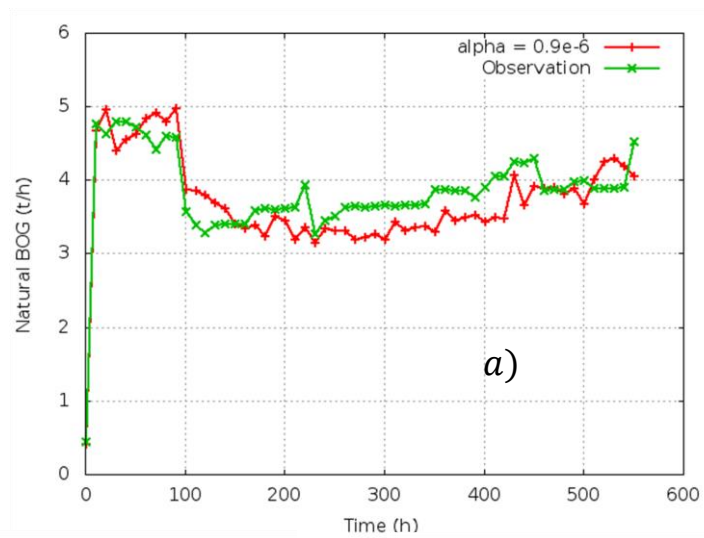


Figure 47 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 0,9 \cdot 10^{-6}$



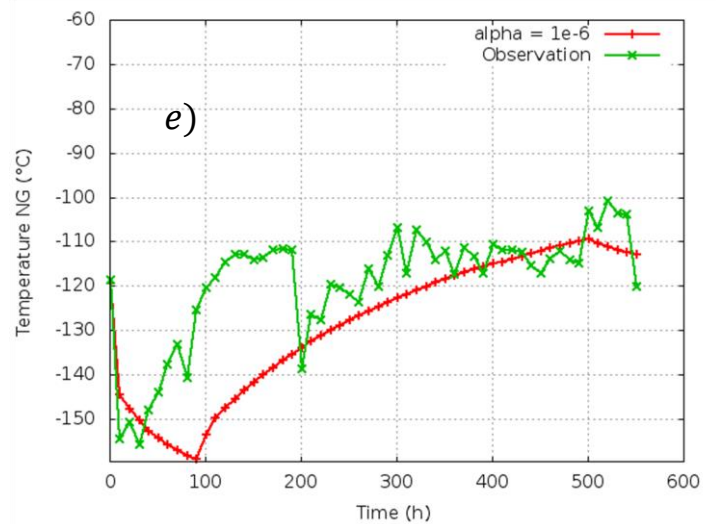
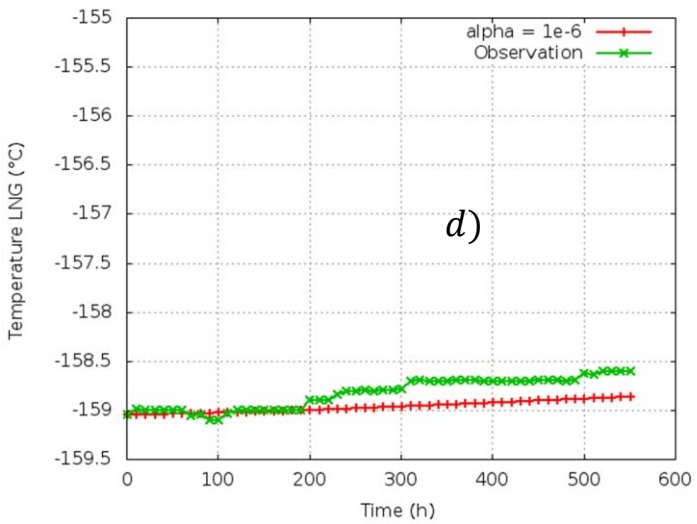
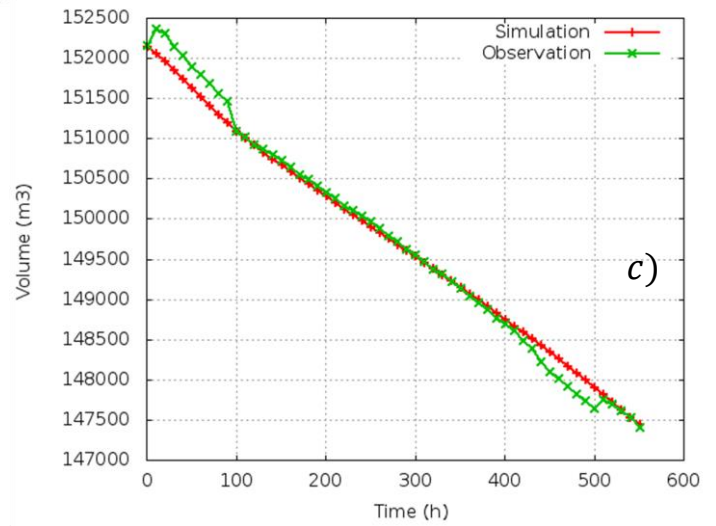
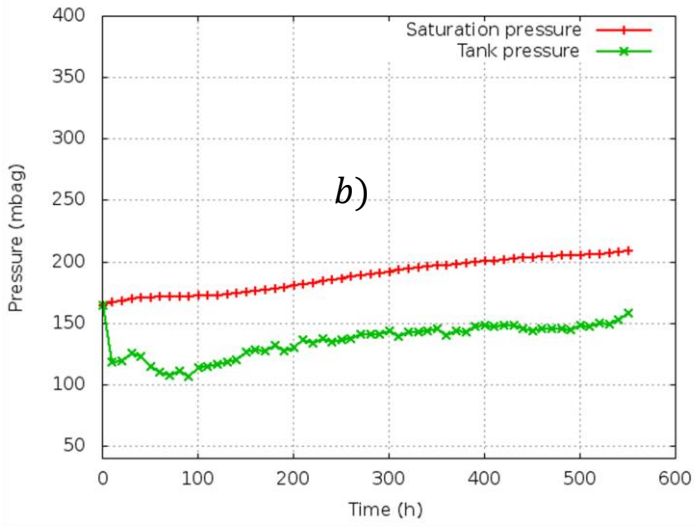
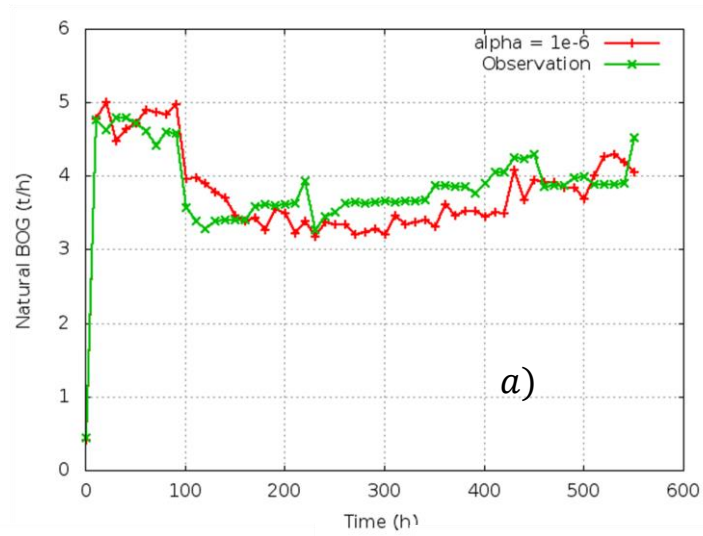


Figure 48 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 1.10^{-6}$

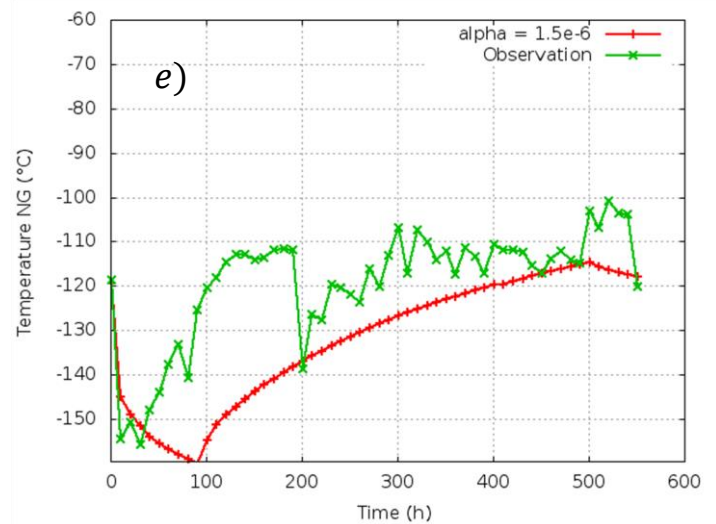
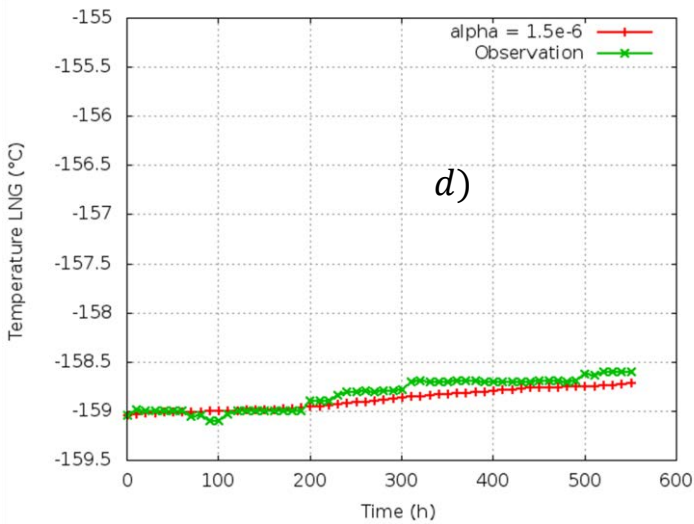
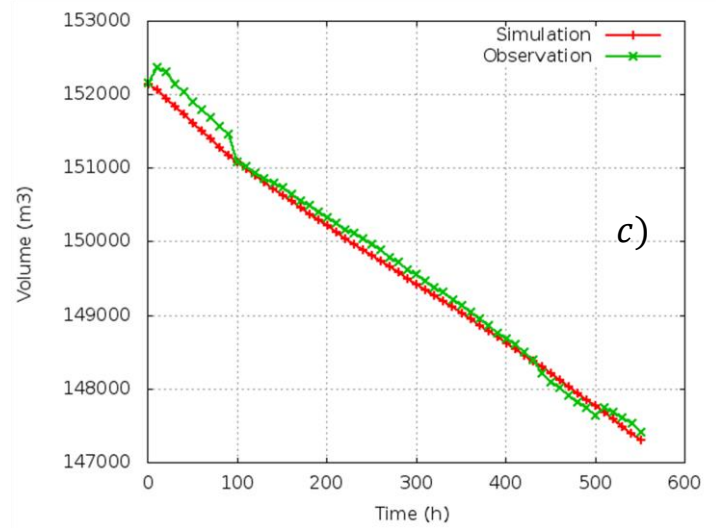
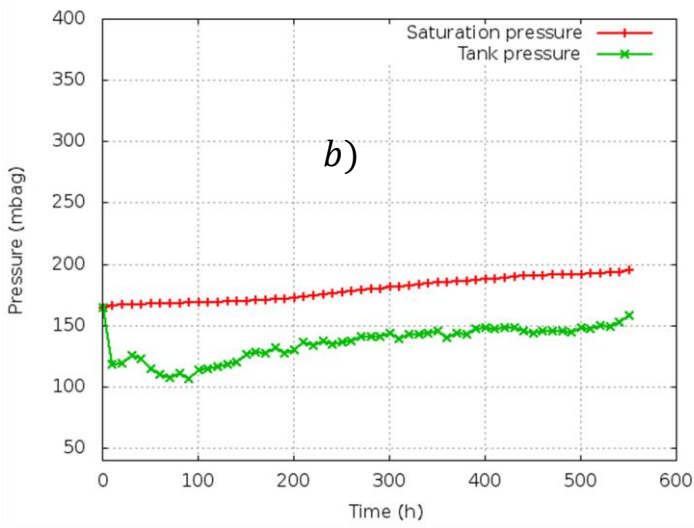
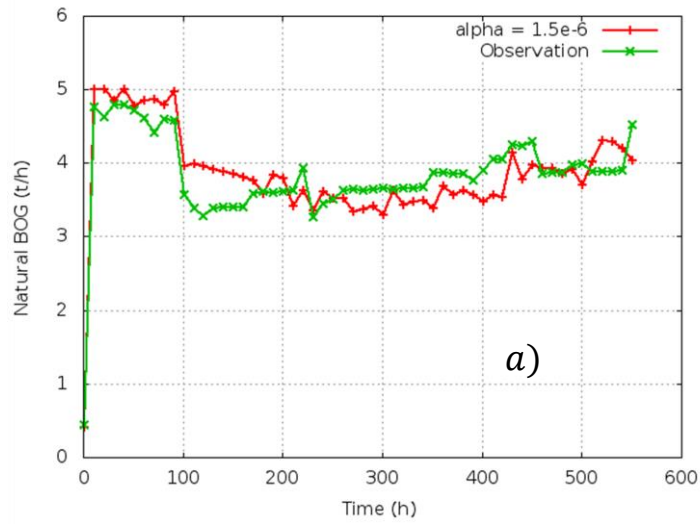


Figure 49 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-6}$

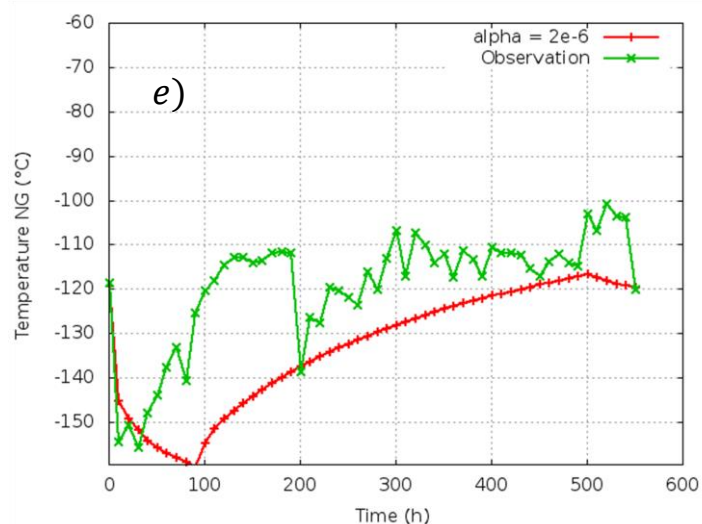
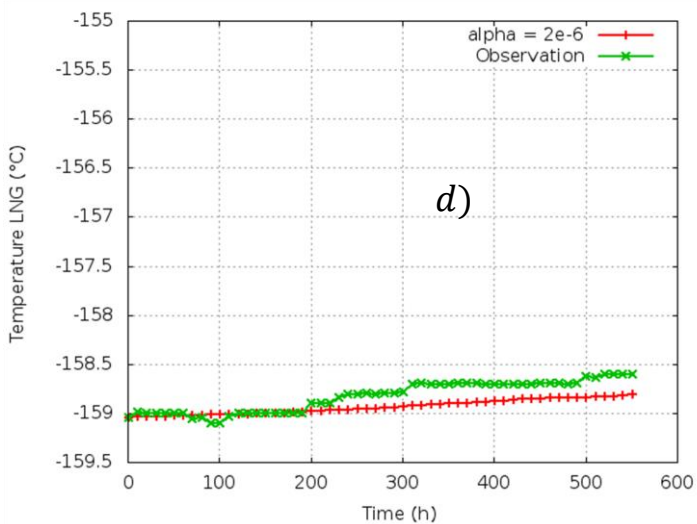
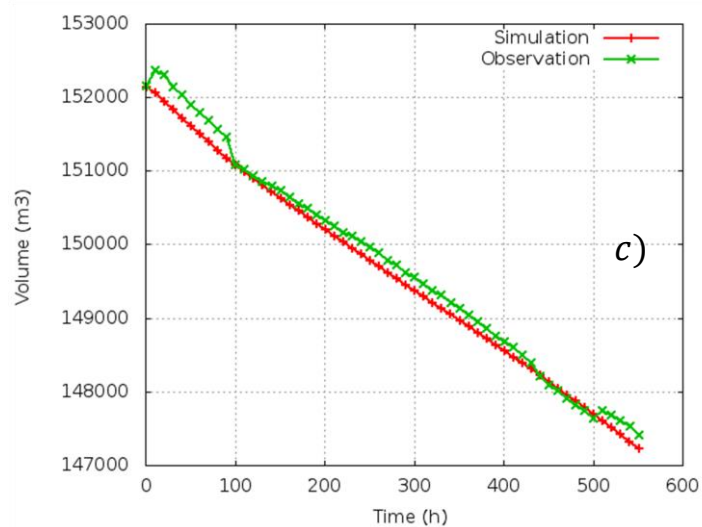
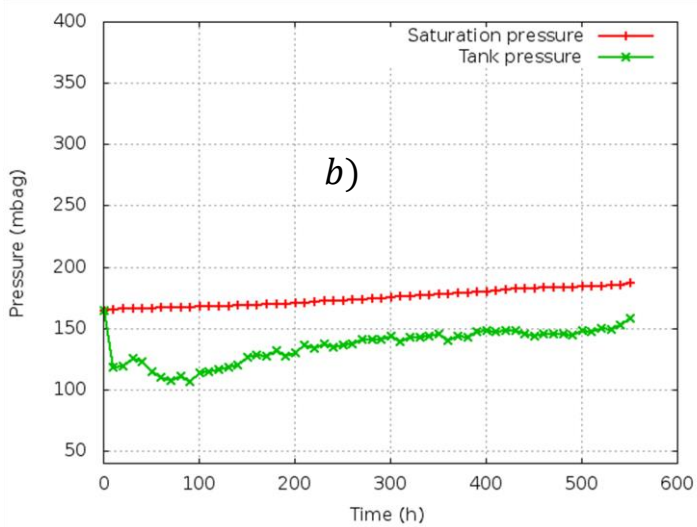
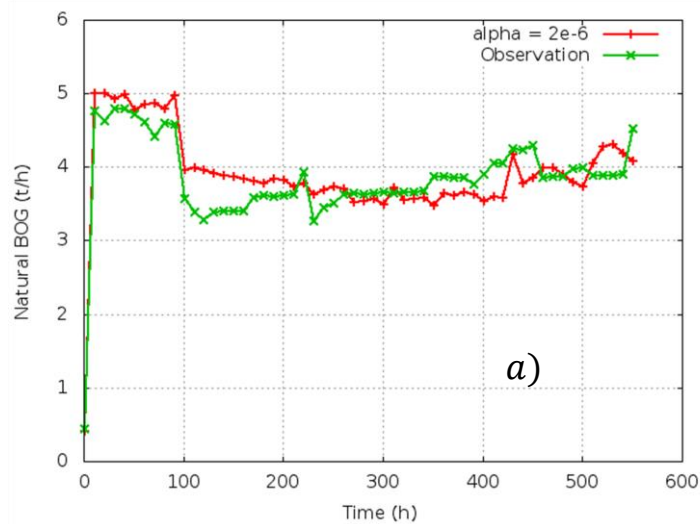


Figure 50 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 2 \cdot 10^{-6}$

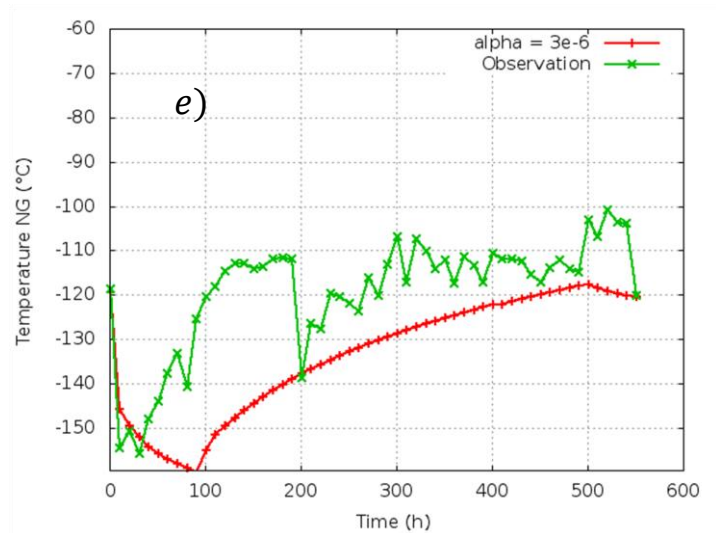
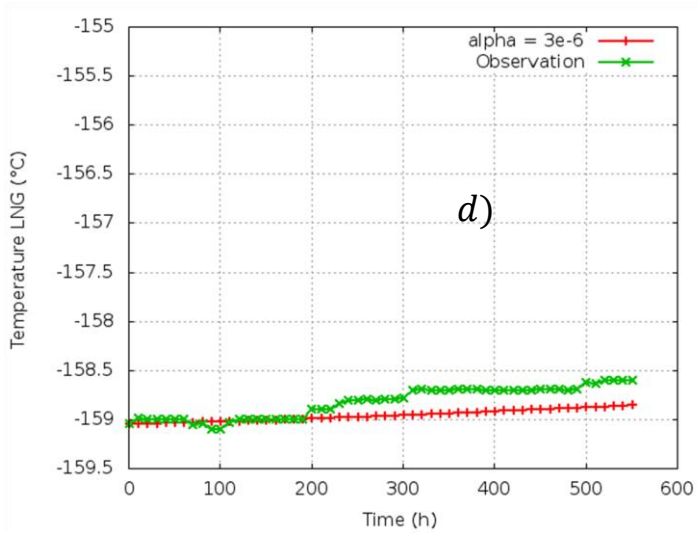
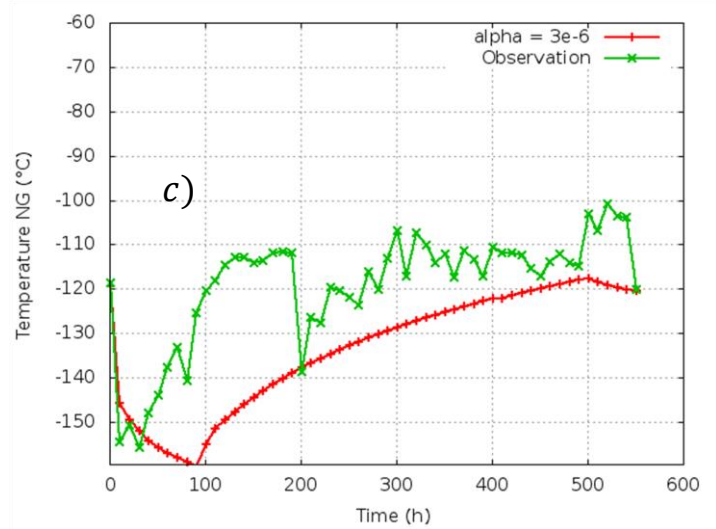
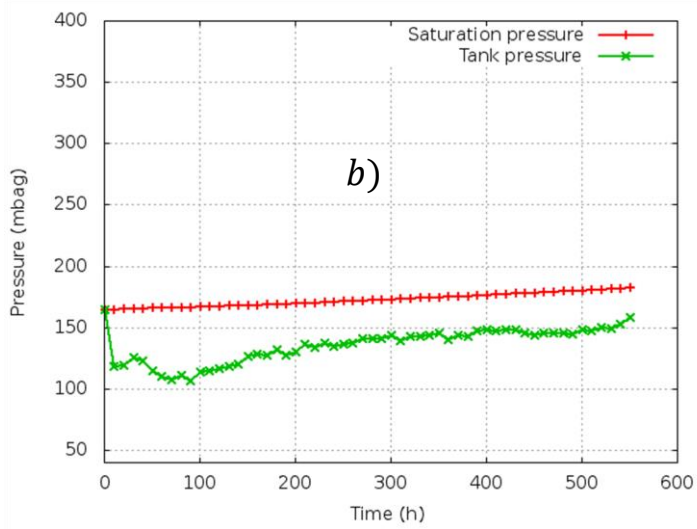
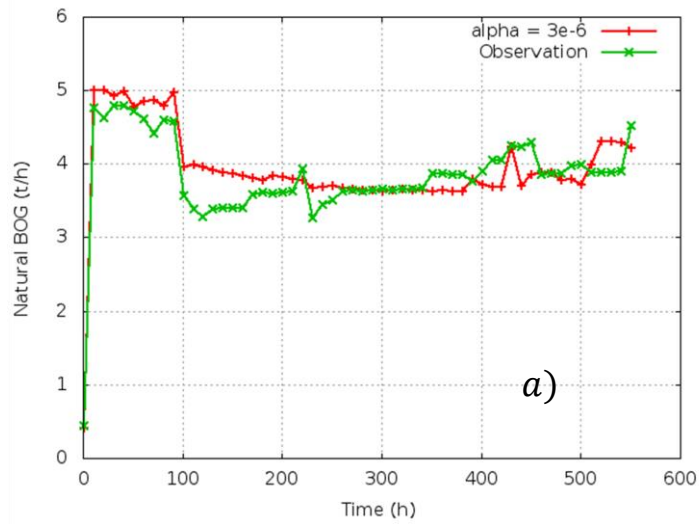


Figure 51 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 3 \cdot 10^{-6}$

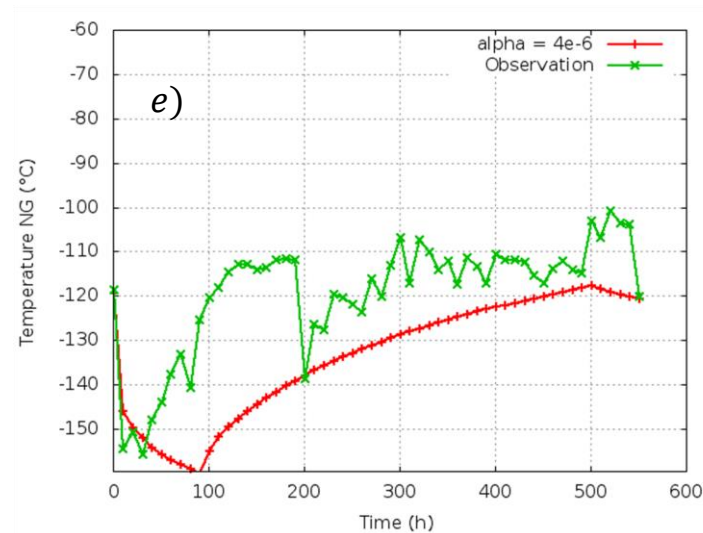
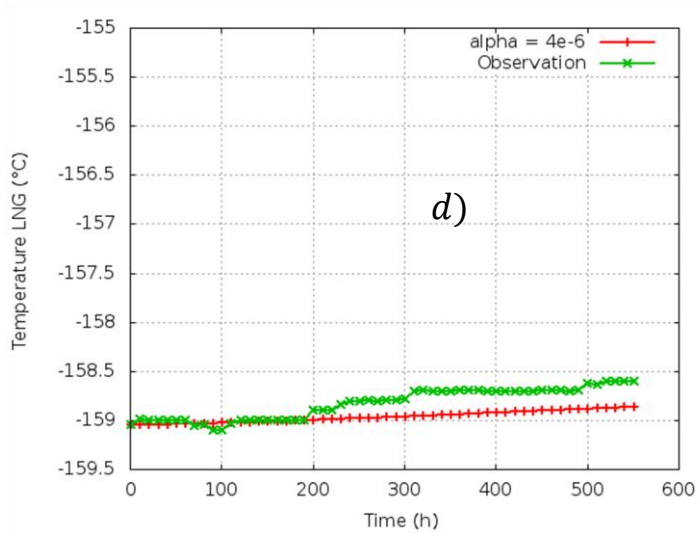
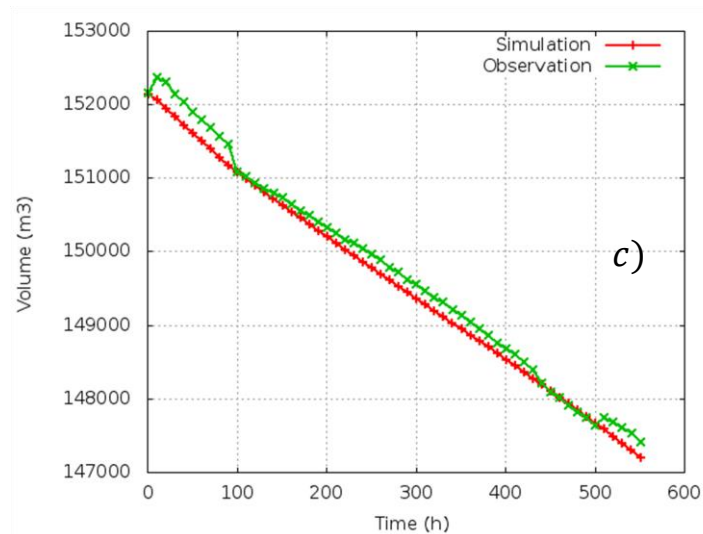
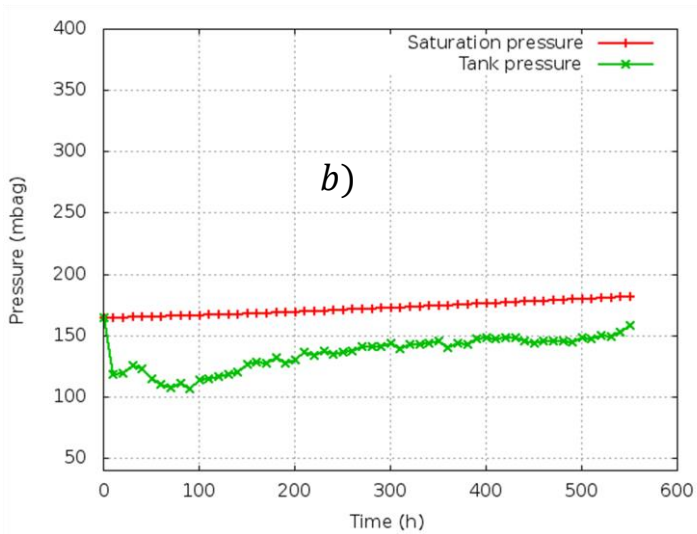
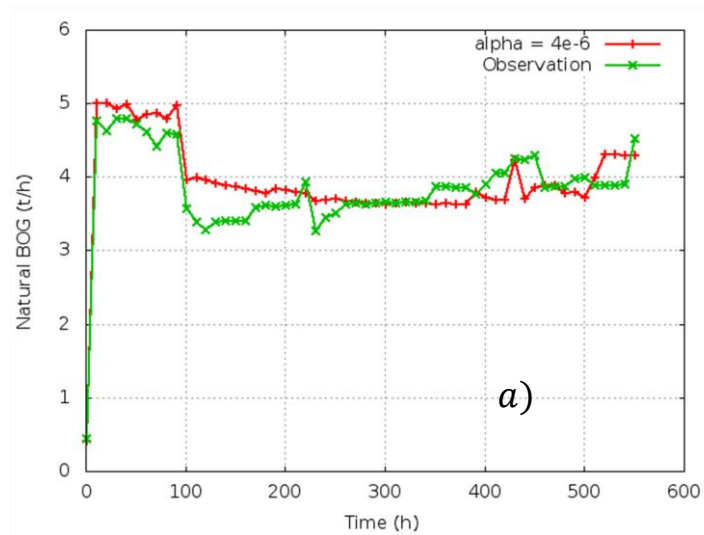


Figure 52 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 4 \cdot 10^{-6}$

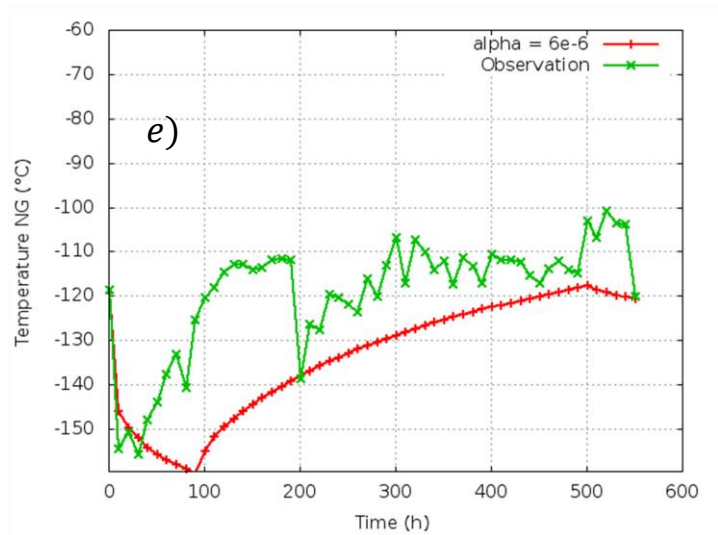
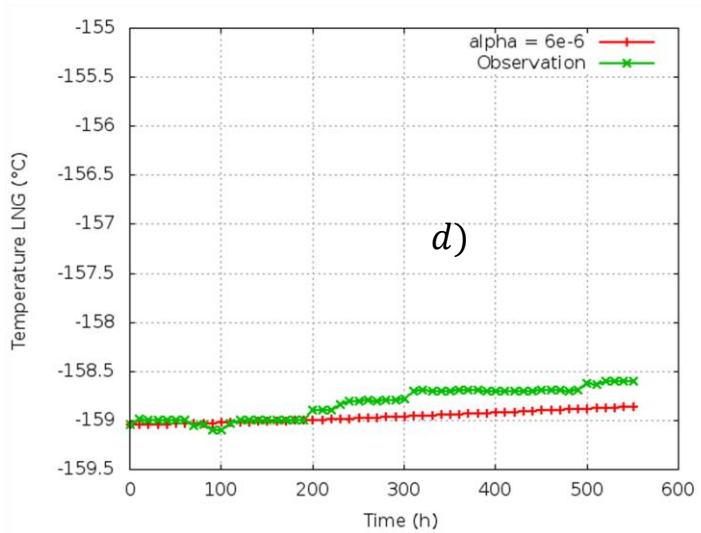
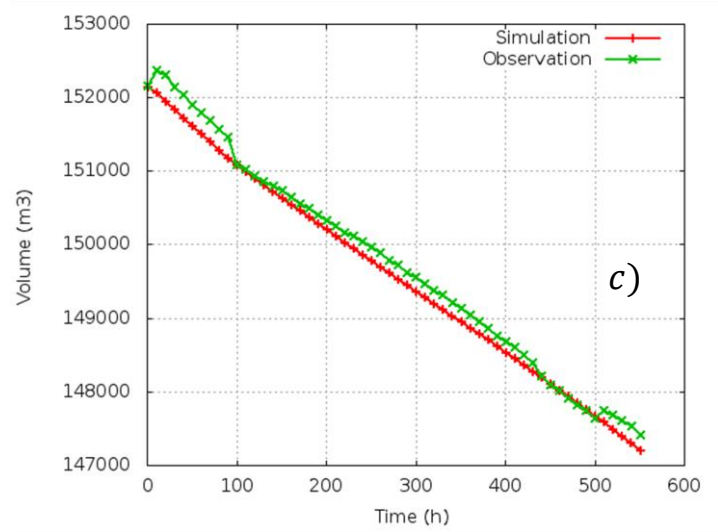
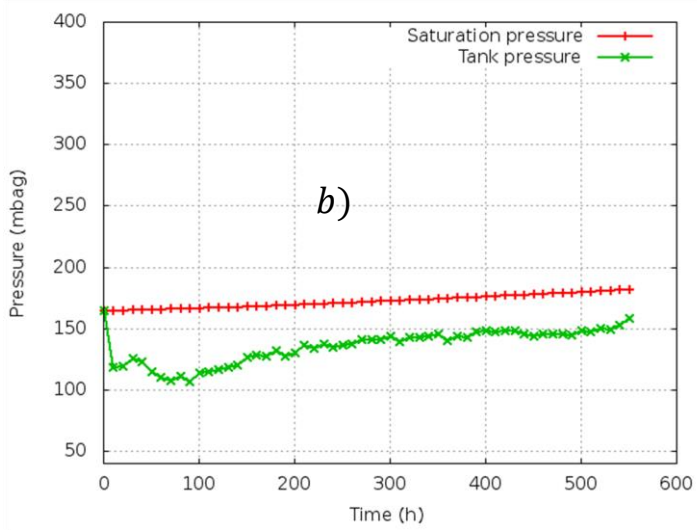
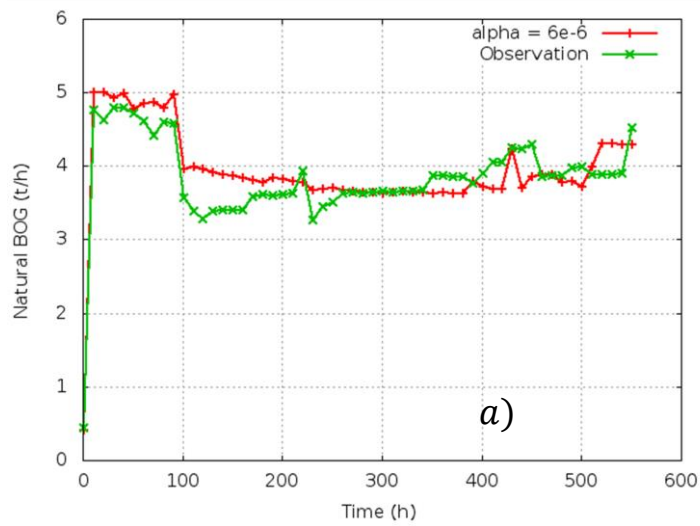


Figure 53 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 6 \cdot 10^{-6}$

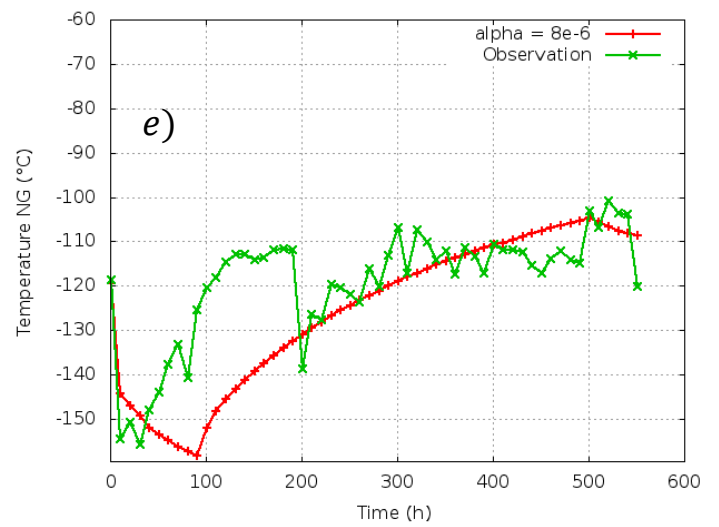
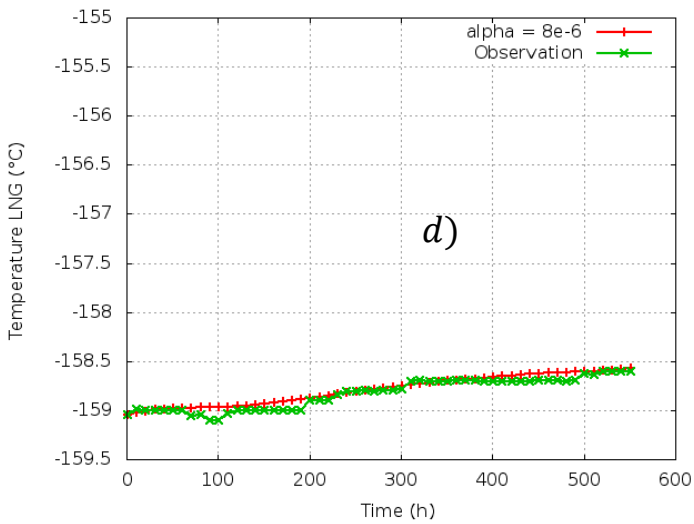
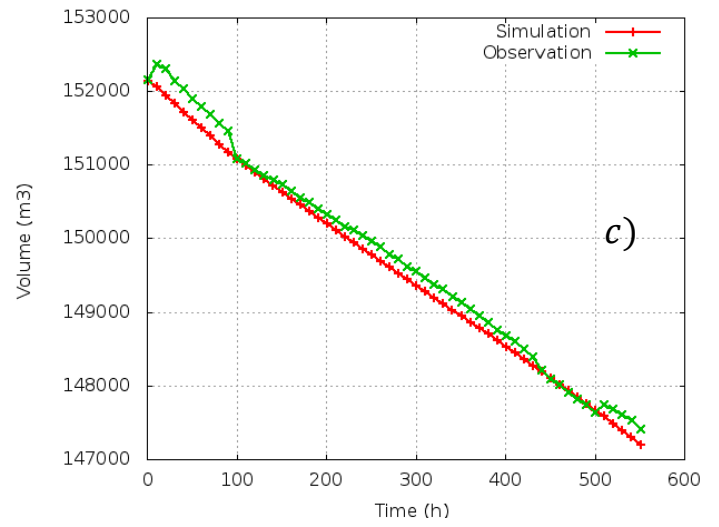
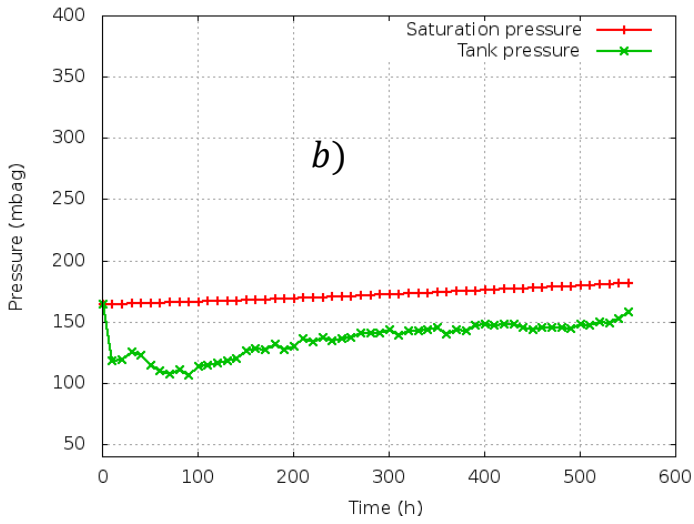
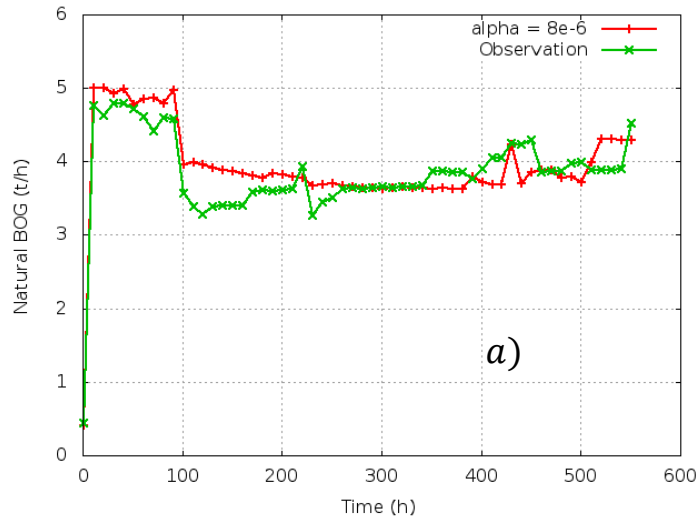


Figure 54 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e)  $\alpha = 8 \cdot 10^{-6}$

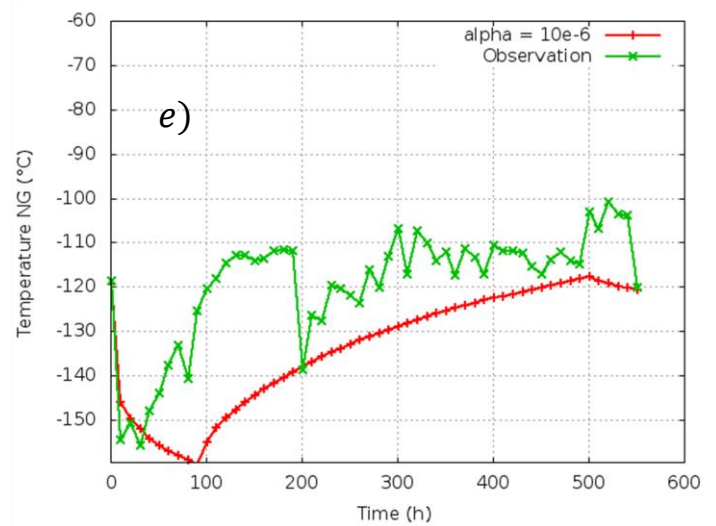
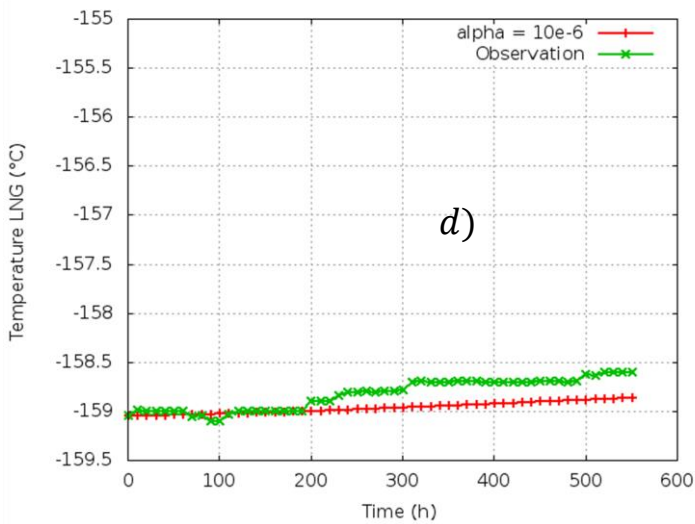
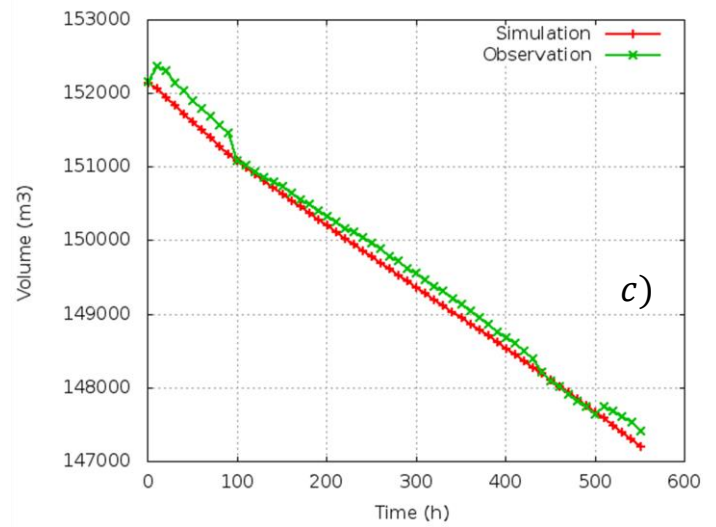
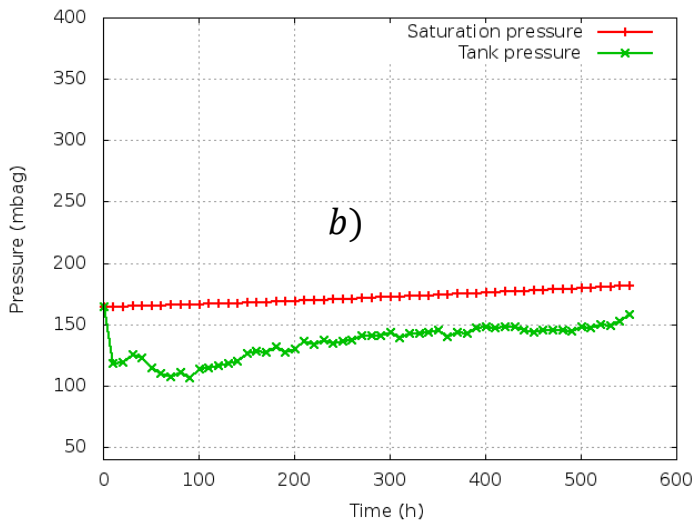
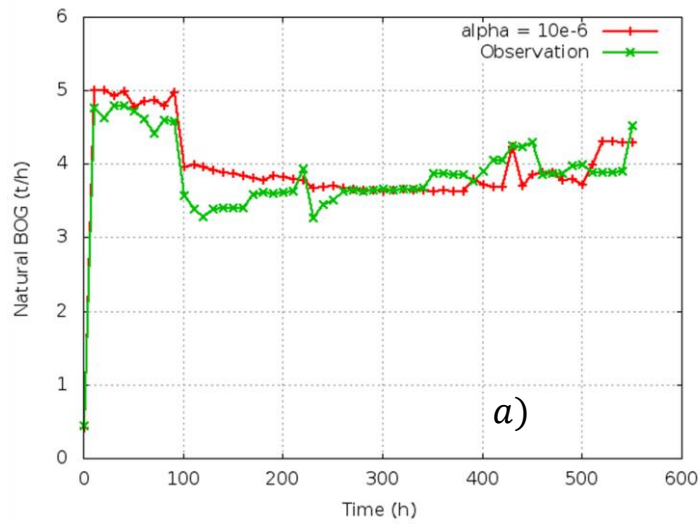


Figure 55 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 10 \cdot 10^{-6}$



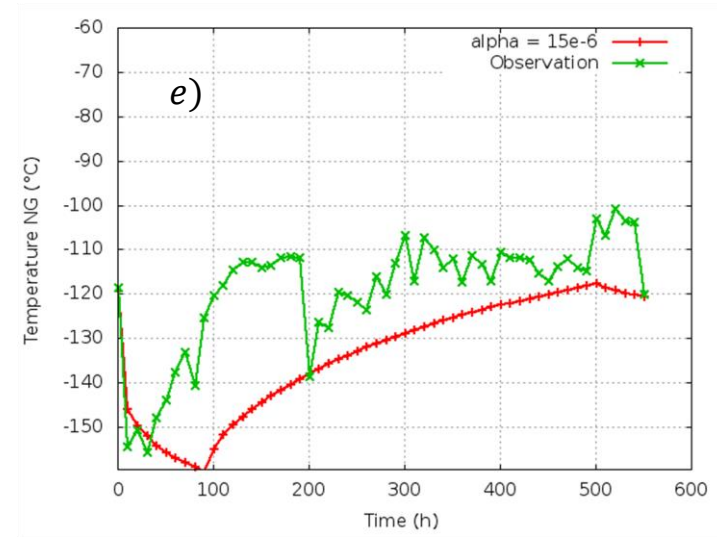
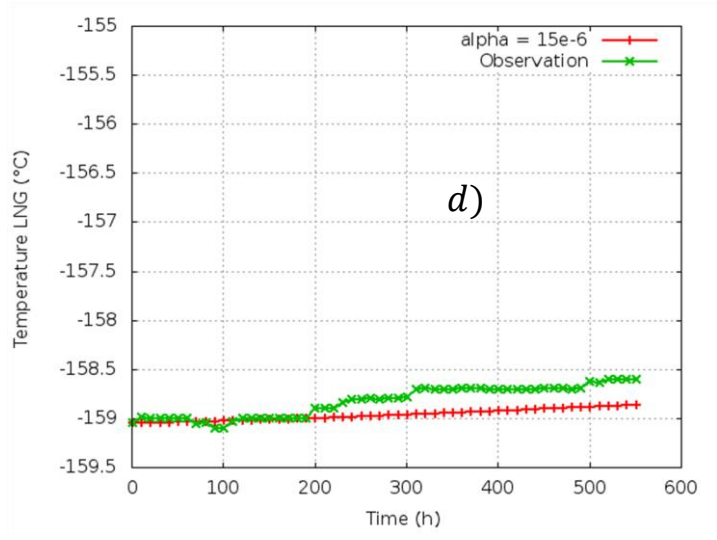
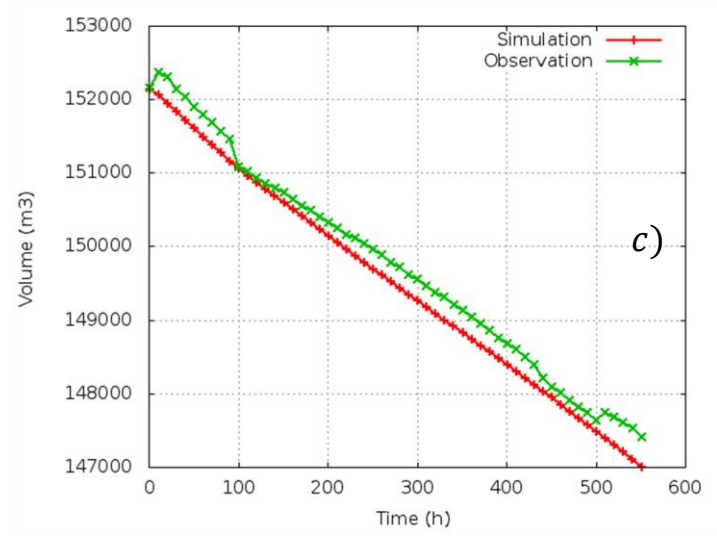
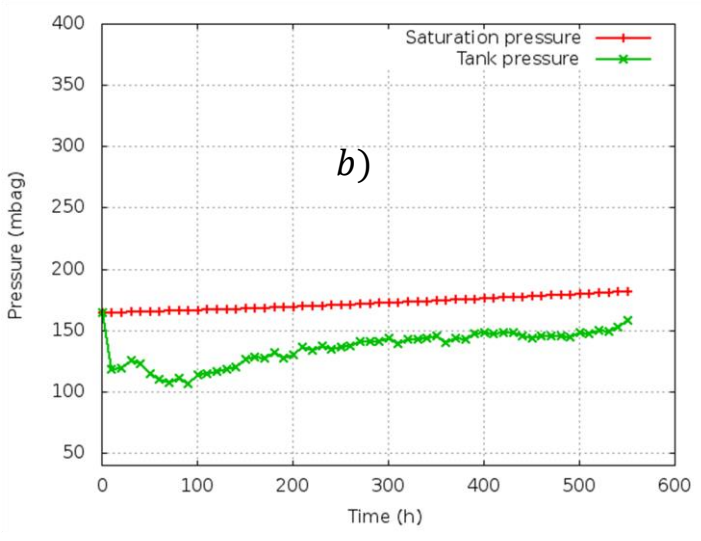
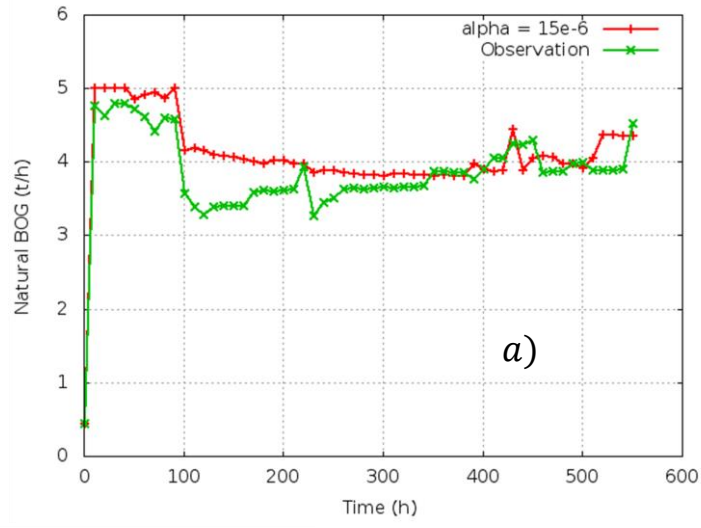


Figure 56 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 15 \cdot 10^{-6}$

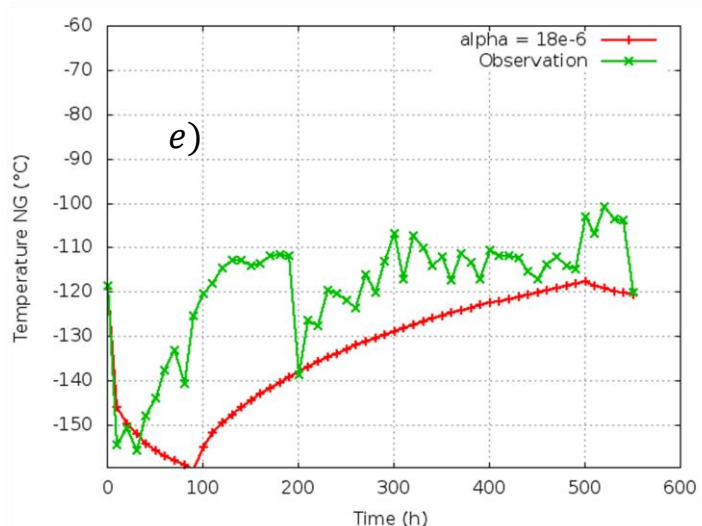
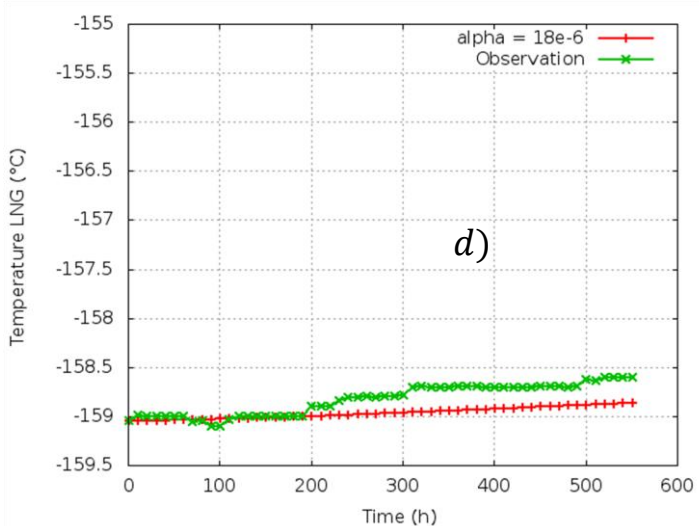
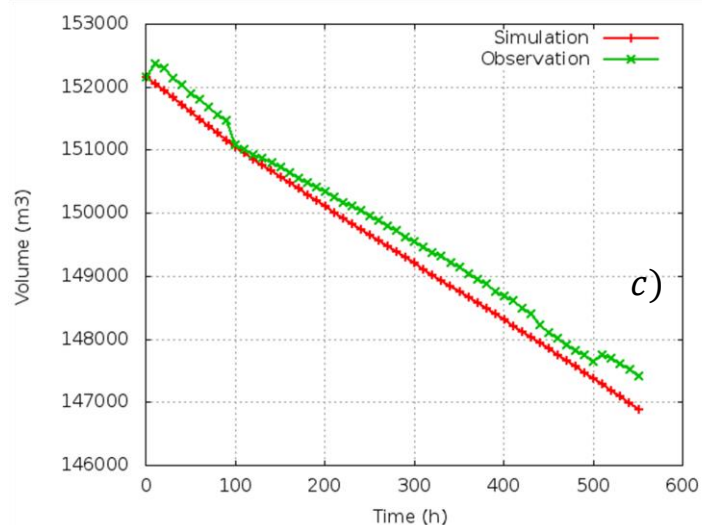
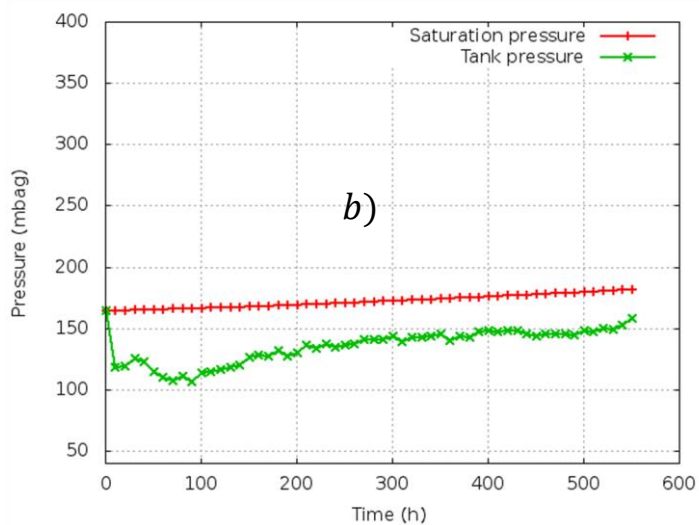
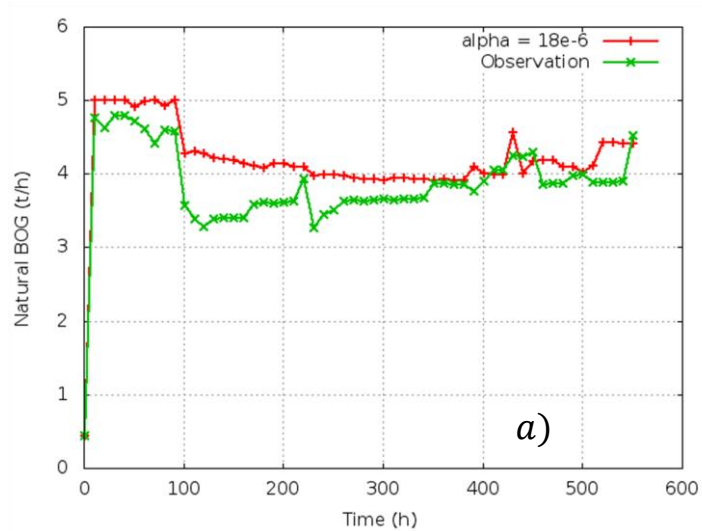


Figure 57 Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 18 \cdot 10^{-6}$

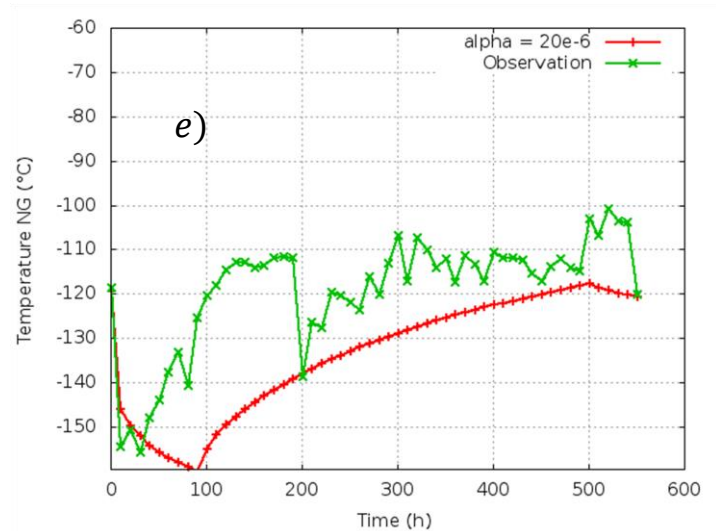
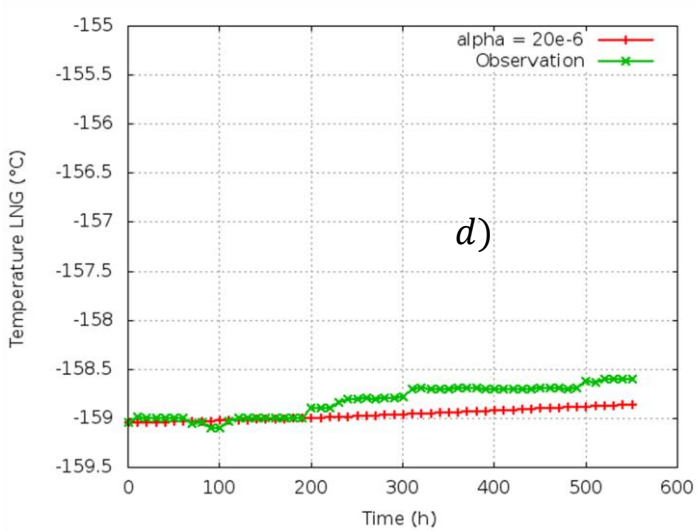
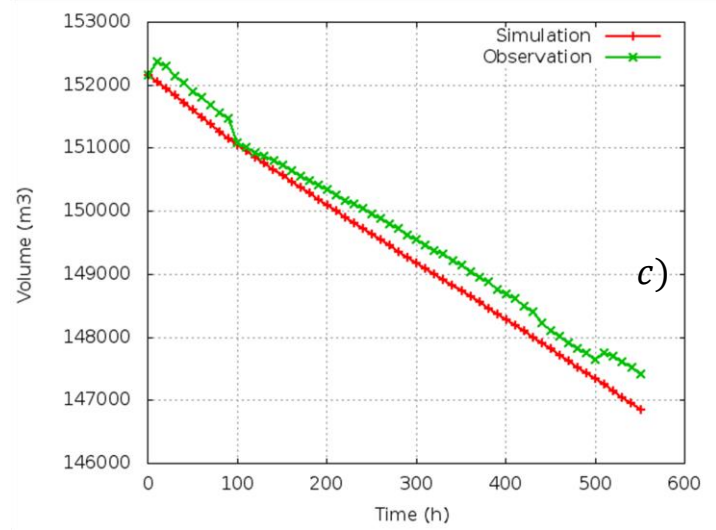
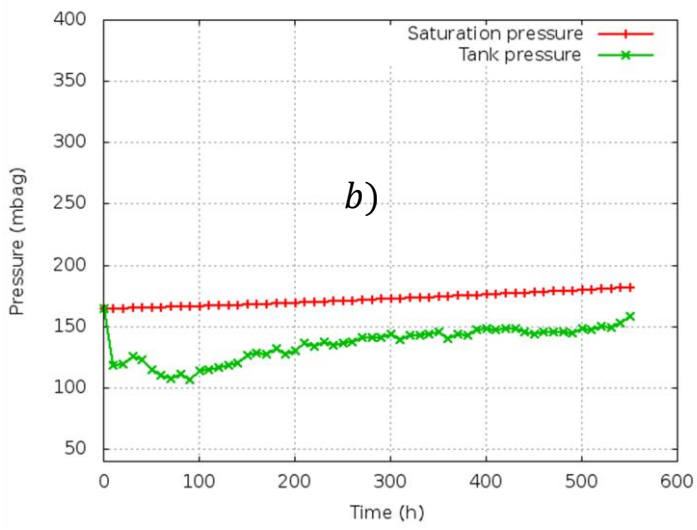
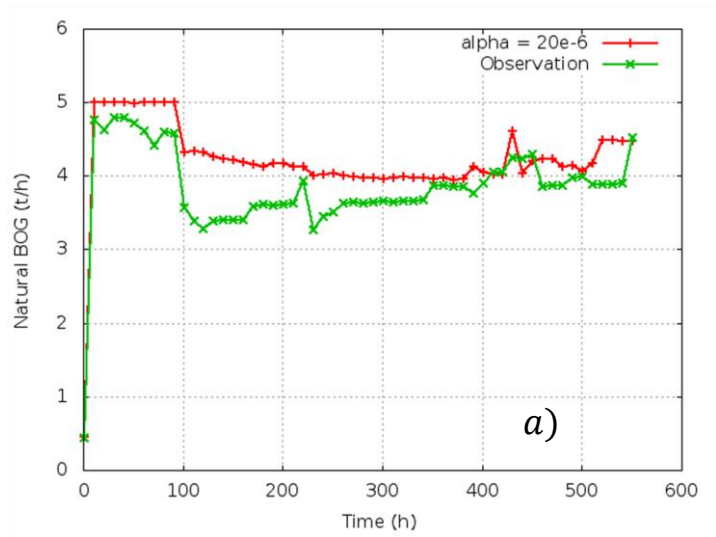


Figure 58 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 20 \cdot 10^{-6}$

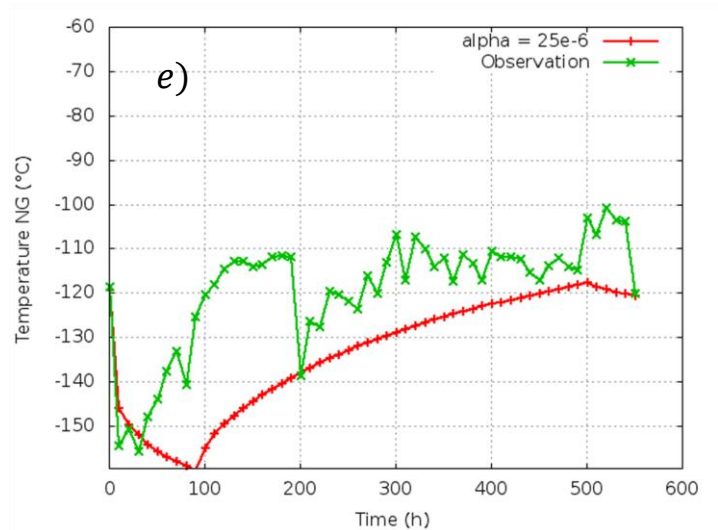
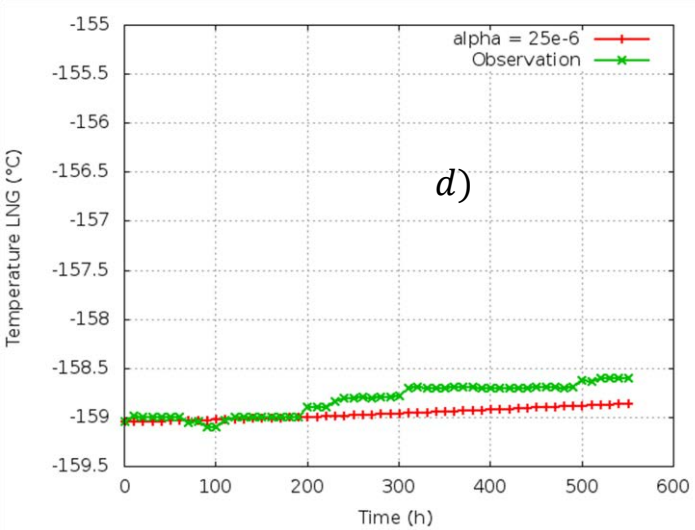
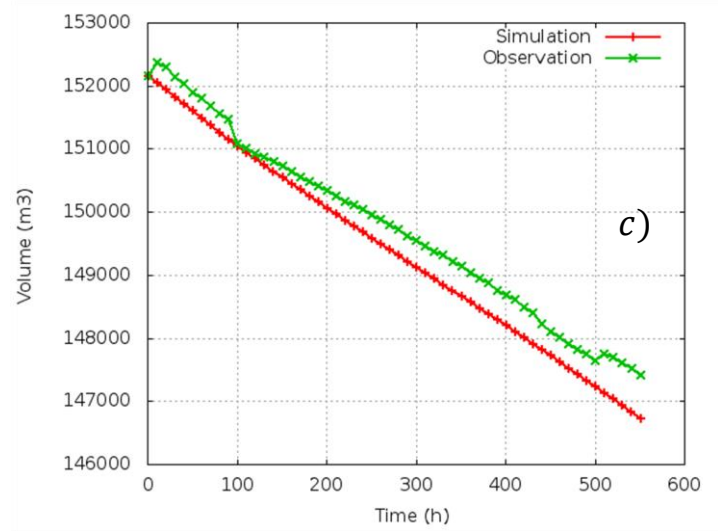
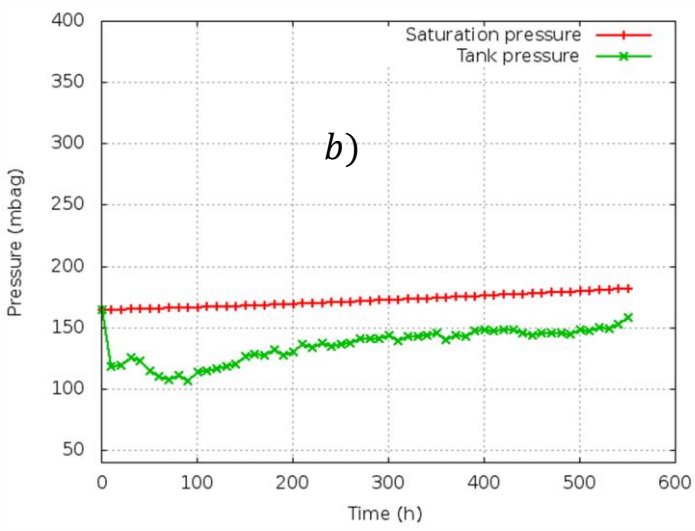
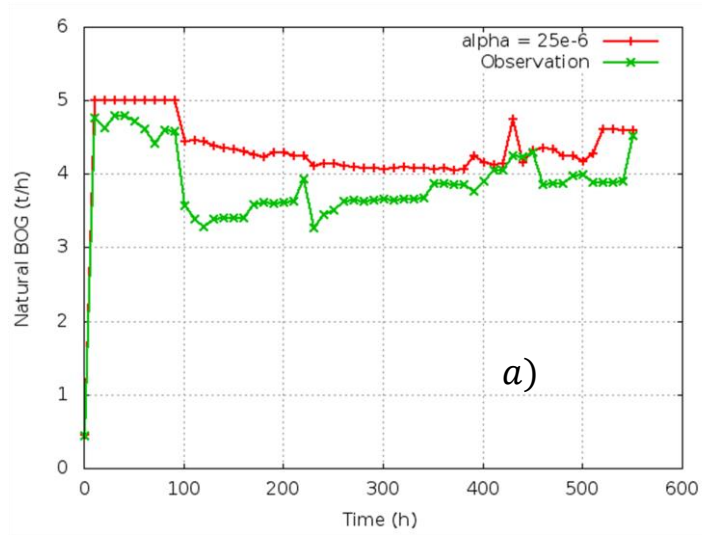


Figure 59 Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 25 \cdot 10^{-6}$

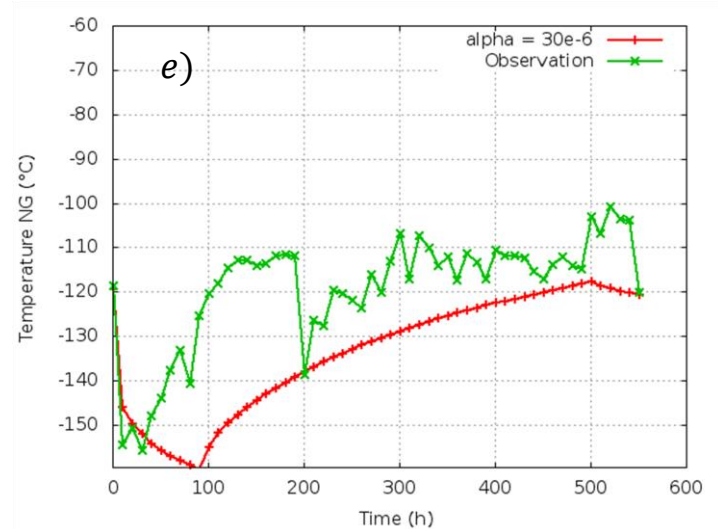
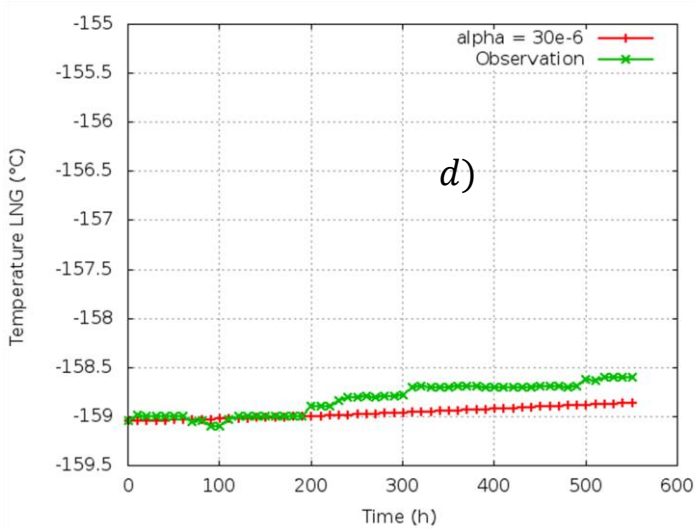
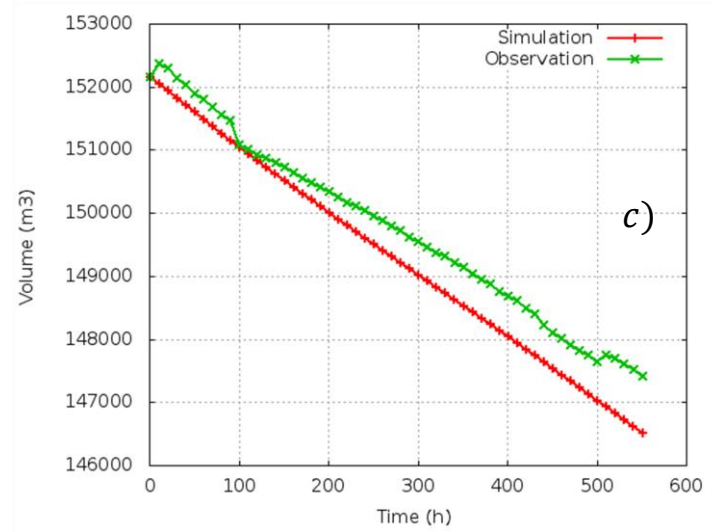
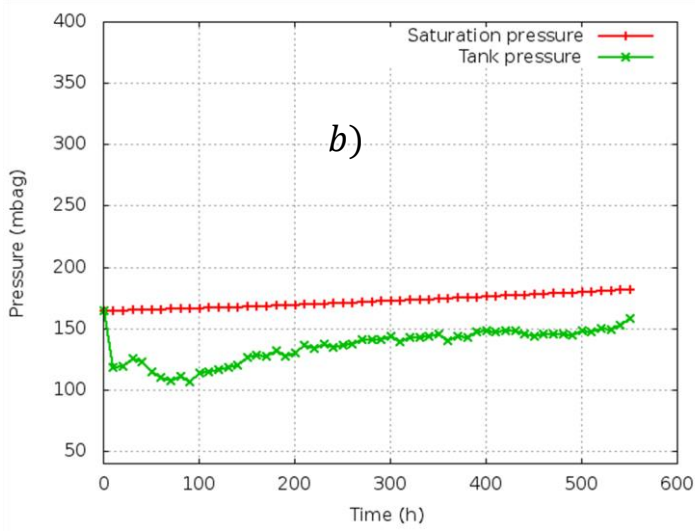
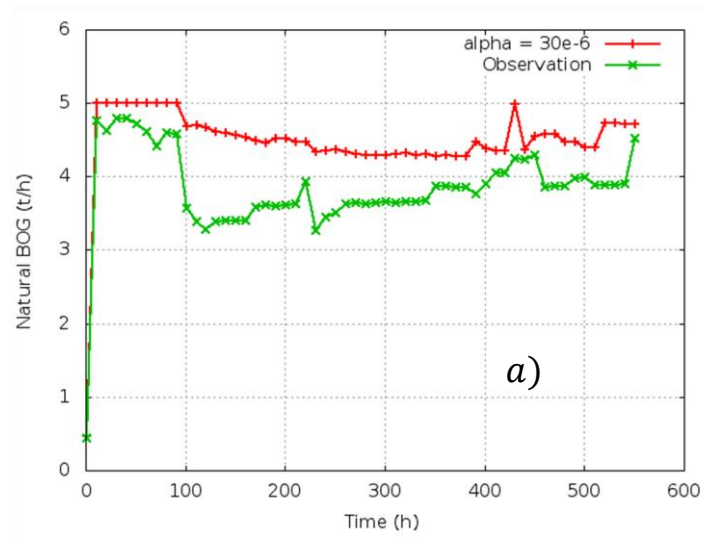


Figure 60 – Evolution du BOG naturel (a); des pressions (b); du volume (c); de la température du GNL (d); de la température du GN (e) pour  $\alpha = 30 \cdot 10^{-6}$

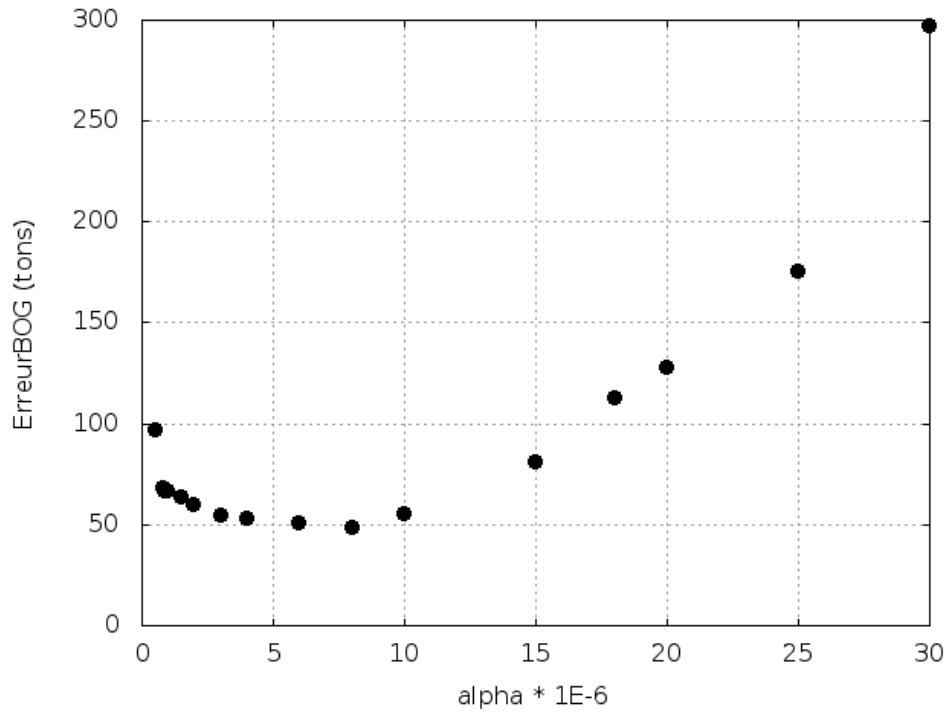


Figure 61 – Evolution de l’erreur quadratique en fonction de  $\alpha$

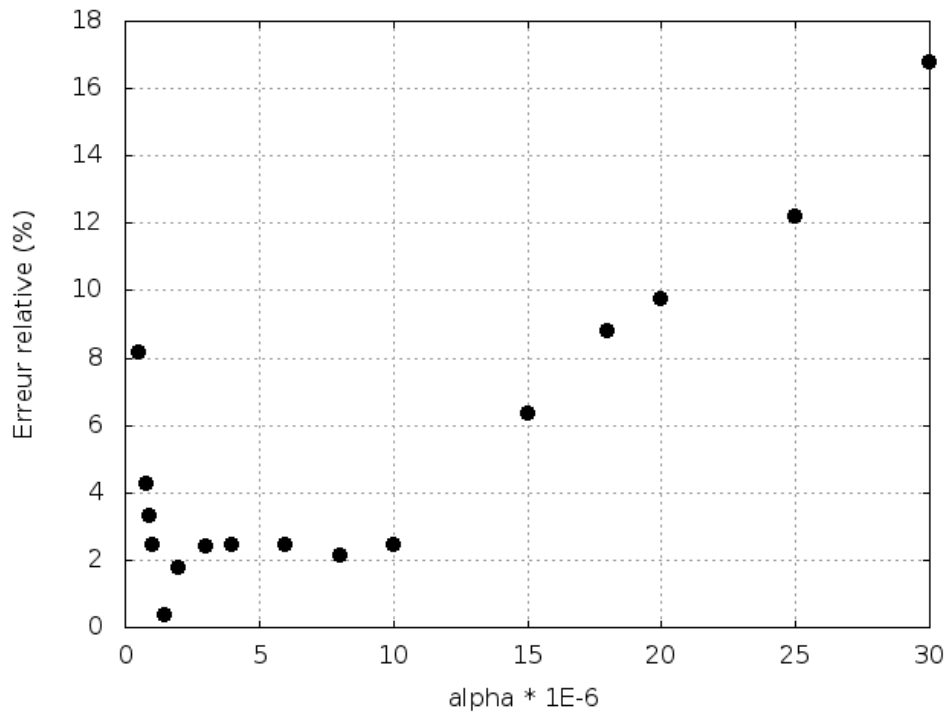


Figure 62 – Evolution de l’erreur relative moyenne en fonction de  $\alpha$

Les figure (45) à (60) représentent les évolutions de l’évaporation naturelle simulée et mesurée au cours du temps pour différentes valeurs du coefficient d’accommodation.

L'analyse de ces courbes nous montre que la performance du modèle est fortement liée au coefficient  $\alpha$ .

L'analyse des courbes met également en évidence le lien entre le modèle d'évaporation et le modèle thermique. En effet une bonne représentation physique du modèle thermique dépend de la performance du modèle thermodynamique et donc du modèle d'évaporation. L'évaporation est un phénomène qui pompe de l'énergie à la phase liquide pour la faire passer en phase vapeur (enthalpie d'évaporation). Si cette enthalpie est mal estimée, l'évolution de la température du liquide le sera également comme on peut le voir sur les différentes figures d'évolution de la température du liquide au cours du temps.

On voit également, avec l'évolution de la pression de bulle et de la pression de la vapeur au cours du temps, que le système est toujours dans un état hors équilibre thermodynamique. Cette représentation vient confirmer la capacité du modèle à représenter ce genre de phénomènes. Cette situation se traduit par une évaporation continue tout au long de la navigation.

Sur l'évolution du volume, on voit que ce dernier est également lié à la performance du modèle d'évaporation et donc du coefficient  $\alpha$ .

La figure (61) représentant l'évolution de la fonction erreur quadratique en fonction du coefficient montre le minimum de la fonction qui correspond à la valeur optimale du coefficient d'accommodation.

Cette valeur correspond à  $\alpha = 8.10^{-6}$  et induit une erreur relative moyenne  $\frac{BOG_{mesuré} - BOG_{simulé}}{BOG_{mesuré}}$  estimée à 2 % entre la simulation et l'observation, ce qui est très satisfaisant.

La figure (62) représente l'évolution de l'erreur relative finale au cours du temps en fonction de  $\alpha$ .

La figure (63) représente l'évolution du BOG naturel, de la composition (méthane, éthane, azote), de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé pour le coefficient d'évaporation  $\alpha = 8.10^{-6}$ .

Les résultats nous montrent que l'évolution du BOG naturel est fortement liée à la consommation du moteur lorsque le navire est en mouvement. On peut constater ce phénomène entre 0 et 100h. On peut donc aisément en déduire que la production de BOG naturel lorsque le navire est en mouvement est en grande partie pilotée par la demande des moteurs du navire pour la propulsion.

Lorsque le navire est à l'arrêt (période de mouillage), la production de BOG par évaporation naturelle ne dépend plus de la consommation moteur puisque ces derniers sont à l'arrêt. Le BOG naturel va plutôt dépendre en théorie de la performance thermique de l'isolation thermique. Sur ce navire la performance théorique de l'isolation conduit à une perte de volume de 0,15 % par jour soit une perte en BOG naturel à 4,5 t/h qui est supérieure à la moyenne observée sur la figure qui est plutôt une moyenne au tour de 4 t/h. Soit une erreur relative moyenne de 12,5 % entre le BOR design et le BOR réel.

Ce constat vient ainsi confirmer que le BOR réel est une grandeur qui ne dépend pas que de la performance thermique de l'isolation mais également de la nature du GNL (composition, température), de la pression de la cuve et de la thermodynamique du GNL.

L'évolution des différentes espèces représentées ci-dessous montre que les espèces les plus volatiles qui sont l'azote et le méthane voient leur teneur diminuer dans le GNL et l'éthane quant à lui voit sa concentration augmenter dans le liquide.

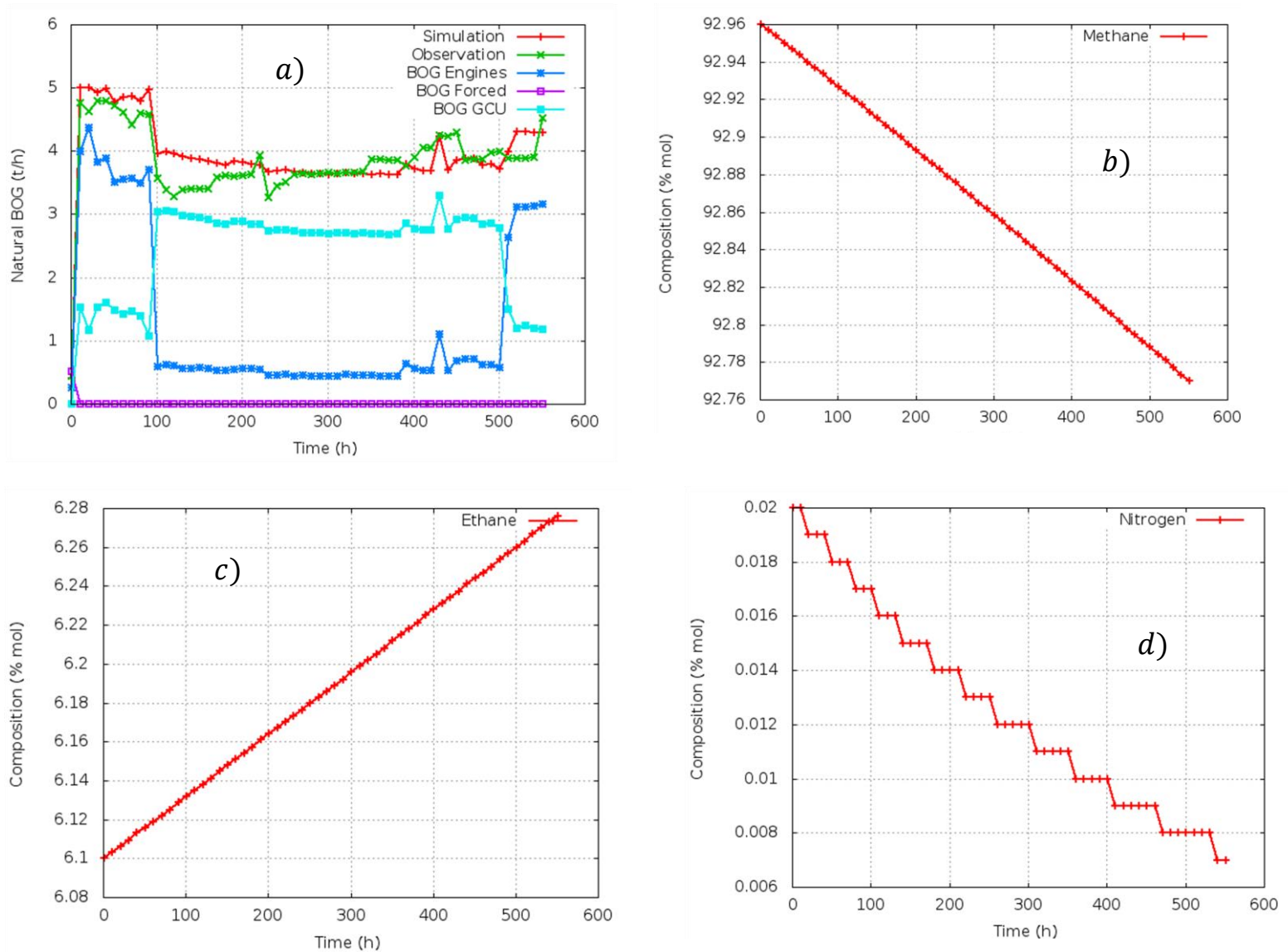


Figure 63 – Evolution du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé (a); de l'évolution du méthane (b); de l'évolution de l'éthane(c); de l'évolution de l'azote (d) pour  $\alpha = 8.10^{-6}$



### IV.3. Application industrielle et comparaison avec les données opérationnelles

Afin de valider la robustesse du modèle et de confirmer la valeur du coefficient d'accommodation déterminée par la méthode de calibration décrite ci-dessus, le code de calcul va être confronté à d'autres voyages du même navire et d'un navire différent.

L'objectif étant d'essayer d'obtenir des erreurs relatives entre la simulation et la mesure équivalentes à celles obtenues lors de la phase de calibration.

#### IV.3.1. Analyse des résultats entre l'observation et la simulation pour d'autres voyages du même navire utilisé pour la calibration

Dans cette analyse, on part du navire utilisé pour réaliser la calibration du modèle d'évaporation mais avec des conditions opérationnelles (météo, états de mer, vitesse...) différentes. Pour le modèle d'évaporation, le coefficient d'accommodation qui sera appliqué est celui trouvé à l'issue de la calibration comme étant le coefficient qui minimise l'erreur quadratique. C'est à dire  $\alpha = 8.10^{-6}$ .

L'objectif étant d'avoir une différence entre l'observation et la simulation inférieure à 5% sur les autres voyages.

On peut donc aisément exprimer le modèle d'évaporation comme suit :

$$\dot{m}_{bog} = 8.10^{-6} S_{interface} \sqrt{\frac{M_{lng}}{2\pi RT_{lng}}} (P_{sat}(T_{lng}) - P_{ng}) \quad (IV.9)$$

Les tableaux (6) et (7) représentent respectivement les caractéristiques du navire et les conditions initiales des voyages étudiés.

Capacité	161230 $m^3$
Technologie d'isolation	Mark III
Durée de navigation Voyage1	12,7 jours
Durée de navigation Voyage 2	8 jours
Durée de navigation Voyage 3	22 jours

Tableau 6 – Caractéristiques du navire étudié et du voyage

	Température (°C)	Composition (% mol)						
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
Voyage 1								
liquide	-160,65	89,84	9,32	0,73	0,098	0	0	0
Gaz	-150,01							
Voyage 2								
liquide	-160,65	89,84	9,32	0,73	0,098	0	0	0
Gaz	-150,01							
Voyage 3								
liquide	-160,65	89,84	9,32	0,73	0,098	0	0	0
Gaz	-150,01							

Tableau 7 – Conditions initiales du voyage

Voyage	Erreur relative moyenne
1	4,02%
2	0,24%
3	4,15%

Tableau 8 – Résultats de simulation sur les 3 voyages

Les figures (65), (66) et (67) représentent les évolutions du Bog naturel observés et simulés, du BOG moteur, du BOG forcé et du BOG GCU au cours du temps pour quatre autres voyages.

Les résultats obtenus viennent confirmer la robustesse du modèle avec le coefficient  $\alpha$  du modèle d'évaporation minimisant l'erreur quadratique.

Le tableau (6) donne les erreurs entre la simulation et l'observation pour chaque voyage étudié.

Les quatre voyages représentés étant des navigations sans période de mouillage, on voit que le BOG naturel est fortement lié à l'évolution de la consommation des moteurs. Dans ces situations peu de gaz est perdu à la torchère et peu de gaz est forcé car la plupart du temps la production naturelle de BOG satisfait la consommation des moteurs.

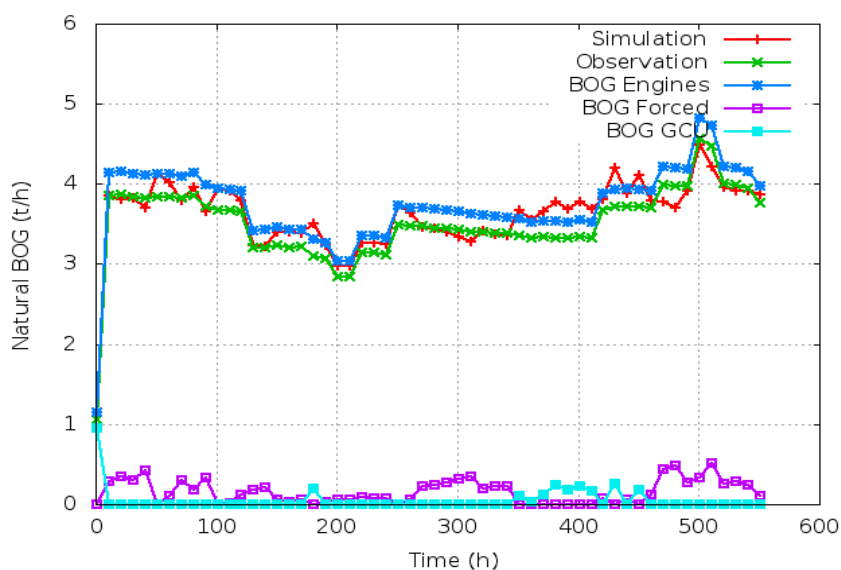


Figure 64 – Evolution du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé pour le Voyage 1

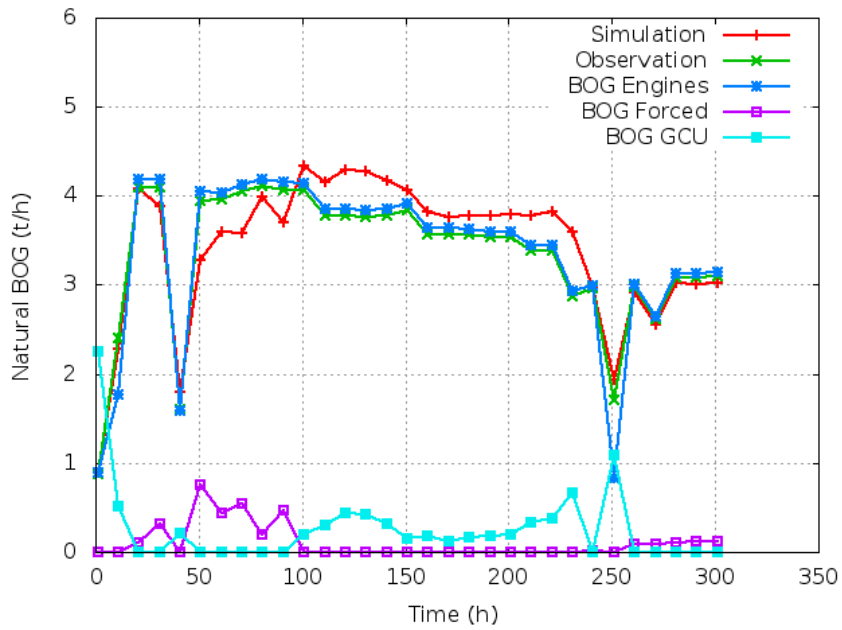


Figure 65 – Evolution du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé pour le voyage 2

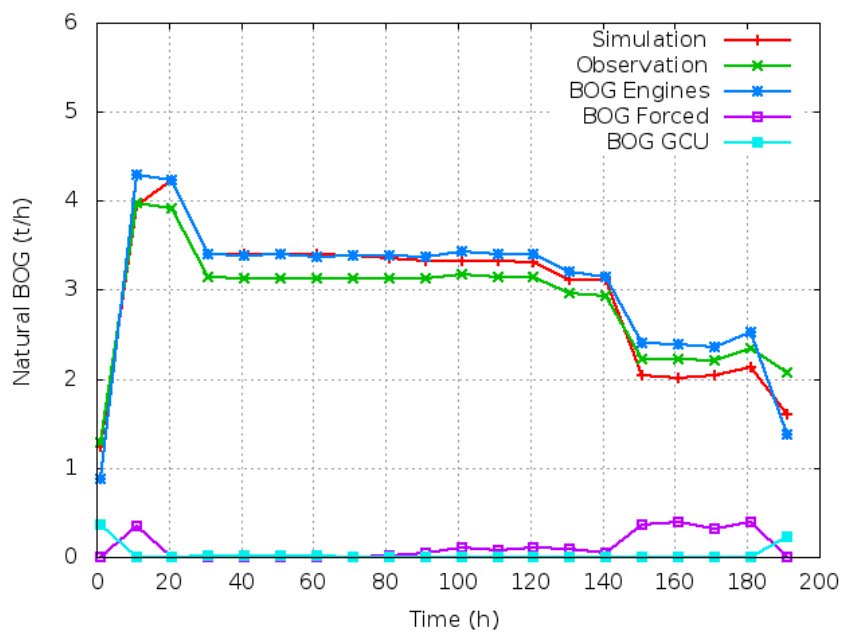


Figure 66 – Evolution du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé pour le voyage 3

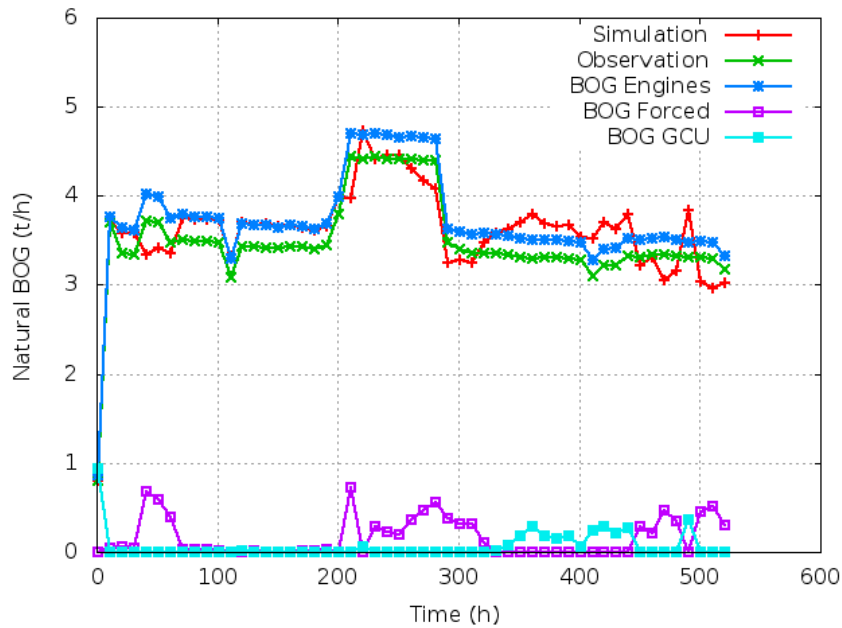


Figure 67 – Evolution du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG forcé pour le voyage 4

## IV.4. L'optimisation du Boil-Off en opérations

### IV.4.1. Introduction

Le gaz naturel est de plus en plus transporté par navire méthanier sous sa forme liquide, le gaz naturel liquéfié ou GNL. Le GNL représente déjà un tiers des échanges mondiaux, une part qui devrait monter à 40 % d'ici à 2023, prévoit l'Agence internationale de l'énergie. Deuxième énergie fossile à l'horizon 2030, le gaz naturel devrait jouer un rôle majeur dans la satisfaction des besoins énergétiques mondiaux. Élément déterminant de cette montée en puissance : le GNL, qui permettra notamment de répondre aux demandes asiatiques et européennes dans une moindre mesure.

Cette croissance rapide met en évidence de nouveaux défis techniques ainsi que des contraintes opérationnelles.

Le gaz naturel liquéfié est stocké et transporté dans des cuves comme liquide cryogénique, c'est-à-dire sous forme liquide à une température inférieure à son point d'ébullition. Comme tout liquide, le GNL s'évapore à température au-dessus de son point d'ébullition et génère du BOG. L'ébullition est causée par la chaleur dans le GNL pendant le stockage, la navigation et les opérations de chargement et de déchargement.

La quantité de gaz qui va s'évaporer ou BOG va dépendre du système d'isolation équipant les cuves et des conditions opérationnelles navire et des caractéristiques du GNL (température et composition).

Le gaz évaporé pendant le transport du GNL va créer une surpression dans les cuves. Afin de maintenir la pression des cuves dans la zone de sécurité définie par le code gaz, le gaz issu de l'évaporation est évacué en permanence vers l'extérieur de la cuve grâce à un compresseur basse pression.

Ce gaz aspiré de la cuve est en partie utilisé pour propulser le navire. Une partie peut également se retrouver à la torchère si la demande des moteurs est inférieure à la quantité de gaz évaporé et aspiré par le compresseur. Cette situation qui arrive fréquemment est une perte sèche pour le propriétaire de la cargaison.

L'optimisation des opérations pendant la navigation pour réduire la perte de cargaison par une évaporation naturelle supérieure à la demande des moteurs est cruciale et stratégique pour l'industrie du GNL. Elle permettrait aux affréteurs d'augmenter les volumes livrés et donc d'augmenter leurs profits et de réduire les émissions de gaz à effet de serre et donc un impact environnemental important.

Aujourd'hui, la plupart des navires souhaitant minimiser les pertes de cargaison sont équipés d'un système de re-liquéfaction qui transforme le surplus de BOG en liquide par l'intermédiaire d'un échangeur. Cette solution requiert un investissement lourd et des coûts de maintenance très élevés et n'est adapté que pour les navires avec un profil opérationnel unique c'est-à-dire avec une faible vitesse de navigation.

Dans le cadre de cette thèse, une méthode d'optimisation basée sur le contrôle de la pression est mise en place.

En effet cette méthode est basée sur la connaissance du comportement physique du GNL durant la navigation. Comme pour le concept du BOR opérationnel, la mise en œuvre de l'algorithme d'optimisation a nécessité l'utilisation des équations de modélisation régissant le comportement global du GNL en opérations, prenant en compte les échanges de matière, d'énergie, la thermodynamique du GNL, le sloshing, et le vieillissement du GNL.

#### IV.4.2. L'algorithme d'optimisation

L'algorithme d'optimisation développé dans le cadre de cette thèse est établi sur la base d'équations physiques décrivant le comportement du GNL. Dans le chapitre précédent ce système d'équations a été calibré et sera utilisé pour construire le processus d'optimisation.

En navigation, la meilleure stratégie d'optimisation consiste à avoir à chaque instant, la quantité de gaz évaporée sortant de la cuve égale à la consommation des moteurs.

Cette situation est évidemment un scénario idéal qui en réalité ne va jamais se produire en opérations. Cependant elle va être fixée comme objectif de la fonction d'optimisation.

La fonction d'optimisation est donc définie telle que :

$$m_{engine} = m_{out} = NBOG \quad (IV.10)$$

La figure (69) représente l'algorithme d'optimisation développé dans le cadre de cette thèse. Il utilise la pression comme levier d'optimisation en utilisant au maximum la cuve comme espace de stockage tampon en cas de faibles vitesses de navigation lors de la traversée, par exemple dans les zones à fortes concentrations de navires où la vitesse est limitée ou au niveau des canaux.

Le modèle d'évaporation de Collier et Thome utilisé dans le cadre de cette thèse, présentant la différence de pression entre la pression de saturation du liquide et la pression de la cuve comme moteur de l'évaporation, nous démontre que l'augmentation de la pression de la cuve va réduire l'évaporation et augmenter la quantité de gaz dans la cuve.

Du point de vue énergétique, cette augmentation de la pression va provoquer une surchauffe de la couche limite supérieure du liquide. Cette couche surchauffée va s'évaporer quasi instantanément avec une nouvelle baisse de la pression de la cuve (phénomène de flash).

Donc la stratégie d'optimisation doit prendre en compte cet aspect d'augmentation de la température du liquide avec un système de gestion du BOG réduisant les pertes tout en limitant l'augmentation de la température du liquide.

L'algorithme d'optimisation est une brique intégrée au modèle physique décrit au chapitre III.

#### IV.4.3. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement repose sur l'optimisation de la route, de la vitesse et de la pression afin de minimiser les pertes de cargaison.

Dans le cadre de cette thèse seule l'optimisation de la pression sera étudiée car celle de la route et de la vitesse requiert un algorithme de routage météo.

L'optimisation de la pression est effectuée sur une route donnée dans le cadre de cette thèse.

La figure (68) ci-dessous représente une vue schématique du principe de fonctionnement.

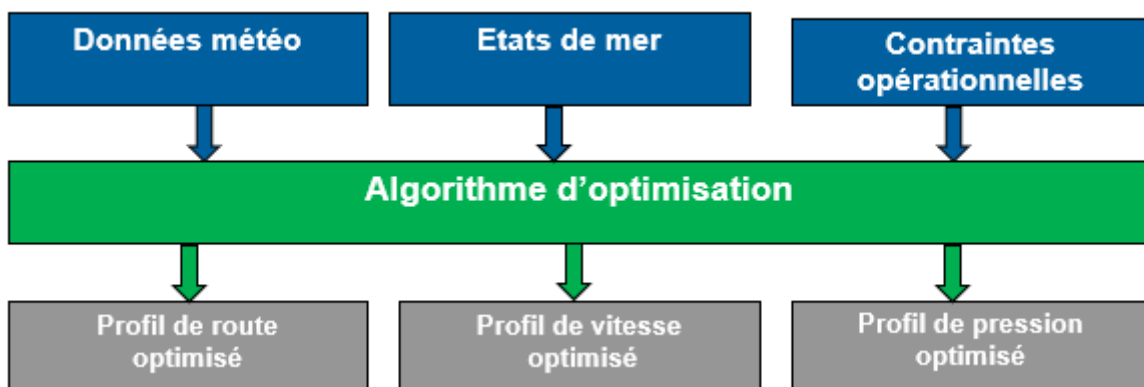


Figure 68 – Principe de fonctionnement de l'algorithme d'optimisation

Comme pour le BOR opérationnel, le BOR optimisé requiert la définition d'un profil opérationnel à savoir :

- Un profil de température de la mer et de l'air (données météo)
- Un profil de vitesse durant le voyage
- Une courbe de consommation du moteur en fonction de la vitesse
- Un profil d'état de mer durant le voyage (l'amplitude et la fréquence des mouvements du bateau)

Une fois ces données intégrées dans le modèle, l'équation de conservation de la masse est modifiée et adaptée à la fonction objective qui est définie telle que :

$$m_{out} = m_{engine} \quad (IV. 11)$$

L'équation de conservation de la masse devient alors :

$$\frac{dm_{ng}}{dt} = \dot{m}_{bog} - \dot{m}_{engine} - \dot{m}_{cond} + \dot{m}_{flashing} \quad (IV. 12)$$

A partir de cette variation de la masse de gaz dans le ciel gazeux, les équations de conservation de l'énergie, de vieillissement et les lois d'état sont résolues afin de donner la valeur de la pression optimale  $P_{optim}$  découlant de cette hypothèse.

Comme la pression d'opération est encadrée par une pression maximale et une pression minimale. Cet intervalle est en général de 30 *mbarg* pour la pression minimale et 200 *mbarg* pour la pression maximale. Il faut toutefois noter qu'en fonction des opérateurs, ces bornes peuvent changer car ils ont la possibilité de les fixer.

Pendant la résolution temporelle de l'algorithme, si la pression optimale est supérieure à la pression maximale fixée, alors on donne à la pression optimale la valeur de la pression maximale et l'algorithme recalcule toutes les variables physiques à savoir les masses, les volumes, les températures, les compositions des phases liquide et gaz.

Si la pression optimale est inférieure à la pression minimale, le même raisonnement est appliqué que dans le cas précédent, c'est-à-dire une affectation de la pression minimale à la pression minimale et un recalcul des variables physiques.

Une fois toutes les variables physiques calculées, l'algorithme détermine la quantité de gaz devant sortir de la cuve. Et comme la quantité de gaz allant aux moteurs est donnée grâce à la courbe de consommation en fonction de la vitesse, par déduction le débit de gaz à la GCU (Gas Combustion Unit) ou torchère et celui du gaz obtenu par évaporation forcée sont déterminés.

La figure (69) représente le schéma fonctionnel de l'algorithme d'optimisation.

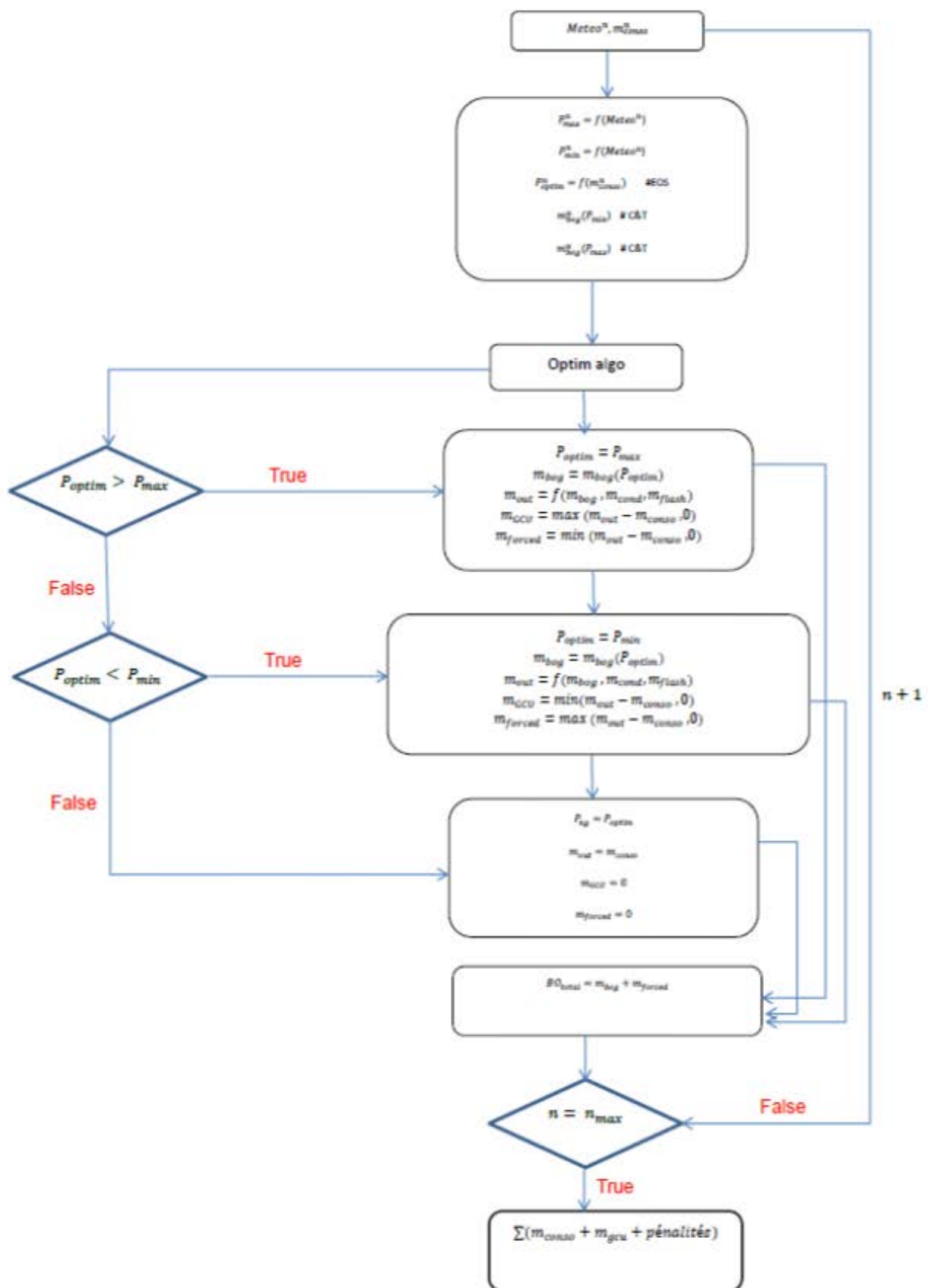


Figure 69 – Algorithme d'optimisation



#### IV.4.4. Résultats de simulations et discussions

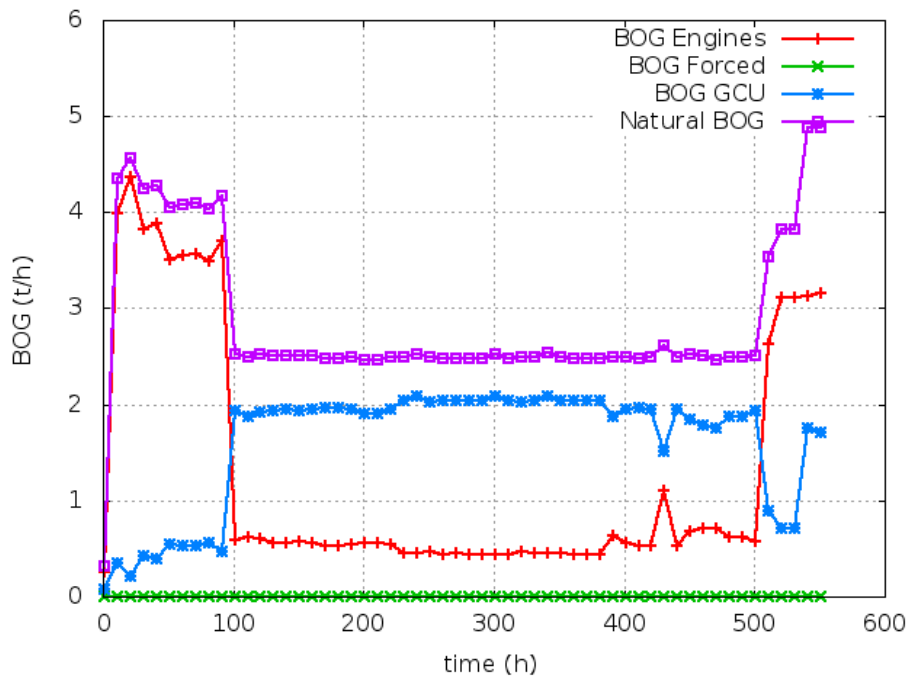


Figure 70 – Evolution optimisée du BOG naturel, de la consommation des moteurs, du BOG envoyé à la GCU (torchère) et du BOG force

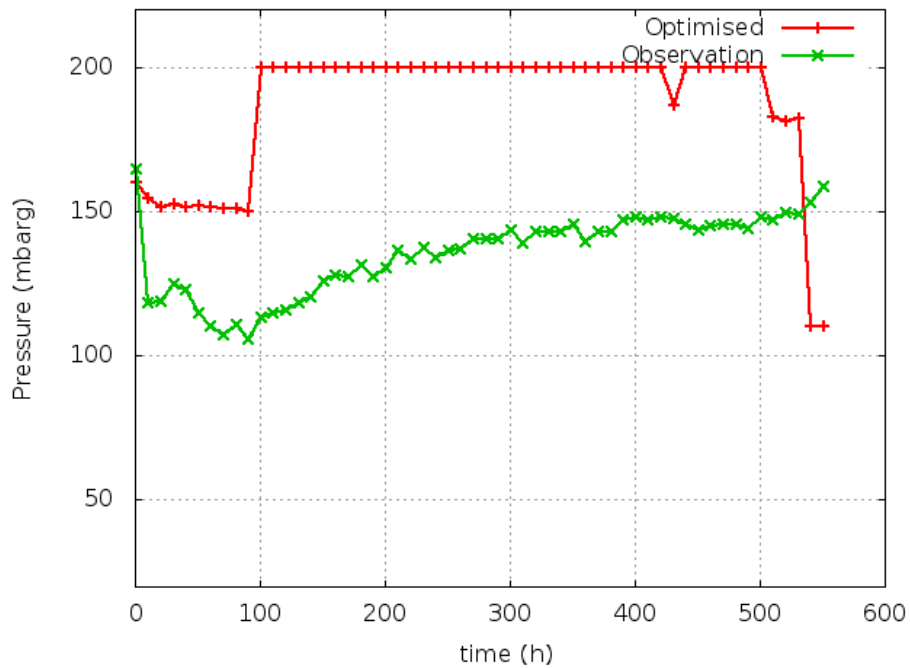


Figure 71 – Evolution de la pression optimisée et de la pression mesurée

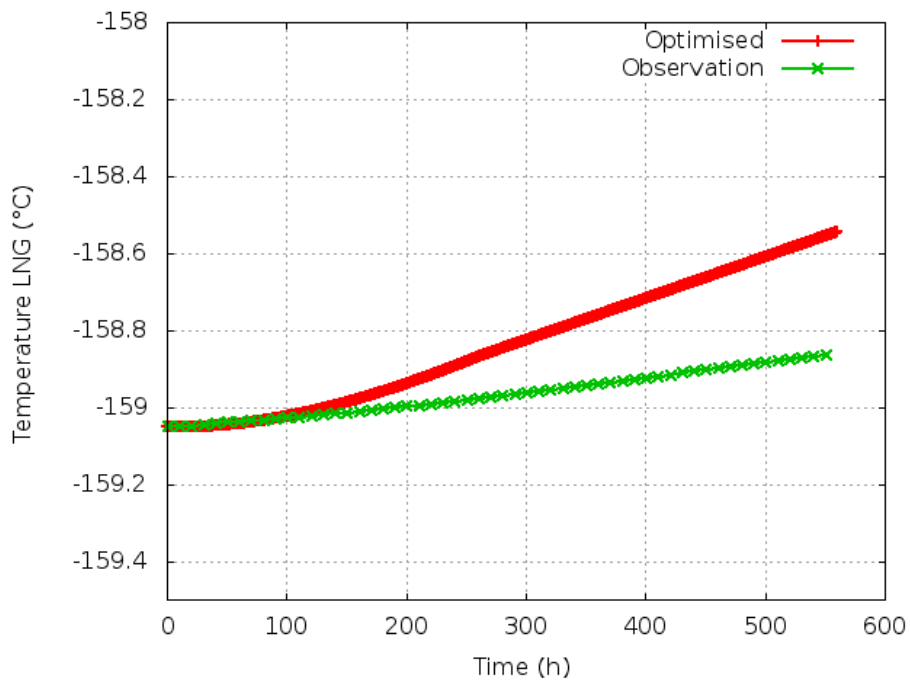


Figure 72 – Evolution de la température du GNL en observation et après optimisation

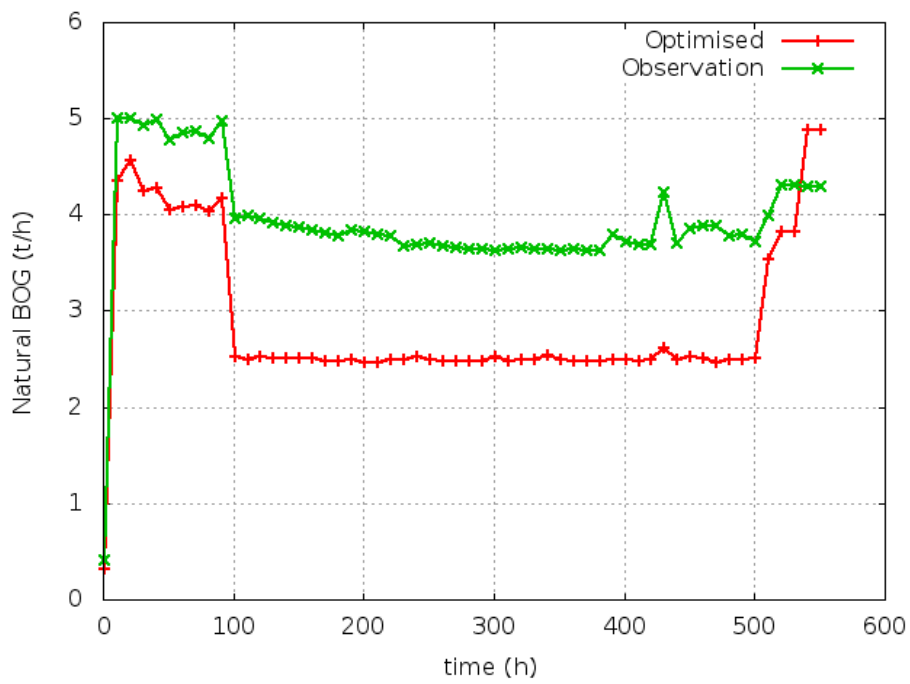


Figure 73 – Evolution du BOG naturel observé et optimisé

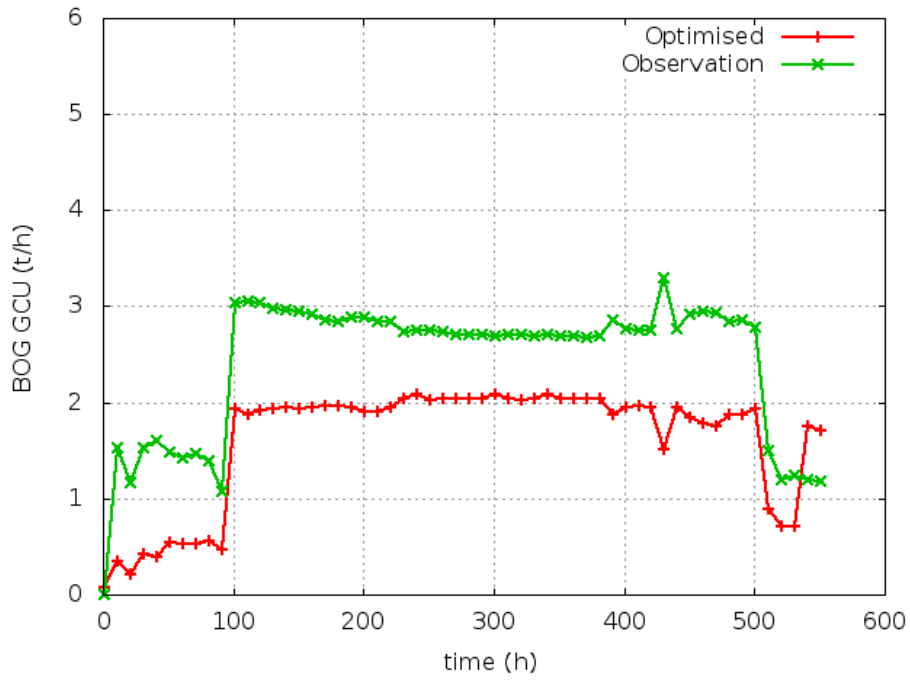


Figure 74 – Evolution du BOG GCU observé et optimisé

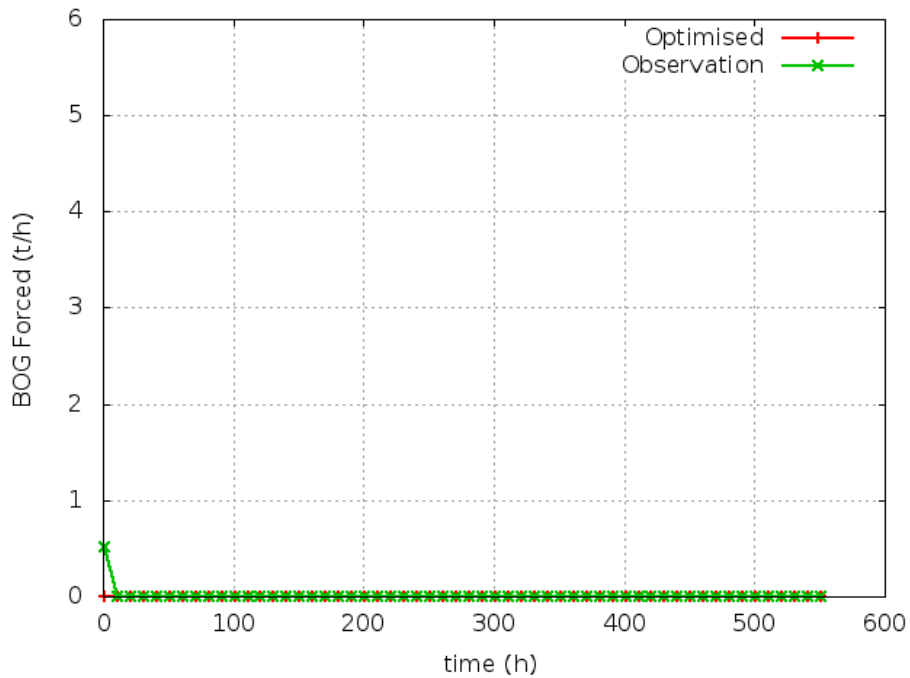


Figure 75 – Evolution du BOG forcé observé et optimisé

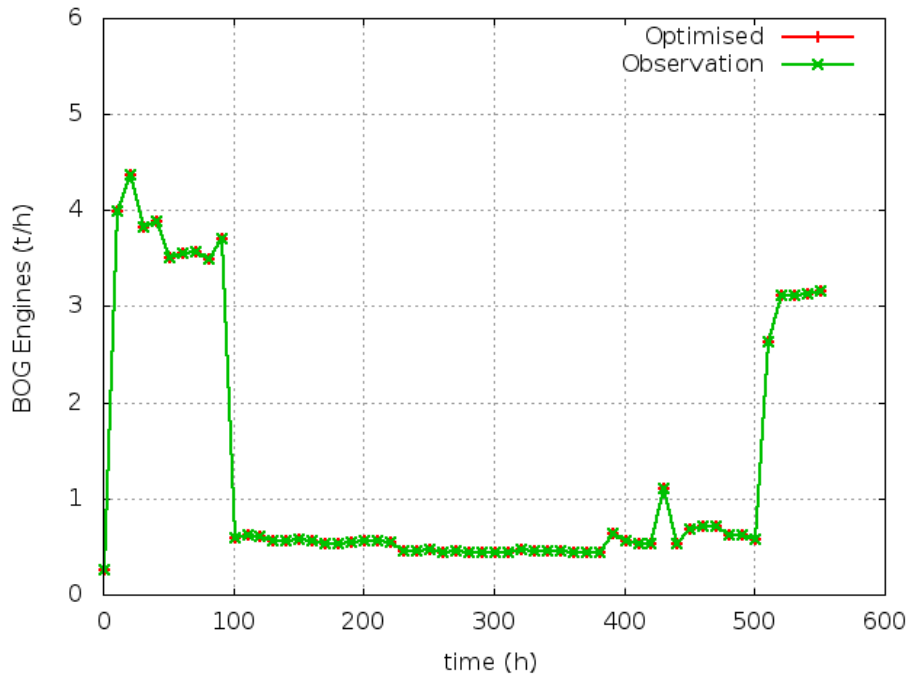


Figure 76 – Evolution du BOG Moteur observé et optimisé

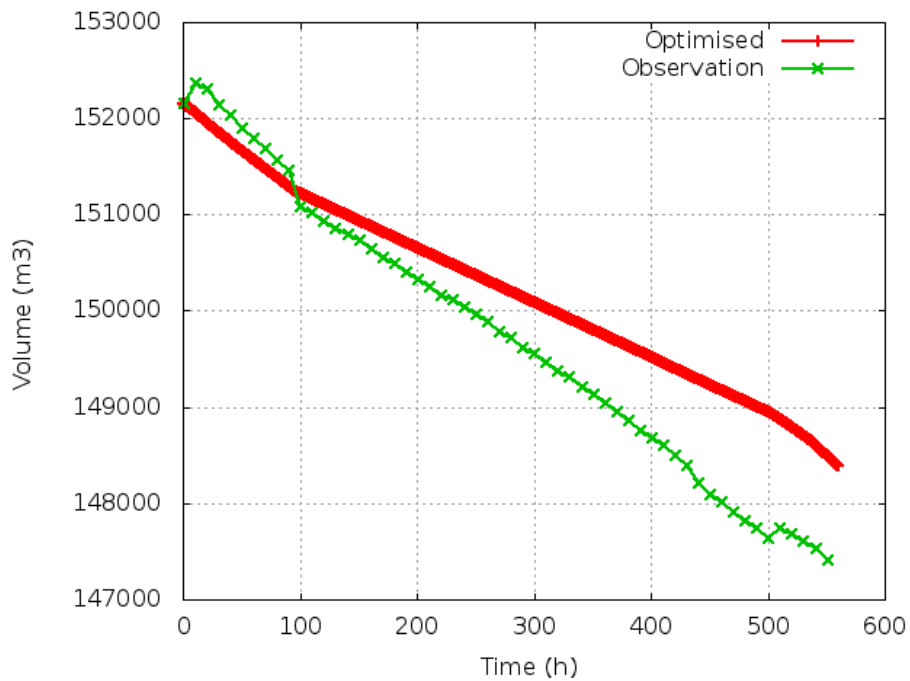


Figure 77 – Evolution du Volume observé et optimisé

La figure (70) représente l'évolution des différents paramètres représentant le BO produit et le BO consommé dans le cadre du calcul d'optimisation.

Ensuite chaque variable est représentée seule sur les figures 71, 72, 73, 74, 75, 76 et 77 pour une meilleure interprétation des résultats.

En effet la figure (71) représente l'évolution de la pression calculée par l'algorithme d'optimisation et la pression réelle mesurée sur le navire.

Pour une bonne compréhension de ces résultats, il est nécessaire de faire une observation de la vitesse de navigation figure (39).

En effet le profil de vitesse du navire montre une première phase d'accélération du navire entre 0 et 100h. Ensuite une autre période de navigation est observée, correspondant à un ralentissement et probablement à une période de mouillage qui dure environ 400h, période durant laquelle le BO produit ne sert qu'à la production des besoins en électricité du navire. Et c'est sur cette période qu'on constate la plus grande perte de cargaison qui va à la torchère figure (70). S'ensuit ensuite une période d'accélération.

Ainsi, l'analyse de la figure (71) nous montre que l'opérateur a maintenu la pression de la cuve à 150 *mbar g* et l'algorithme d'optimisation préconise quant à lui de gérer la cargaison à une pression de 200 *mbar g* pour réduire les pertes par évaporation et stocker le gaz dans le ciel gazeux. Ce gaz stocké est ensuite libéré dès lors que le navire entame une nouvelle phase de navigation. On peut ainsi voir au travers de la figure (73) qui représente l'évolution du BOG naturel optimisé et du BOG naturel observé.

De manière générale, le profil optimisé réduit la quantité de BO naturel produit du fait de l'augmentation de la pression préconisée par ce dernier. Cette situation est valable jusqu'à la fin de la navigation. Période pendant laquelle une contrainte opérationnelle est imposée afin de respecter les conditions de déchargement fixées par le terminal. La pression de déchargement est d'environ 130 *mbar g*.

Au cours de la navigation, grâce à l'algorithme d'optimisation, l'économie réalisée est de 26% par rapport au BOG naturel produit durant la situation réelle.

Soit 518 *tonnes* de BOG non évaporé ou encore 1177  $m^3$  d'économie sur la cargaison de GNL.

Cette optimisation du BO naturel a un impact sur le gaz envoyé à la GCU. En effet vu que le BO naturel est réduit par l'optimisation, cette situation a réduit la quantité de gaz envoyé à la GCU de 32,5% par rapport à l'observation.

La figure (72) représente l'évolution de la température du GNL observé et celui découlant de l'algorithme d'optimisation. On voit une augmentation de la température plus rapide dans le cas optimisé que dans le cas réel.

En effet en augmentant la pression de la cuve, on réduit la quantité de gaz évaporée à la surface libre.

Et comme l'énergie d'évaporation provient essentiellement de la chaleur qui rentre via les parois de la cuve dans la phase liquide et l'évaporation étant réduite, cette énergie va

essentiellement servir à chauffer la phase liquide expliquant cette montée rapide dans le cas optimisé.

Le tableau (9) ci-dessous donne un résumé des résultats obtenus.

	Observation	Optimisation	Gain	Gain (%)
BOG total (t)	2170,36	1652,39	517,97	23,8
Volume perdu ( $m^3$ )	4932,6	3755,43	1177,17	23,8
Volume perdu par jour ( $m^3/j$ )	221,4	161	60,4	-
BOR réel (%V/j)	0,13	0,1		-

Tableau 9 – Résumé Optimisation vs Observation

# **Chapitre V**

## **Conclusions et perspectives**

---

### **V.1. Conclusions**

Dans ce projet de recherche, un modèle mathématique complexe a été développé dans le but de prédire l'évaporation et la variation de composition du GNL stocké dans des cuves cryogéniques transportées par voie maritime, soumis aux effets de l'environnement (chaleur) et des états de mer.

Il ressort de ce travail de recherche que le comportement du GNL transporté par voie maritime dans des cuves cryogéniques est très complexe. Sa nature physique en tant que fluide multi-composant stocké à sa température d'ébullition à pression atmosphérique rend encore plus difficile sa compréhension. Car la moindre perturbation qu'elle soit thermique ou mécanique engendre son évaporation.

L'analyse de la littérature a montré que la plupart des modèles développés jusque-là donnent des prédictions en supposant un taux d'évaporation constant. Or le taux d'évaporation réel dépend de beaucoup plus de paramètres. Dès lors cette hypothèse devient très forte et ne pourrait être appliquée pour prédire un voyage chargé d'une cargaison de GNL.

En plus de l'hypothèse d'évaporation, l'hypothèse d'équilibre thermodynamique entre les phases liquide et gaz est prise. Cette dernière est bien sûr très simple car ces deux phases ne sont en réalité jamais en équilibre dans les cuves GNL.

La conclusion précédente peut être étendue à la simulation du vieillissement du GNL stocké. La modélisation précise du vieillissement du GNL exige alors la définition d'un modèle thermodynamique précis pour le mélange de GNL tout au long du processus de stockage et de transport.

L'analyse montre également qu'une optimisation de l'exploitation des terminaux de regazéification ainsi que l'amélioration de la gestion du stockage du GNL pourraient être des applications concrètes d'un modèle physique et mathématique du comportement du GNL bien posé avec des hypothèses réalistes permettant de mieux appréhender l'évaporation du GNL dans le temps.

Dans ce projet de recherche, une approche plus rigoureuse a été développée. Cette approche permet de prédire le comportement de la cargaison connaissant un profil opérationnel. C'est au travers de cette approche que la calibration du coefficient d'accommodation du modèle d'évaporation de Collier et Thome a été faite.

Ce travail de calibration a permis d'avoir la valeur du coefficient d'évaporation telle que la différence en erreur relative moyenne entre la simulation et l'observation est tombée à 2 % sur un voyage de référence. Ce qui est très satisfaisant à la vue de la complexité du problème.

Ce modèle calibré a été ensuite appliqué sur d'autres voyages du même navire afin de mesurer sa robustesse, et les résultats de simulation ont montré que le maximum d'erreur commis par le modèle dans la prédiction du comportement du GNL au regard de l'observation est d'au maximum 4,15. Ce résultat est très satisfaisant vis-à-vis de l'objectif de performance fixé à savoir un écart de 5% du BOG entre la simulation et l'observation.

La robustesse du modèle étant démontrée, un algorithme d'optimisation a été développé sur la base des équations physiques et mathématiques du BOR opérationnel. L'objectif de cet algorithme est de préconiser une gestion de la pression qui permet de réduire les pertes de cargaison de GNL.

L'application de cet algorithme sur un voyage typique du navire a démontré une économie substantielle de BOG. En effet sur le voyage en question grâce à l'optimisation, 23,8% du BOG n'a pas été produit en comparaison avec la situation réelle. Cette situation a réduit la quantité de gaz envoyé à la GCU de 32,5% par rapport à l'observation. Soit un volume de GNL livré en plus de  $1177 \text{ m}^3$ .

## V.2.Perspectives

A l'issue de cette thèse, quelques perspectives peuvent être dégagées pour de futures recherches.

- Les deux approches de modélisation développées dans le cadre de ce projet de recherche à savoir le BO opérationnel et le BO optimisé ont été testées et validées à l'aide de données opérationnelles d'un navire méthanier, équipé d'une cuve spécifique avec une technologie d'isolation spécifique. Il serait intéressant de tester la performance du modèle sur une autre isolation qui changerait le transfert de chaleur global dans la cuve.
- Une modélisation CFD (Computational Fluid Dynamics) de la cuve de GNL pourrait être envisagée afin de mieux appréhender les boucles de convection dans le liquide et le gaz et ainsi d'avoir une estimation plus précise du coefficient d'échange et valider l'approximation de Boussinesq prise dans le cadre de cette thèse.
- Du point de vue industriel, il serait intéressant d'équiper un navire d'appareils de mesure de la composition du BOG au cours du temps pour mettre en évidence le domaine de validité du modèle de vieillissement implémenté dans le code de calcul.
- Du point de vue conception et dimensionnement, le concept du BOR opérationnel pourrait être complété et amélioré par la mise en place d'une application qui



permettrait à tous les armateurs qui souhaiteraient acquérir un navire d'être conseillés et guidés sur le choix de leur investissement. Elle permettrait en effet en fonction du type de route ou de « trade » que le futur navire va effectuer, de choisir la bonne technologie d'isolation et la meilleure motorisation ou vice-versa.

- Pour une optimisation complète de la route, il est nécessaire en plus de l'optimisation de la pression présentée dans le cadre de cette thèse, d'intégrer une optimisation de la route (cap du navire) et de la vitesse en prenant en compte les prévisions météo. Cet ensemble pourrait constituer système d'aide à la décision permettant de déterminer le parcours optimal d'un navire méthanier en minimisant les pertes en BOG. La méthode reposerait sur une trajectoire optimale pour les voyages en mer, sur la base des prévisions météorologiques, des conditions de la mer et des caractéristiques du navire.
- Afin d'estimer l'efficacité énergétique globale du navire, une modélisation type systèmes pourrait être intéressante. En effet il serait encore plus pertinent si tous les éléments de la chaîne gaz gérant la navigation d'un méthanier à savoir la motorisation, les compresseurs, les échangeurs et les brûleurs étaient pris en compte dans la simulation pour une gestion efficace de la cargaison.

## **REFERENCES**

---

- [1] International Energy Agency (2011) World Energy Outlook: Are we entering a golden age of gas Special report, Paris.
- [2] BP Statistical Review of World Energy (2015). BP plc., London.
- [3] Migliore, C. (2013) Natural Gas Conditioning and Processing. In: Riazi, M. R., Eser, S., Agrawal, S. S., Peña Díez, J. L. (eds.) Petroleum Refining and Natural Gas Processing. ASTM International, USA, pp. 249-286.
- [4] Lowell, D., Wang, H., Lutsey, N. (2013) Assessment of the fuel cycle impact of liquefied natural gas as used in international shipping. The International Council on Clean Transportation (ICCT), White paper, USA.
- [5] Rosenstiel, D. P. von. (2014) LNG in Germany: Liquefied Natural Gas and Renewable Methane in Heavy-Duty Road Transport. German Energy Agency (DENA), Berlin.
- [6] BP Energy Outlook 2035 (2015). BP plc., London, UK.
- [7] Peebles, M. (1992) Natural Gas Fundamentals. Shell International Gas Limited, London, UK.
- [8] Migliore, C. (2003) Design and Economic Analysis of the Hydrate Technologies for Transportation and Storage of Natural Gas. MSc Dissertation. University of Salford.
- [9] Process Evaluation/Research Planning (PERP) program report (2004). Advances in LNG Technology. NEXANT ChemSystems, New York.
- [10] Peebles, M. (1992) Natural Gas Fundamentals. Shell International Gas Limited, London, United Kingdom
- [11] Manning, F. S., Thompson, R. E. (1991) Oilfield Processing of Petroleum, Volume 1: Natural Gas. PennWell Publishing Company. Tulsa, USA.
- [12] Ibrahim, I., Harrigan, F. (2012) Qatar's economy: Past, present and future. QScience Connect, Qatar Foundation Academic Journal, 2012, 9.
- [13] Migliore, C. (2013) Natural Gas Conditioning and Processing. In: Riazi, M. R., Eser, S., Agrawal, S. S., Peña Díez, J. L. (eds.) Petroleum Refining and Natural Gas Processing. ASTM International, USA, pp. 249-286.
- [14] Nasr G. G., Connor N. E. (2014) Natural Gas Engineering and Safety Challenges, Springer, UK.

- [15] Arjomandnia P., Tade M. O., Pareek V., May E. F. (2013) Analysis of available data from liquefied natural gas rollover incidents to determine critical stability ratios. *AIChE Journal*, 60 (1), 362–374.
- [16] Sedlaczek, R. (2008) Boil-Off in large and small-scale LNG chains. Diploma Thesis. Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim
- [17] Morise, T., Shirakawa, Y., Meguro, T. (2007). Applying optimum commissioning technology of LNG receiving terminals, 15th International Conference and Exhibition on Liquefied Natural Gas (LNG 15), International Gas Union (IGU), poster PO-48.
- [18] Operations supervisor, LNG regasification facility. (Personal communication, 17th September 2015).
- [19] Churchill, S. W. (1962) Heat leakage and wall temperature profiles for above-ground low-temperature storage tanks. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 58 (11), 55-60
- [20] Neill, D. T., Hashemi, H. T., Sliepcevich, C. M. (1968) Boil-off rates and wall temperatures in above ground LNG storage tanks. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 64 (87), 111–119
- [21] Shah, J. M., Aarts, J.J. (1974) Effect of weathering of LNG in storage tanks. *Advances in Cryogenics Engineering*, 19, 253-260.
- [22] Colson, D., Haquin, N., Malochet, M. (2012) Reduction of boil-off generation in cargo tanks of liquid natural gas carriers - Recent developments of Gaztransport & Technigaz (GTT) cargo containment systems, 25th World Gas Conference, June 2012, Kuala Lumpur, Malaysia. International Gas Union (IGU), paper N° 452.00.
- [23] Kountz K. J. (1999) Weathering of LNG in on-board storage tanks. Institute of Gas Technology (IGT), US, project report 32034-02.
- [24] Aspelund A., Gjovag G. A., Neksa P., Kolsaker K. (2006) LNG-chain, a calculation tool for natural gas quality in small scale LNG distribution chains. *Proceedings of the 21st International Cryogenic Engineering Conference*, 17-21 July 2006, Prague, Czech Republic. CR06-133.
- [25] Dimopoulos, G. G., Frangopoulos C. A. (2008) A dynamic model for liquefied natural gas evaporation during marine transportation. *International Journal of Thermodynamics*, 11 (3), 123–131.
- [26] Hasan, M. M. F., Zheng, A. M., Karimi, I. A. (2009) Minimizing boil-off losses in liquefied natural gas transportation. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 48, 9571–9580
- [27] Miana, M., Del Hoyo, R., Rodrigálvarez, V., Valdés, J. R., Llorens, R. (2010) Calculation models for prediction of liquefied natural gas (LNG) ageing during ship transportation. *Applied Energy*, 87 (5), 1687–1700.
- [28] Seader, J. D., Henley, E. J. (2010) *Separation Process Principles*, 2nd edition. USA, John Wiley & Sons Inc.
- [29] Adom, E., Islam S. Z., Ji X. (2010) Modelling of boil-off gas in LNG tanks: A case study. *International Journal of Engineering and Technology*, 2 (4), 292-296.

- [30] Pellegrini, L. A., Moioli, S., Brignoli, F., Bellini, C. (2014) LNG Technology: The weathering in above-ground storage tanks. *Industrial and Engineering Chemistry*, 53 (10), 3931–3937.
- [31] Mahgerefteh, H., Wong, S. M. A. (1999). A numerical blowdown simulation incorporating cubic equations of state. *Computers and Chemical Engineering*, 23 (9), 1309-1317
- [32] Wong, S. M. A. (1998) Development of a mathematical model for blowdown of vessels containing multi-component hydrocarbon mixtures. PhD Thesis. University College London.
- [33] Overa, S. J., Stange, E., Salater, P. (1993). Determination of temperatures and flare rates during depressurization and fire, *Proceedings of 72nd Gas Processors Association Annual Convention*, 15-16 March, San Antonio, TX, USA, pp. 235-247.
- [34] American Petroleum Institute. (2014). Sizing, selection, and installation of pressure-relieving devices, 9th edition. API Standard 520. Part I - Sizing and selection. API publishing services. Washington, D.C. USA.
- [35] American Petroleum Institute. (2015). Sizing, selection, and installation of pressure-relieving devices, 6th edition. API Standard 520. Part II - Installation. Washington, D.C. USA.
- [36] American Petroleum Institute. (2014). Pressure-relieving and depressuring Systems, 6th edition. API Standard 521. Washington, D.C. USA.
- [37] Haque, M. A., Richardson, S. M., Saville, G. (1992). Blowdown of pressure vessels. I. Computer model. *Process Safety and Environmental Protection*, 70, 3-9.
- [38] J. Boussinesq, *Théorie analytique de la chaleur*, Vol. 2, Gauthier-Villars, Paris, 1903
- [39] F. Kreith, Traduction de B. Khodja, *Transmission de chaleur et Thermodynamique*, Ed. Masson, 1967.
- [40] C. Body, *les échangeurs de chaleur par convection (1ere partie)*, Ed. Bordas/Mouton, Paris, 1968.
- [41] P.E. Roche, *Convection thermique turbulente en cellule de Rayleigh-Bénard*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, 2001.
- [42] R.C. Oliveski, A. Krenzinguer and H.A. Vielmo, Cooling of cylindrical vertical tanks submitted to natural internal convection, *Int. J. Heat Mass Transfer* 45, 1425-144 (2002).
- [43] A. Barzegar and A.A. Dehghan (2009), Transient thermal behavior of a vertical solar storage tank with a mantle heat exchanger during no flow operation, *Journal of applied Fluid Mechanics*, vol.2, N°.1, pp. 55-69, 2009.
- [44] C.T. Pham, S. Hartmann and J.P. Petit, Simultaneous heat and mass transfer in unsteady turbulent natural convection application to liquefied natural gas storage, *10<sup>th</sup> International Heat Conference Brighton (UK)* 14-18, (1994).
- [45] S. Bate and D.S. Morrison, Modeling the behavior of stratified liquid natural gas in storage tank: a study of the rollover phenomena, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Volume 40, issue 8, pages 1875-1884 (1997).

- [46] K. Koyama, CFD Simulation on LNG Storage Tank to improve Safety and Reduce Cost, Asia Simulation Conference 2006 (JSST 2006), 2006, pp. 39-43.
- [47] Aszodi A, E. Krepper, H.M. Prasser, Experimental and numerical investigation of one and two phase natural convection in storage tanks, Heat and Mass transfer 36 497-504 (2000).
- [48] S.A. Jazayeri and E.M. Hasanzadeh Khoei, Numerical comparison of thermal stratification due to natural convection in densified  $LO_2$  and  $LN_2$  tanks, American journal of applied sciences 5 (12) : 1773-1779 (2008).
- [49] T.K. Khurana, B.V.S.S.S. Prasad, K. Ramamrthi, S. Srinivasa Murthy, Thermal stratification in ribbed liquid hydrogen storage tanks, International Journal of Hydrogen Energy 31 2299-2309 (2006).
- [50] Chen Q.S, J. Wegrzyn, V. Prasad, Analysis of temperature and pressure changes in liquefied natural gas (LNG) cryogenic tanks, Cryogenics 44 701-709 (2004).
- [51] H. Kim, M.W. Shin, E.S. Yoon, Optimization of operating procedure of LNG storage facilities using rigorous BOR Model, Proceeding of the 17<sup>th</sup> world congress the international federation of automatic control Seoul. Korea. July 6-11., 10923-10926, (2008).
- [52] M. Benedict, G.B. Webb, L.C. Rubin, J. Chem. Phys. 10 (1942) 747-758.
- [53] J.D. Van der Waals, On the continuity of the gaseous and liquid states. Ph.D. Dissertation, Leiden, 1873.
- [54] O. Redlich, J.N.S. Kwong, Chem. Rev. 44 (1949) 233-244.
- [55] G. Soave, Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1197-1203.
- [56] D.Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59-64.
- [57] D.B. Robinson, D.Y. Peng, The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs. Gas Processors Association, Research Report RR-28, 1978.
- [58] J.O. Valderrama, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 1603-1618.
- [59] T. Holderbaum, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 70 (1991) 251-265.
- [60] P.L. Chueh, J.M. Prausnitz, AIChE J. 13 (1967) 1099-1107.
- [61] R. Stryjek, Fluid Phase Equilib. 56 (1990) 141-152.
- [62] G. Gao, J.L. Daridon, H. Saint-Guirons, P. Xans, F. Montel, Fluid Phase Equilib. 74 (1992) 85-93.
- [63] A. Kordas, K. Magoulas, S. Stamataki, D. Tassios, Fluid Phase Equilib. 112 (1995) 33-44.
- [64] L. Constantinou, R. Gani, J.P. O'Connell, Fluid Phase Equilib. 103 (1995) 11-22.
- [65] L. Avaullée, L. Trassy, E. Neau, J.N. Jaubert, Fluid Phase Equilib. 139 (1997) 155-170.
- [66] G.M. Wilson, C.H. Deal, Ind. Eng. Fundam. 1 (1962) 20-23.
- [67] E.L. Derr, C.H. Deal, Institution of Chemical Engineers, London, Symp. Ser. 32 (1969) 40-51.

- [68] K. Kojima, K. Tochigi, Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method. Elsevier, Amsterdam; Oxford, 1979.
- [69] K. Tochigi, B.C.Y. Lu, K. Ochi, K. Kojima, AIChE J. 27 (1981) 1022-1024.
- [70] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC. Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [71] W. Abdoul, E. Rauzy, A. Péneloux, Fluid Phase Equilib. 68 (1991) 47-102.
- [72] H.V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian, R. Hryniewicz, J. Chim. Phys. 68 (1971) 922-934.
- [73] B. Carrier, M. Rogalski, A. Péneloux, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1714-1721.
- [74] E. Rauzy, Ph.D. Dissertation, Université d'Aix – Marseille, 1982.
- [75] J.N. Jaubert, S. Vitu, F. Mutelet, J.P. Corriou, Fluid Phase Equilib. 237 (2005) 193-211.
- [76] S. Vitu, J.N. Jaubert, F. Mutelet, Fluid Phase Equilib. 243 (2006) 9-28.
- [77] M. Bond et H. Struchtrup. "Mean evaporation and condensation coefficients based on energy dependent condensation probability". In: Physical Review E 70.6 (2004), p. 061605 (cf. p. 29).
- [78] V. K. Badam, V. Kumar, F. Durst et K. Danov. "Experimental and theoretical investigations on interfacial temperature jumps during evaporation". In: Experimental Thermal and Fluid Science 32.1 (2007), p. 276-292 (cf. p. 29).
- [79] J. P. Caputa et H. Struchtrup. "Interface model for non-equilibrium evaporation". In: Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 390.1 (2011), p. 31-42 (cf. p. 29).
- [80] R. Marek et J. Straub. "Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water". In: International Journal of Heat and Mass Transfer 44.1 (2001), p. 39 53 (cf. p. 29).
- [81] R. Schrage. A Theoretical study of interphase mass transfer. Columbia University Press, 1953 (cf. p. 29).
- [82] D. Bedeaux et S. Kjelstrup. Transfer coefficients for evaporation. In: Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 270.3 (1999), p. 413-426 (cf. p. 29).
- [83] V. Perrier. "The Chapman-Jouguet closure for the Riemann problem with vaporization". In: SIAM Journal on Applied Mathematics 68.5 (2008), p. 1333-1359 (cf. p. 41).

