

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

MEGHAGHA Ghania

&

NEBBACHE Sara

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Technologie de la pétrochimie

Amélioration du taux de récupération de l'isobutane de recyclage au niveau de la colonne de purification par simulation HYSYS

(Unité PEHD CP2K-Skikda)

Devant le jury :

KADDOUR Omar	Prof	UMBB	Encadreur
	Prof	UMBB	Président
	MCA	UMBB	Examineur
	MCA	UMBB	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENT

Nous remercions tout d'abord Allah le tout puissant pour nous avoir donné la force, la volonté, la sagesse et la patience pour arriver à ce stade d'études.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre gratitude.

*Nous voudrions adresser toute notre reconnaissance à notre encadrant dans ce mémoire, Monsieur **O. KADDOUR** pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.*

*Un grand hommage au Mr **M. NABIEV**, notre cher ancien professeur, que dieu l'accueille dans son vaste paradis.*

Nous désirons aussi remercier les professeurs de l'université d'UMBB et surtout de la faculté des hydrocarbures et de la chimie, qui nous ont fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires.

*Un spécial merci à nos très chers parents, **Samira REZZOUG**, **Mohammed MEGHAGHA**, **Salim NEBBACHE** et **Farida ZEHAR**, qui ont toujours étaient là pour nous, nos frères, nos familles et à tous nos amis*

*Nous tenons à remercier Mr **Adlen KHAREF**, Mr **Oussama ZAAROURI** et tout le personnel du complexe pétrochimique CP2K à Skikda, service de production qui nous ont aidés pendant notre période de stage et à la préparation de ce travail.*

Dédicace

A Mes parents..

Samira REZZOUG et Mohammed MEGHAGHA

A mon frère Zine Eddine..

A mes chères cousines..

*Nesrine, Nassima, Romaïssa, Wissem, Salsabil, Afrah et
aya*

Ainsi qu'à R.Zohir, R.Hamida et toute ma famille..

A mes chers amis..

Amel, Sihem, Sara, Manal, Kader et Abd El Rahmen

A tout le groupe MAPC 17

A Mr Nabiev..

Ghania,

Résumé

Dans ce présent travail, nous cherchons à déterminer les paramètres qui ont provoqué et engendré un faible taux de récupération de l'isobutane de recyclage.

Nous établissons ensuite les différents bilans de matière afin de déterminer les différents débits entrants et sortants du réacteur jusqu'à l'entrée de la colonne de purification 950-173.

Nous terminons enfin par proposer une solution au problème du cas actuel fournis sur la base des simulations HYSYS.

Mots Clés :

Isobutane de recyclage, colonne de purification 950-173 de taux l'isobutane de récupération de l'isobutane, off-gas.

Abstract

In this work, we seek to determine the parameters that caused and resulted in a low recovery rate of recycled isobutane.

We then establish the different material balances to determine the different flows in and out of the reactor up to the inlet of the 950-173 purification column.

Finally, we propose a solution to the problem of the current case provided on the basis of the HYSYS simulations.

Keywords:

Recycling isobutane, isobutane purification column 950-173, propane flow rate, isobutane recovery rate, off-gas.

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations 01	
Liste des abréviations 02	
Introduction générale	
Chapitre I : Généralités sur l'isobutane	
I.1 Introduction	5
I.2 Identification	5
I.3 Différence entre le butane et isobutane	6
I.4 Obtention	7
I.5 Utilisation	7
I.6 L'indispensabilité de l'isobutane	8
I.7 Propriétés chimiques	8
I.8 Propriétés physiques	8
I.9 Thermochimie	10
I.10 Propriétés optiques	10
I.11 Précautions	10
I.12 Ecotoxicologie	11
I.13 Danger et risques	11
I.14 Hygiène et sécurité	11
I.15 Mesures de protection	12
Chapitre II : Les sources d'isobutane	
II.1 Introduction	15
II.2 Isomérisation	15
II.3 Synthèse directe d'isobutane à partir de gaz de synthèse ou de CO ₂	17
II.3.1 Procédures pour la réaction catalytique et l'analyse des produits	18
II.3.2 Effet de la température	18
II.3.3 Effet de la pression	19
II.3.4 Effet de l'addition d'eau	20
II.4 Hydrogénation du 2-méthylpropène (valorisation de l'isobutylène)	22
II.5 Conclusion	22
Chapitre III : La rectification	
III.1 Introduction	24
III.2 Définition	24
III.3 La rectification	24
III.4 Généralités sur la théorie de la rectification	24
III.4.1 Cas d'un mélange binaire	24
III.4.2 Cas d'un mélange ternaire	25

III.4.3 Cas d'un mélange complexe	25
III.5 L'équilibre liquide-vapeur	26
III.5.1 Loi de Dalton et de Raoul	26
III.6 Choix de la pression dans une colonne de rectification	28
III.7 Les moyens de reflux	28
III.7.1 Reflux liquide chaud	29
III.7.2 Reflux liquide froid	29
III.7.3 Reflux liquide circulant	30
III.8 Aspect industriels du procédé de rectification	31
III.8.1 Description d'une installation d'unité de distillation de rectification	31
III.8.2 Les colonnes de distillation	32
III.8.2.1 Principe de fonctionnement d'une colonne de rectification	32
III.8.2.2 Classification des colonnes de distillation	34
III.8.2.2.1 Les colonnes à plateaux	34
III.8.2.2.2 Les colonnes à pulvérisation	35
III.8.2.2.3 Colonnes à chicanes	36
III.8.2.2.4 Colonnes à disque rotatifs	36
III.8.2.2.5 Colonnes à garnissages	38
III.8.3 Les plateaux	38
III.8.3.1 Fonctionnement des plateaux	39
III.8.3.2 Les types de plateau	39
III.9 Types de rectification	42
III.9.1 Rectification en continu	42
III.9.2 Rectification en discontinu	43
III.9.3 Rectification extractive et azéotropique	43
III.9.4 Rectification extractive	44
III.9.5 Rectification azéotropique	45
III.9.6 Rectification réactive	46
III.10 Bilan de la colonne de rectification	47
III.10.1 Bilan de matière de la colonne	47
III.10.2 Bilan thermique de la colonne	48
III.10.3 Bilan matière dans la zone de rectification	48
III.10.4 Bilan matière dans la zone d'épuisement	49
III.11 Fonctionnement à reflux minimal	49
III.12 Taux de reflux optimal	50
III.13 Détermination du nombre de plateaux théoriques	50
III.13.1 Détermination du nombre de plateaux par calcul	51
III.13.1.1 Calcul du nombre de plateaux par la méthode de GILLILAND	51

III.13.1.2 Calcul du nombre de plateaux par l'équation de FENSKE	52
III.13.1.3 Méthode de calcul plateau par plateau	53
III.13.1.4 Calcul du nombre de plateaux par l'équation d'Underwood	53
III.13.2 Détermination graphique de nombre de plateaux	53
III.13.2.1 Méthode de McCabe et Thiele	54
III.13.2.2 Construction de Ponchon-Savarit	55
III.13.3 Nombre de plateaux réels	55
Chapitre IV : PEHD et présentation du complexe CP2K	
IV.1 PEHD	58
IV.1.1 Introduction	58
IV.1.2 La polymérisation	58
IV.1.3 Le polyéthylène	60
IV.1.3.1 Caractéristiques générales du polyéthylène	61
IV.1.3.2 Historique et développement des procédés de fabrication du polyéthylène	61
IV.1.3.3 Procédés de fabrication du PEHD	62
IV.1.3.4 Domaines d'application	63
IV.2 Présentation du complexe CP2K	65
IV.2.1 Introduction	65
IV.2.2 Historique	65
IV.2.3 Implantation	65
IV.2.4 Description de l'usine	66
IV.2.4.1 Découpage du complexe	67
IV.2.4.2 Organisation de CP2K	67
IV.2.4.2.1 Département production	68
IV.2.4.2.2 Département technique	69
IV.2.4.2.3 Département maintenance	70
IV.2.4.2.4 Département sécurité	70
IV.2.5 Grade du PEHD produits au niveau de CP2K	70
IV.2.6 Conclusion	71
Chapitre V : Description du procédé de fabrication du PEHD	
V.1 Introduction	73
V.2 Description du procédé PHILLIPS	73
V.3 Préparation et traitement des matières premières	74
V.3.1 Ethylène	74
V.3.2 Hexène	80
V.3.3 Isobutane	82
V.3.4 Hydrogène	86
V.3.5 Le catalyseur et la polymérisation PF et son activation	87

V.4 Description du procédé	88
V.4.1 Mécanisme réactionnel	92
V.4.2 Pattes de décantation de la poudre	93
V.4.3 Chemin du gaz de recyclage	94
V.4.3.1 Récupération du solide	96
V.4.3.2 Compression de gaz de recyclage d'isobutane	98
V.4.3.3 Système de colonne d'isobutane de recyclage 950-173	99
V.4.3.4 Système de la colonne deshexaniseuse 950-181	102
V.4.3.5 Système de stockage de l'isobutane de recyclage	104
V.4.4 Chemin de la poudre	105
V.5 Conclusion	108
Chapitre VI : Partie calculs	
VI.1 Introduction	110
VI.2 Problématique	110
VI.3 Calculs	110
VI.3.1 Bilan de matière du réacteur	110
VI.3.2 Bilan de matière de la chambre de Flash	112
VI.3.2.1 Bilan de matière par rapport à l'éthylène	112
VI.3.2.2 Bilan de matière par rapport à l'isobutane	113
VI.3.2.3 Bilan de matière par rapport à l'hexène	113
VI.3.2.4 Bilan de matière par rapport au polymère	114
VI.3.3 Bilan de matière de la colonne de purification	115
VI.3.3.1 Le reflux de la colonne de purification	116
VI.3.3.2 Bilan de matière par rapport à l'éthylène	118
VI.3.3.3 Bilan de matière par rapport à l'isobutane	119
VI.3.3.4 Bilan de matière par rapport à l'hexène	119
VI.3.3.5 Bilan de matière par rapport à l'azote	119
VI.4 Calcul de taux de reflux minimal	120
VI.4.1 Calcul de taux de rebouillage minimal	122
VI.5 Calcul de nombre de plateaux théoriques	122
Chapitre VII : Simulation	
VII.1 Introduction	125
VII.2 Principe de fonctionnement et rôle des simulateurs	125
VII.3 Mode de fonctionnement des simulateurs	126
VII.4 Utilisation de la simulation	127
VII.5 Le choix du modèle thermodynamique	127
VII.6 Méthode suivie	129
VII.6.1 Confirmation du modèle thermodynamique	130
VII.6.2 Simulation du cas réel	131
VII.6.3 Amélioration de taux de récupération de l'isobutane	134

VII.7 Conclusion	136
Conclusion générale	
Recommandations	
Bibliographie	
Annexe	

LISTE DES FIGURES

Figures	Titre	Page
Figure I. 1	Structure et représentations de l'isobutane	6
Figure II. 1	Schéma d'isomérisation de n-butane	16
Figure II. 2	Effet de température	19
Figure II. 3	Effet de pression	20
Figure II. 4	Effet d'addition de l'eau	21
Figure II. 5	Mécanisme de réaction possible de la synthèse des hydrocarbures sur Catalyseur hybride.	21
Figure II. 6	Hydrogénation de 2-méthylptopène	22
Figure III. 1	Les moyens de reflux	30
Figure III. 2	Fonctionnement d'une colonne	33
Figure III. 3	Colonne de rectification	35
Figure III. 4	Types de garnissage	37
Figure III. 5	Fonctionnement d'un plateau	39
Figure III. 6	Types de plateaux	42
Figure III. 7	Détermination du nombre de plateau théorique par le diagramme McCabe-Thiel	55
Figure IV. 1	Schéma des types de polymérisation	58
Figure IV. 2	Procédé de production PEHD en suspension	63
Figure IV. 3	Position du complexe CP2K dans la zone industrielle	66
Figure IV. 4	Organisation du complexe CP2K	68
Figure V. 1	Schéma du procédé Phillips pour la production de PEHD	74
Figure V. 2	Traitement de l'Éthylène dans la série des traiteurs	80
Figure V. 3	Traitement de l'Hexène	82
Figure V. 4	Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane	84
Figure V. 5	Schéma du traitement d'isobutane frais	84
Figure V. 6	Schéma représentant le système de traitement de l'isobutane recyclé	85
Figure V. 7	Schéma du traitement d'IBR	85
Figure V. 8	Traitement de l'hydrogène	87
Figure V. 9	Activateur du catalyseur	88
Figure V. 10	Le réacteur utilisé à CP2K	90
Figure V. 11	Schéma montrant le réacteur du procédé	91
Figure V. 12	Schéma montrant les pattes de décantation	93
Figure V. 13	Système de purification de gaz de recyclage	94
Figure V. 14	Schéma de circuit de purification	96
Figure V. 15	Schéma de compression de gaz de recyclage d'isobutane	99
Figure V. 16	Schéma présentant le système de colonne d'isobutane de recyclage	100
Figure V. 17	Schéma présentant l'accumulateur 950-174	101
Figure V. 18	Schéma présentant le système de la colonne deshexanieuse	103
Figure V. 19	Schéma présentant le système de stockage d'isobutane de recyclage	105
Figure V. 20	Système de récupération du polymère	106
Figure V. 21	Silos de stockage de la poudre	106

LISTE DES FIGURES

Figure V. 22	Silos de stockage des granulés	106
Figure V. 23	Schéma de distribution des silos	107
Figure V. 24	Principaux compartiments de l'extrudeuse	108
Figure V. 25	Stockage de produit fini	108
Figure VII.1	Simulation de l'unité de purification de l'IBR	130
Figure VII.2	Résultats de la composition du soutirage obtenu par HYSYS	133
Figure VII.3	Résultats des paramètres de soutirage obtenu par HYSYS	133
Figure VII.4	Résultats des paramètres d'IBR obtenu par HYSYS	135

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titre	Page
Tableau IV. 1	Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations	71
Tableau V. 1	Composition de l'éthylène après traitement	75
Tableau V. 2	Les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur R3-15	76
Tableau V. 3	Composition de catalyseur	79
Tableau V. 4	Composition de l'hexène après traitement	81
Tableau V. 5	Composition de l'isobutane après traitement	83
Tableau V. 6	Composition de l'hydrogène après traitement	86
Tableau VI. 1	Débit alimentation du réacteur	111
Tableau VI. 2	Résultats du bilan de matière du réacteur	112
Tableau VI. 3	Résultats du bilan de matière de la chambre de flash	115
Tableau VI. 4	Composition du gaz après élimination de la poudre et l'introduction de l'azote	116
Tableau VI. 5	Composition du reflux de la tête de la colonne de purification	116
Tableau VI. 6	Résultats des calculs de l'alimentation de la colonne de purification	118
Tableau VI. 7	Résultats du bilan de matière de la colonne de purification	120
Tableau VI. 8	Les fractions molaires et massiques des constituants	121
Tableau VI. 9	Le taux reflux minimal	121
Tableau VII.1	Composition de la charge de la colonne de purification	130
Tableau VII.2	Vérification du design de la colonne de purification par HYSYS	131
Tableau VII.3	Composition des flux sortants de la section de purification	132
Tableau VII.4	Paramètres des flux sortants de la section de purification	132
Tableau VII.5	Résultats de changement des deux paramètres T_{reb} et T_{cond}	134
Tableau VII.6	Résultats de changement des débits molaires d'IBR	135

LISTE DES ABREVIATIONS 01

Le nom d'équipement	L'équipement
Les colonnes et les ballons de séparation	
950-101	Réacteur d'élimination d'acétylène
950-103	Réacteur d'élimination d'oxygène
950-104 A/B	Réacteur d'élimination de monoxyde de carbone
950-105	Séparateur du refroidisseur d'éthylène au sécheur
950-106 A/B	Réacteur d'élimination de dioxyde de carbone
950-107 A/B	Réacteur sécheur de l'éthylène
950-151	Pot d'addition d'antistatique
950-111	Colonne de dégazage d'hexène
950-114	Traiteur d'élimination de l'eau de l'hexène
950-461	Réservoir de stockage de l'hexène
950-112	Réservoir d'alimentation d'hexène
950-125 A/B	Sécheur d'isobutane de recyclage
950-176	Réservoir de stockage de l'isobutane de recyclage
950-122	Réservoir d'alimentation de l'isobutane frais
950-132 A/B	Sécheur d'hydrogène
950-160 A/B/C/D/E/F	Pattes de décantation de réacteur
950-155	Réacteur
950-161	Chambre de flash
950-162	Chambre de flash alternatif
950-173	Colonne de purification de l'isobutane
950-174	Accumulateur de colonne de recyclage
950-175	Colonne d'évent de recyclage
950-176	Réservoir de stockage de l'isobutane de recyclage
Filtres	
350-133	Filtre d'hydrogène
350-102	Filtre d'éthylène au réacteur
350-121	Filtre d'isobutane frais
350-122	Filtre d'isobutane au réacteur
350-131	Filtre d'hydrogène traité
350-161	Cyclone de fines de chambre de flash
350-162	Filtre à manche de chambre de flash
350-171	Filtre de garde de gaz recyclage
340-162	Vanne rotative filtre à manche colonne de purge
Les pompes	
670-463	Pompe d'alimentation d'hexène au dégazeur
670-111	Pompe d'hexène au sécheur
670-461	Pompe d'alimentation d'isobutane au dégazeur
670-121	Pompe d'isobutane frais au sécheur
670-172 A/B	Pompe d'isobutane de recyclage au sécheur
670-155	Pompe réfrigération du réacteur
670-171 A/B	Pompe de reflux à la colonne de recyclage

LISTE DES ABREVIATIONS 01

Les compresseurs	
160-101	Compresseur d'éthylène
160-181	Compresseur de propane
160-171	Compresseur de gaz de recyclage
Les échangeurs de chaleur	
410-101	Réchauffeur d'éthylène
410-103	Refroidisseur d'éthylène au sécheur
410-111	Condenseur colonne dégazage d'héxène
410-112	Rebouilleur colonne dégazage d'héxène
410-113	Refroidisseur d'héxène au sécheur
410-121	Condenseur colonne de dégazage de l'isobutane frais
410-122	Rebouilleur colonne de dégazage de l'isobutane frais
410-123	Refroidisseur d'isobutane frais
410-176	Refroidisseur de l'extraction latérale de la colonne de recyclage
410-177	Refroidisseur de l'isobutane de recyclage au sécheur
410-171	Refroidisseur inter-étage du compresseur de gaz de recyclage
410-172	Rebouilleur colonne de recyclage
410-173	Condenseur colonne de recyclage
410-174	Condenseur colonne d'évent d'éthylène

LISTE DES ABREVIATIONS 02

Symbole	Signification
CP1K	Complexe Pétrochimique 1 Skikda
CP2K	Complexe Pétrochimique 2 Skikda
PEHD	Polyéthylène Haut Densité
X'_{Li}	Composition molaire du constituant i dans la charge
X'_{Di}	Composition molaire du constituant i dans le distilla
X'_{Ri}	Composition molaire du constituant i dans le résidu
X_{Li}	Composition massique du constituant i dans la charge
X_{Di}	Composition massique du constituant i dans le distillat
X_{Ri}	Composition massique du constituant i dans le résidu
M_{moy}	Masse moléculaire moyenne de la charge
L'	Débit molaire de la charge d'alimentation par unité de temps
D'	Débit molaire de distillat sortant par unité de temps
R'	Débit molaire de résidu sortant par unité de temps
α_i	Coefficient de volatilité relative de constituant i
h_L	Enthalpie de la charge liquide Kcal/Kmol
h_R	Enthalpie de résidu liquide Kcal/Kmol
h_D	Enthalpie de distillat liquide Kcal/Kmol
H_R	Enthalpie de la phase vapeur provenant de rebouilleur Kcal/Kmol
H_D	Enthalpie de distillat à l'état vapeur Kcal/Kmol
N_R	Nombre de plateaux réel
R_{min}	Taux de reflux minimal
R_{opt}	Taux de reflux optimal
$R_{b\ min}$	Taux de rebouillage minimal
$R_{b\ opt}$	Taux de rebouillage optimal
N_r	Nombre de plateaux dans la zone de rectification
N_e	Nombre de plateaux dans la zone d'épuisement
$m_{éth}$	Débit d'éthylène
$m_{éth,nR}$	Débit d'éthylène non réagi
$X_{éth}$	Taux de conversion de l'éthylène
m_{ib}	Débit d'isobutane (milieu réactionnel)
$m_{héh,nR}$	Débit d'hexène non réagi

LISTE DES ABREVIATIONS 02

X_{hex}	Taux de conversion d'hexène
m_{cat}	Débit du catalyseur
m_{pol}	Débit de polymère
$m_{éth.CF}$	Débit de l'éthylène entrant la chambre de flash
$m_{Eth.têt,CF}$	Débit de l'éthylène sortant de la tête de la chambre de flash
$m_{Eth.bas,CF}$	Débit de l'éthylène sortant du fond de la chambre de flash
$m_{iso,CF}$	Débit de l'isobutane entrant la chambre de flash
$m_{iso.têt,CF}$	Débit de l'isobutane sortant de la tête de la chambre de flash
$m_{iso.fond,CF}$	Débit de l'isobutane sortant du fond de la chambre de flash
$m_{hex,CF}$	Débit de l'hexène entrant la chambre de flash
$m_{hex.têt,CF}$	Débit de l'hexène sortant de la tête de la chambre de flash
$m_{hex.bas,CF}$	Débit de l'hexène sortant du fond de la chambre de flash
$m_{pol,CF}$	Débit du polymère entrant la chambre de flash
$m_{pol.têt,CF}$	Débit du polymère sortant de la tête de la chambre de flash
$m_{pol.fond,CF}$	Débit du polymère sortant du fond de la chambre de flash
$M_{gaz,CP}$	Débit du gaz alimentant la colonne de purification
$X_{Ib/purge}$	La fraction molaire de l'IB dans la purge
$X_{Ib/Off-gas}$	La fraction molaire de l'IB dans l'Off-gas
$X_{hex/IBR}$	La fraction molaire de l'hexène dans IBR
$m_{total,entre,CP}$	Débit total entrant la colonne de purification
$m_{éthy,entre,CP}$	Débit de l'éthylène entrant la colonne de purification
$m_{iso,entre,CP}$	Débit de l'isobutane entrant la colonne de purification
$m_{N2,entre,CP}$	Débit de l'azote entrant la colonne de purification
$m_{éthyl,tête,CP}$	Débit de l'éthylène sortant du tête de la colonne de purification
$m_{éthyl,soutirage,CP}$	Débit de l'éthylène sortant du soutirage de la colonne de purification
$m_{éthyl,fond,CP}$	Débit de l'éthylène sortant du fond de la colonne de purification
$m_{iso,tete,CP}$	Débit de l'isobutane sortant du tête de la colonne de purification
$m_{iso,soutirage,CP}$	Débit de l'isobutane sortant du soutirage de la colonne de purification
$m_{iso,fond,CP}$	Débit de l'isobutane sortant du fond de la colonne de purification
$m_{hex,tete,CP}$	Débit de l'hexène sortant du tête de la colonne de purification
$m_{hex,soutirage,CP}$	Débit de l'hexène sortant du soutirage de la colonne de purification
$m_{hex,fond,CP}$	Débit de l'hexène sortant du fond de la colonne de purification
$m_{N2,tete,CP}$	Débit de l'azote sortant du tête de la colonne de purification
$m_{N2,soutirage,CP}$	Débit de l'azote sortant du soutirage de la colonne de purification

LISTE DES ABREVIATIONS 02

$m_{N_2, \text{fond}, CP}$	Débit de l'azote sortant du fond de la colonne de purification
Φ	Paramètre conventionnel déterminé par approximation successive
\check{e}	Taux de vaporisation
<i>EPI</i>	Equipement de protection individuel
<i>EPC</i>	Equipement de protection collective

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

La pétrochimie est une science qui utilise le pétrole et le gaz naturel comme matières premières pour le développement de nombreux produits chimiques.

Cette industrie permet de produire des fertilisants, des pesticides et des herbicides, et de fabriquer plusieurs sortes de plastiques et de nombreux autres articles d'usage quotidien, qui font partie de la production pétrochimique.

Parmi les produits pétrochimiques, le polyéthylène à haute densité PEHD est un polymère thermoplastique de grande diffusion. Il fait partie de la famille des **polyoléfines**, au même titre que les polyéthylènes basse ou moyenne densité, et le propylène.

Le polyéthylène haute densité est obtenu par des procédés de **Polymérisation de l'éthylène à basse pression**, seul ou avec des Co-monomères. Les premières unités de production datent du milieu des années cinquante. La première fut construite en 1955 par la société Phillips au Texas. Ce fut ensuite Hoechst qui démarra la première unité selon le procédé Ziegler en 1956.

Dans les années soixante, des améliorations furent apportées au procédé Ziegler par l'utilisation des catalyseurs super-actifs permettant de supprimer la coûteuse opération d'élimination des résidus catalytiques.

Les développements les plus récents proviennent des procédés de **polymérisation en phase gazeuse** : Le groupe chimique allemand BASF « Badische anilin- & Soda-Fabrik » construisit sa première unité en 1964 ; Union Carbide a définitivement amélioré le procédé en phase gazeuse et l'a industrialisé dans les années quatre-vingt et, aujourd'hui, de nombreux licenciés utilisent cette technologie. D'autres procédés en phase gazeuse ont été développés et améliorés par la suite.

Le **procédé Phillips** est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexavalent (CrO_3) sur un support de silice et/ou d'alumine. Le premier procédé Phillips consistait en une polymérisation en solution dans le cyclohexane. Il a été largement supplanté par le procédé *particle-form* beaucoup plus économique en énergie, dans lequel la réaction s'effectue en suspension dans un hydrocarbure liquide, généralement l'isobutane.

L'unité de production implantée à Skikda CP2K utilise le procédé Phillips pour produire du polyéthylène, mais connaît des pertes importantes en matières premières principalement l'éthylène et l'isobutane.

Introduction générale

L'objectif de notre travail est de connaître la consommation réelle en isobutane pendant la production de PEHD grade 5502, estimer les pertes, proposer des solutions pour l'amélioration du taux de récupération d'isobutane et minimiser les pertes afin d'augmenter la rentabilité de l'unité.

Ce travail est divisé en sept chapitres

- Le premier est consacré pour des généralités sur l'isobutane.
- Le deuxième est pour les sources d'obtention d'isobutane.
- Le troisième parle sur le procédé de rectification.
- Le quatrième sur le PEHD et une présentation générale du complexe CP2K.
- Le cinquième chapitre décrit le procédé de production du PEHD utilisé par l'unité CP2K, le procédé PHILIPS. On présente ses différentes étapes, les matières premières utilisées, le traitement de la charge, les différentes sections et les équipements principaux.
- Dans le sixième chapitre, on calcule des bilans de matière pour estimer la charge réelle qui entre dans la section de purification, et plus précisément dans la colonne 950-173, ainsi que les reflux optimales et minimales et le nombre de plateaux.
- Ces bilans et les données opératoires actuelles seront utilisés dans le septième chapitre afin de simuler la section de purification à l'aide d'un logiciel de simulation (Aspen, HYSYS V.10) pour calculer le taux de récupération d'isobutane dans les paramètres de marche actuels et proposer des solutions pour l'augmenter.

Le travail se termine par une conclusion générale suivie par des recommandations.

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR
L'ISOBUTANE

I.1. Introduction

L'isobutane, comme son nom l'indique, est un isomère du butane. Cela signifie que, sur le plan chimique, ce gaz de pétrole liquéfié (GPL) contient les mêmes atomes que le butane, mais que ces derniers sont agencés de façon différente. En conséquence, l'isobutane est très semblable au butane sur certains points, comme le fait qu'il soit inodore et incolore. En revanche, l'isobutane se distingue par sa densité et son point d'ébullition par exemple.

Le gaz isobutane recouvre un grand nombre d'utilisations domestiques et industrielles. Dans l'environnement quotidien, il est le plus souvent utilisé comme gaz réfrigérant. En effet, sous sa forme liquide, l'isobutane est une substance frigorigène particulièrement efficace. Il est donc utilisé dans les réfrigérateurs et congélateurs. Contrairement aux gaz fluorés, utilisés jusque dans les années 1990, l'isobutane impacte très peu l'environnement. Son utilisation est sans danger pour la couche d'ozone et l'effet de serre. Leur utilisation dans les réfrigérateurs a commencé en 1993 lorsque Greenpeace a présenté le projet Greenfreeze avec la société allemande Foron.

À cet égard, les mélanges d'"isobutane" pur et sec (R-600a) (c'est-à-dire les mélanges d'isobutane) ont un potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone négligeable et un potentiel de réchauffement planétaire très faible (ayant une valeur de 3,3 fois le PRG du dioxyde de carbone) et peut servir de remplacement fonctionnel pour R-12 , R-22 (tous les deux de ceux - ci étant généralement connu sous la marque Fréon), R-134a , et d' autres chlorofluorocarbures ou hydrofluorocarbure réfrigérants dans les systèmes de réfrigération fixes classiques et de climatisation.

L'isobutane a progressivement remplacé le Fréon comme gaz propulsif dans différents types d'aérosols. Aujourd'hui, l'isobutane se trouve dans une très large gamme de sprays et autres produits à pulvérisation : produits cosmétiques, produits de nettoyage et de revêtement, produits alimentaires, etc...

I.2. Identification

L'isobutane ou 2-méthylpropane est un hydrocarbure de formule brute C_4H_{10} que l'on trouve sous forme de gaz dans les conditions habituelles de température et de pression. C'est un isomère du butane. Il est utilisé comme fluide réfrigérant sous le nom de R600a (ou technologie « Greenfreeze »).

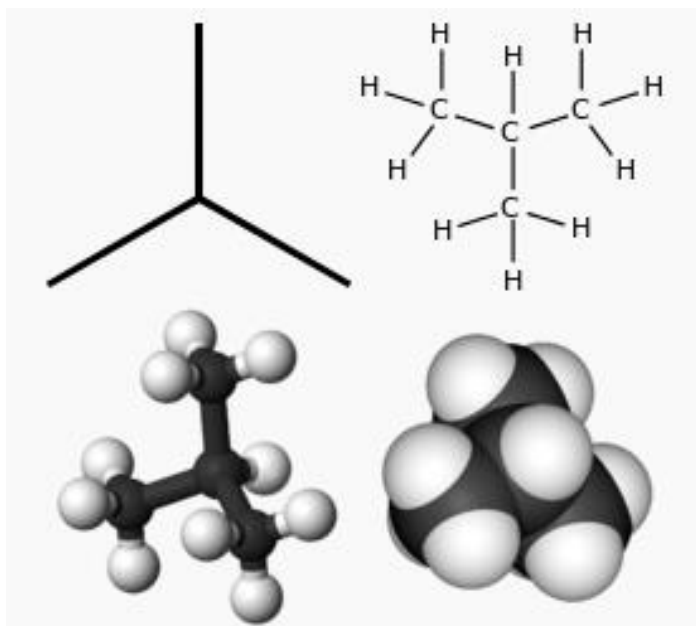


Figure I. 1 : Structure et représentations de l'isobutane

Nom UICPA : 2-méthylpropane

Synonymes : *i*-butane, triméthylméthane, 1,1-diméthyléthane, méthylpropane, réfrigérant R600a, Greenfreeze

N° CAS : 75-28-5

N° ECHA : 100.000.780

N° CE : 200-857-2

PubChem : 6360

SMILES : CC(C)C

InChI : InChI=1S/C4H10/c1-4(2)3/h4H,1-3H3

Apparence : gaz comprimé liquéfié incolore, d'odeur caractéristique

I.3. Différence entre le butane et l'isobutane

Ce sont deux types de gaz très similaires. Ils ont en commun le fait d'être inodores et incolores. En revanche, ils n'ont pas la même **densité** ni le même **point d'ébullition**. Ce dernier est ainsi fixé à -1°C pour le butane, contre -11,7°C pour l'isobutane.

I.4. Obtention

L'isobutane appartient à la catégorie des gaz de pétrole liquéfiés (ou GPL), au même titre que le butane et le gaz propane. On le retrouve à l'état naturel sous forme gazeuse. L'isobutane subit ensuite une pressurisation et une liquéfaction pour être transporté. À noter qu'il existe aujourd'hui deux grandes méthodes de production du gaz isobutane : par raffinage du pétrole brut et par transformation du butane.

I.5. Utilisation

L'isobutane est principalement utilisé comme :

- Combustible pour matériel de chauffage, climatisation, réfrigération et cuisson (secteurs industriel, commercial, résidentiel et agricole)
- Combustible pour dispositifs d'allumage (briquet)
- Carburant ou additif de carburant, (généralement alkyle avec des hydrocarbures insaturés afin de produire des hydrocarbures très ramifiés permettant d'augmenter l'indice d'octane, peut aussi être ajouté en faible quantité (avec le n-butane) à l'essence des véhicules automobiles pour permettre d'accroître la volatilité du carburant afin de faciliter le démarrage des moteurs).
- Matière première ou intermédiaire pour la synthèse de composés chimiques, tels l'hydroperoxyde de ter-butyle, l'oxyde de tert-butyle et de méthyle et l'acide méthacrylique.
- Agent propulsif dans les bombes aérosol (produits cosmétiques et de beauté, produits de nettoyage et de revêtement, produit alimentaire)
- Composant dans les agents gonflants ou gaz de moussage (fabrication des matériaux d'emballage en mousse de polyéthylène et en polyéthylène basse densité (PEBD)).
- Substance témoin dans les laboratoires
- Liquide frigorigène sans danger pour l'ozone dans les réfrigérateurs et les congélateurs
- Composant du gaz de pétrole liquéfié (GPL)

De façon plus spécifique dans les laboratoires et analyses: mélangé à l'argon, l'isobutane est utilisé dans les compteurs Geiger et comme gaz de piégeage pour les analyses par fluorescence des rayons X. Il est également utilisé comme gaz d'ionisation en spectrométrie de masse. En mélange avec d'autres hydrocarbures, l'isobutane sert de référence pour des mesures calorimétriques. L'isobutane est utilisé aussi pour calibrer différents détecteurs pour les analyseurs d'impuretés en trace, le contrôle de l'environnement et le milieu de travail ainsi que pour certains procédés pétrochimiques.

I.6. L'indispensabilité de l'isobutane

Si l'isobutane s'impose de plus en plus comme un gaz indispensable dans notre consommation quotidienne, c'est parce que, outre ses qualités chimiques, son exploitation a peu d'impact sur l'environnement. C'est prouvé, l'isobutane est un gaz écologique qui ne représente qu'un danger très limité pour la couche d'ozone.

Il s'agit d'un atout de taille, à l'heure où il devient de plus en plus capital de contribuer à la protection de l'environnement en diminuant l'usage des énergies fossiles polluantes. C'est dans ce contexte que l'isobutane est amené à remplacer progressivement les gaz fluorés et propulsifs qui étaient utilisés jusqu'à aujourd'hui.

I.7. Propriétés chimiques [1]

Formule : C_4H_{10}

Masse molaire : $58,122\ 2 \pm 0,003\ 9\ \text{g/mol}$

C 82,66 %, H 17,34 %,

Moment dipolaire : $0,132 \pm 0,002\ \text{D}$

I.8. Propriétés physique [1]

Température de fusion : $-159,42\ ^\circ\text{C}$

Température d'ébullition : $-11,7\ ^\circ\text{C}$

Solubilité : $48,9\ \text{mg l}^{-1}$ (eau, $25\ ^\circ\text{C}$) ; soluble dans l'éthanol, l'éther, le chloroforme

Masse volumique : $2,506\ \text{kg m}^{-3}$ ($15\ ^\circ\text{C}$, 1 bar)

Température d'auto-inflammation : 460 °C

Point d'éclair : -83 °C

Limites d'explosivité dans l'air :

1,5 à 8,3 %vol

37 à 231 g m⁻³

Pression de vapeur saturante :

52,132 kPa à -27,57 °C

3,019 bar à 20 °C

4,1 bar à 30 °C

6,78 bar à 50 °C

Température	Pression	Température	Pression
-113,15 °C	0,1 kPa	-38,15 °C	31,1 kPa
-108,15 °C	0,1 kPa	-33,15 °C	39,8 kPa
-103,15 °C	0,3 kPa	-28,15 °C	50,3 kPa
-98,15 °C	0,4 kPa	-23,15 °C	62,9 kPa
-93,15 °C	0,7 kPa	-18,15 °C	77,8 kPa
-88,15 °C	1,1 kPa	-13,15 °C	95,4 kPa
-83,15 °C	1,7 kPa	-8,15 °C	116 kPa
-78,15 °C	2,5 kPa	-3,15 °C	140 kPa
-73,15 °C	3,7 kPa	1,85 °C	167 kPa
-68,15 °C	5,3 kPa	6,85 °C	198 kPa
-63,15 °C	7,4 kPa	11,85 °C	234 kPa
-58,15 °C	10,2 kPa	16,85 °C	274 kPa
-53,15 °C	13,8 kPa	21,85 °C	319 kPa
-48,15 °C	18,3 kPa	26,85 °C	370 kPa
-43,15 °C	24,0 kPa	50 °C	678 kPa ⁴

Point critique : 3 650 kPa, 134,65 °C

I.9. Thermochimie

$$S^0_{\text{liquide, 1 ba}} : 200,79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0_{\text{gaz}} : -134,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H^{\circ} : 4,54 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ à } -159,41 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^{\circ} : 19,99 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ à } 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$21,297 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ à } -11,71 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$C_p : 96,65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (25 \text{ }^{\circ}\text{C, gaz})$$

$$129,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (-13,15 \text{ }^{\circ}\text{C, liquide})$$

$$PCI : -2\,869 \text{ kJ mol}^{-1}$$

I.10. Propriétés optiques

Indice de réfraction: $1,3518 n_{\text{D}}^{25}$

I.11. Précautions

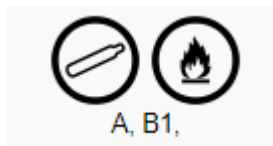
SGH :



Avec > 0,1 % de butadiène :



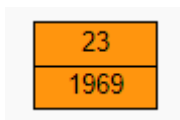
SIMDUT :



NFPA 704 :



Transport :



I.12. Ecotoxicologie

LogP : 2.8

I.13. Dangers et risques

Son caractère inflammable nécessite une gestion particulière des risques, et des méthodes d'intervention appropriées : pas de flamme, pas de chalumeau, interdiction de fumer dans un atelier d'intervention, qui doit être ventilé et équipé de dispositifs d'extraction basse.

Pour toute intervention sur une unité hermétique, on préférera l'emploi de techniques sans brasures, mais ces dernières restent possibles sous conditions

I.14. Hygiène et sécurité

À température et pression normales l'isobutane est un gaz incolore. À haute concentration, il présente une odeur caractéristique de gaz naturel ou de pétrole. Un agent odorant peut-être ajouté à la qualité commerciale.

➤ **Caractéristiques de l'exposition**

L'exposition à l'isobutane en milieu de travail se fait principalement lorsqu'il se trouve à l'état gazeux. L'isobutane peut se trouver également à l'état de gaz liquéfié. Il génère alors une concentration importante d'isopropane en raison de son point d'ébullition très bas et de sa volatilité élevée. Cependant, l'exposition à l'isobutane sous forme de gaz liquéfié est moins présente en raison de son utilisation moins répandue.

- **Exposition au gaz**

L'isobutane est un dépresseur du système nerveux central lorsque sa concentration atteint 2,4 % (24 000 ppm). À haute concentration il agit comme asphyxiant simple, il peut déplacer l'oxygène nécessaire à la respiration. Il constitue un danger en espace clos. La concentration en isobutane dans un espace clos doit être inférieure ou égale à 10 % de la LIE soit 0,18 % ou 18 000 ppm.

L'isobutane gazeux étant deux fois plus dense que l'air, il aura tendance à s'accumuler dans les endroits confinés en absence de ventilation ou de mouvement d'air, en particulier au niveau du sol. Il pourra se déplacer sur des distances considérables jusqu'à atteindre une source d'inflammation rendant possible un retour de flamme.

- **L'exposition au gaz liquéfié**

L'isobutane est commercialement disponible à l'état liquide et se retrouve dans certains lieux de travail sous forme de gaz comprimé liquéfié. C'est un liquide à - 11,6 °C, il faut donc tenir compte de tous les aspects que comportent l'exposition à un liquide à basse température.

I.15. Mesures de protection

La Loi sur la santé et la sécurité du travail vise l'élimination des dangers à la source. Lorsque des mesures d'ingénierie et les modifications des méthodes de travail ne suffisent pas à réduire l'exposition à cette substance, le port d'équipement de protection individuelle peut s'avérer nécessaire. Ces équipements de protection doivent être conformes à la réglementation.

- **Voies respiratoires**

L'isobutane n'est pas une substance règlementée par le RSST, cependant considérant qu'il constitue un isomère du butane dont la VEMP est de 800 ppm, il est donc suggéré de considérer cette valeur quant au port d'un appareil de protection respiratoire approprié. Porter un appareil de protection à approvisionnement d'air si la concentration dans le milieu de travail est susceptible de provoquer l'asphyxie.

- **Peau**

Porter un équipement de protection de la peau s'il y a risque d'éclaboussures avec le gaz liquéfié. La sélection d'un tel équipement dépend de la nature du travail à effectuer.

- **Yeux**

Porter un équipement de protection des yeux s'il y a risque d'éclaboussures avec le gaz liquéfié. La sélection d'un protecteur oculaire dépend de la nature du travail à effectuer et, s'il y a lieu, du type d'appareil de protection respiratoire utilisé.

- **Fuites**

En cas de fuite, fermer la vanne d'arrivée du gaz si on peut y accéder sans risque. Si on ne peut pas arrêter la fuite, amener la bouteille de gaz comprimé dans un endroit isolé à l'abri de toute source d'ignition ou d'inflammation, laisser le gaz s'échapper lentement et ventiler.

- **Déchets**

Laisser échapper le gaz dans l'atmosphère. Fermer la bouteille et la retourner au fournisseur. Pour de grandes quantités, consulter le bureau régional de l'autorité environnementale ayant juridiction.

CHAPITRE II :
LES SOURCES D'ISOBUTANE

II.1. Introduction

L'isobutane, comme son nom l'indique, est un isomère du butane. Cela signifie que, sur le plan chimique, ce gaz de pétrole liquéfié (GPL) contient les mêmes atomes que le butane, mais que ces derniers sont agencés de façon différente. En conséquence, l'isobutane est très semblable au butane sur certains points, comme le fait qu'il soit inodore et incolore. En revanche, l'isobutane se distingue par sa densité et son point d'ébullition par exemple.

Pour obtenir de l'isobutane, il convient dans un premier temps de le trouver, sous forme gazeuse, à l'état naturel. Il existe deux manières d'exploiter l'isobutane à ce jour :

- Synthèse directe d'isobutane à partir de gaz de synthèse ou de CO₂.
- Soit par transformation du butane extrait des couches gazeuses naturelles (isomérisation).
- Soit par hydrogénation du 2-méthylpropène (valorisation de l'isobutylène).

II.2. Isomérisation

L'isomérisation effectuée dans un grand nombre de procédés modifie la disposition des atomes pour transformer le butane normal en isobutane. L'isomérisation est semblable au reformage catalytique en ce sens que les molécules d'hydrocarbures sont réorganisées, mais l'isomérisation ne transforme que les paraffines normales en isoparaffines.

Le but de l'unité d'isomérisation en C4 est de convertir le butane normal (n-C4) en isobutane pour alimenter l'unité d'alkylation.

L'isobutane est produit dans une variété d'unités de conversion dans une raffinerie. Cependant, lorsqu'une raffinerie dispose d'une unité d'alkylation, il est généralement nécessaire de produire "exprès" de l'isobutane supplémentaire pour que l'unité d'alkylation reste pleine. Cela se fait en isomérisant le butane normal dans une unité d'isomérisation en C4.

- **Catalyseurs d'isomérisation**

Le catalyseur le plus courant pour l'isomérisation du n-butane est le platine (Pt) sur alumine promu par du chlorure. L'activité élevée de ce catalyseur permet de travailler à

des températures. Ceci est avantageux car la réaction est contrôlée par l'équilibre ; à basse température, l'équilibre favorise l'isobutane. Les catalyseurs à base de platine et d'alumine ne peuvent pas être régénérés. Ils sont très sensibles à l'eau et aux autres contaminants.

Un flux d'alimentation normal de butane est mélangé à une petite quantité d'hydrogène, porté à 200-400F (93-204°C), et injecté dans une cuve de réacteur contenant un catalyseur en platine. Le catalyseur et la chaleur convertissent les molécules de C4 en isobutane. Généralement, les C4 non réagi sont recyclés pour augmenter le rendement.

Le diagramme principal du processus d'isomérisation du n-butane à passage unique est présenté dans l'image ci-dessous. Ce schéma est largement utilisé dans les unités d'isomérisation du butane dans le monde entier. En règle générale, la teneur en isobutane de l'alimentation ne dépasse pas 20-25%. En cas de teneur en isobutane de 30 % ou plus dans la fraction de butane, il est plus rentable de faire passer l'alimentation par la colonne de désisobutanisation en premier. Dans ce cas, le produit de fond de la colonne de stabilisation est envoyé dans la colonne de désisobutanisation.

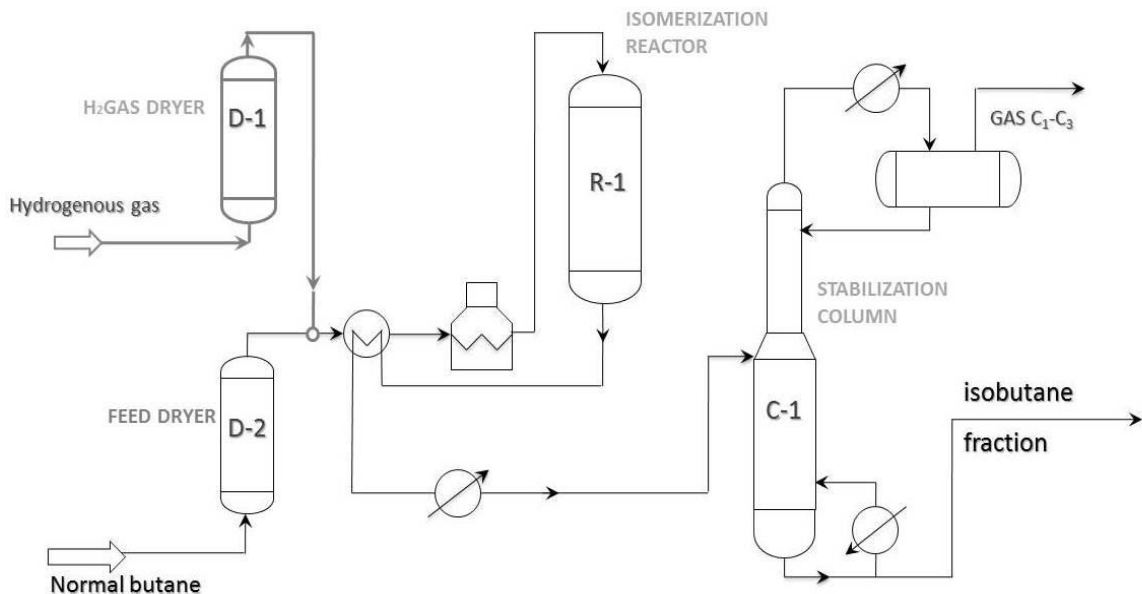


Figure II. 1 : schéma d'isomérisation de n-butane

II.3. Synthèse directe d'isobutane à partir de gaz de synthèse ou de CO₂

La production sélective d'isobutane a fait l'objet d'une attention considérable en raison de sa large application dans la synthèse d'alkylats et d'additifs oxygénés. Par exemple, l'isobutane est un intermédiaire essentiel pour la synthèse de l'éther de méthyle et de tert-butyle (MTBE), qui est généralement considéré comme un composant harmonique pour la production d'essence sans plomb à indice d'octane élevé.

Jusqu'à présent, de nombreux efforts ont été déployés pour explorer des voies efficaces pour la synthèse directe de l'isobutane. Parmi celles-ci l'augmentation de la production d'isobutane via l'isomérisation du n-butane pourrait être un procédé alternatif prometteur pour résoudre sa pénurie. Cependant, peu de travaux ont été publiés sur l'isomérisation catalytique du n-butane en isobutane dans des conditions industriellement applicables.

La conversion des gaz de synthèse en produits chimiques et en combustibles liquides de grande valeur a suscité un grand intérêt. Il était généralement admis que les hydrocarbures en C₄ peuvent être obtenus par le procédé Fischer-Tropsch (F-T), qui convertit efficacement le gaz de synthèse en une large gamme d'hydrocarbures et d'aromatiques en présence d'un catalyseur approprié. Notamment, les produits complexes ont augmenté le coût de l'opération en raison de la séparation suivante et/ou des unités de valorisation. Par conséquent, une sélectivité élevée de l'isobutane était essentielle compte tenu du facteur économique et de l'efficacité du procédé.

Le catalyseur hybride composé d'un catalyseur à base de Cu et d'une zéolite modifiée convertit efficacement le gaz de synthèse en paraffine riche en GPL dans des conditions de fonctionnement douces (260°C, 2.0MPa). De plus, il est intéressant de noter qu'isobutane pouvait également être obtenu avec une sélectivité élevée à partir de gaz de synthèse ou de CO₂ sur ces catalyseurs hybrides

L'effet de divers facteurs sur la performance catalytique de la formation d'isobutane sur le catalyseur hybride CuZnZrAl/Pd-β via le gaz de synthèse ou l'hydrogénation du CO₂. Il était intéressant de noter que la valeur du rapport isobutane/n-butane était beaucoup plus élevée que celle de l'équilibre thermodynamique (environ 1/1), dont la valeur était directement liée à la condition de réaction en utilisant ce catalyseur hybride.

II.3.1. Procédures pour la réaction catalytique et l'analyse des produits

Un appareil de réaction à flux pressurisé avec un réacteur à lit fixe a été utilisé. L'appareil était équipé d'un régulateur de température électronique pour un four, d'un réacteur tubulaire d'un diamètre intérieur de 8 mm, de régulateurs de débit massique thermique pour les flux de gaz et d'un régulateur de contre-pression. Un thermocouple a été placé au centre axial du réacteur tubulaire. Typiquement, 1 g de catalyseur était placé dans le réacteur avec des sables de quartz inertes au-dessus et en dessous du catalyseur.

Avant la réaction, les catalyseurs hybrides ont été réduits dans un flux de 5% H₂/N₂ (80 ml/min) à 250°C pendant 4 heures. Les mesures d'activité en régime permanent ont été prises après 15 h sur le flux. L'effluent du réacteur a été analysé par un chromatographe en phase gazeuse (GC). Le CO, le CH₄ et le CO₂ ont été contrôlés à l'aide d'une colonne de charbon actif et analysés par un détecteur de conductivité thermique (TCD). Les hydrocarbures légers ont été séparés par une colonne capillaire (Porapak-Q) et analysés à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). [2]

II.3.2. Effet de la température

La température de réaction de la production d'hydrocarbures à partir du méthanol en utilisant un catalyseur hybride a été normalement fixée à plus de 250°C. Par conséquent, l'influence de la température sur la conversion des gaz de synthèse et la sélectivité du produit a été étudiée dans la gamme de 260-300°C, comme le montre la figure 2. Le résultat en termes de rapport isobutane/n-butane est également donné.

L'augmentation de la température a conduit à une amélioration remarquable du gaz de synthèse de 73,9% à 260°C à 89,5% à 290°C. En revanche, une nouvelle augmentation de la température jusqu'à 300°C a conduit à une conversion similaire (89.6%).

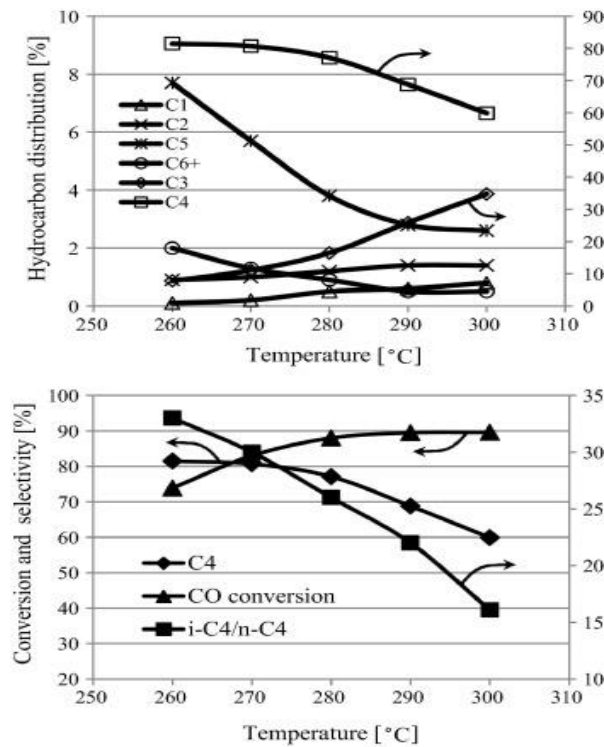


Figure II. 2 : Effet de température

II.3.3. Effet de la pression

La distribution des produits hydrocarbonés en fonction de la pression est donnée à la figure 3. Une variation significative de la concentration des produits hydrocarbonés C2-C5 et une moindre fluctuation des produits C1 et C6+ a été observée avec l'augmentation de la pression de réaction. Typiquement, la sélectivité des hydrocarbures C4 a été améliorée de 80,2 à 83,8 % lors de l'augmentation de la pression de réaction de 1,5 MP à 1,5 MP. L'amélioration de la sélectivité des hydrocarbures en C4 est probablement due à l'oligomérisation des hydrocarbures en C3.

La figure 3 présente également la sélectivité de chaque hydrocarbure en C4 et le rapport isobutane/n-butane en fonction de la pression. Les résultats expérimentaux indiquent une augmentation régulière du rendement en isobutane avec l'augmentation de la pression. Sur la base des résultats ci-dessus, il a été conclu qu'une pression relativement élevée était favorable à une sélectivité élevée de l'isobutane.

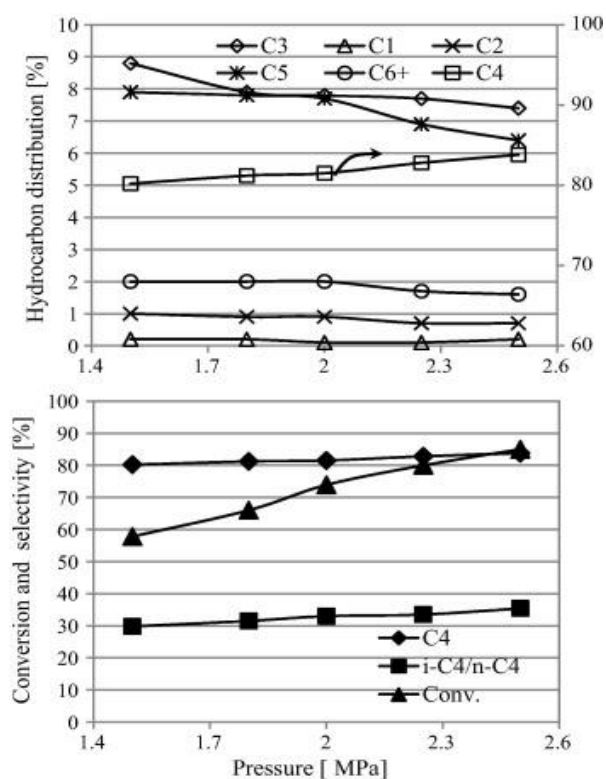


Figure II. 3 : Effet de pression

II.3.4. Effet de l'addition d'eau

La synthèse d'hydrocarbures à partir de gaz de synthèse est un système réactionnel complexe impliquant de nombreuses réactions. La sous-production d'eau serait directement contact avec la zéolithe conduisant à la désactivation des sites acides de la zéolithe car l'eau est une base de Lewis typique. De plus, la vapeur d'eau sous haute pression et température à l'intérieur du réacteur pourrait endommager la structure de la zéolithe.

Comme présenté dans la Figure 4, l'ajout d'eau n'a pas eu d'effet négatif significatif sur l'activité, la conversion du CO a seulement diminué de la valeur initiale 73.9 % à 71.8 % en fonction de la quantité d'eau utilisée. Le rapport isobutane/n-butane a également diminué de manière évidente avec l'augmentation de la quantité d'eau. Comme pour l'effet de l'ajout de CO₂, l'eau formée augmente également avec la concentration de CO₂.

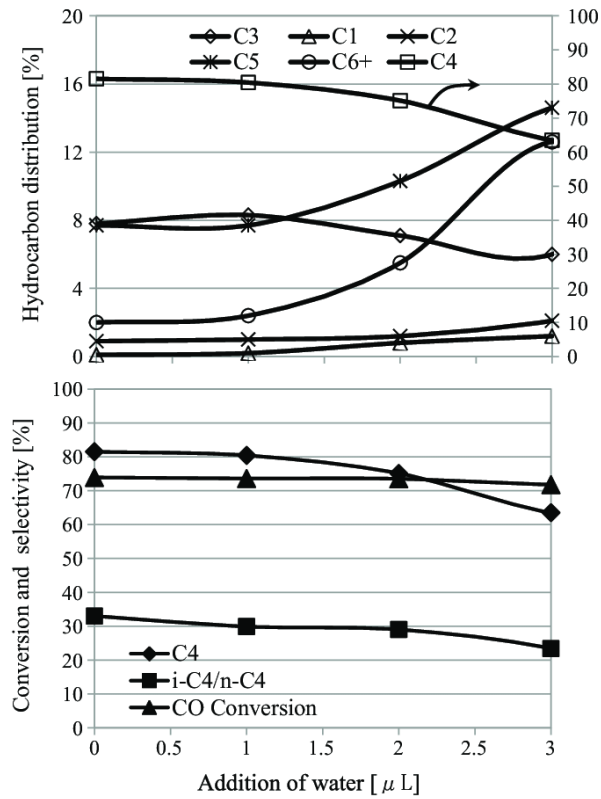


Figure II. 4 : Effet d'addition de l'eau

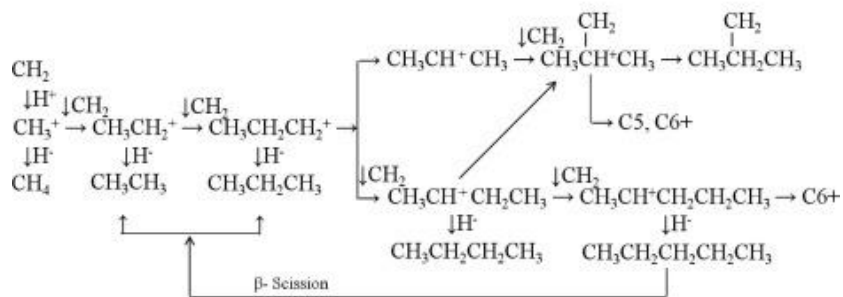
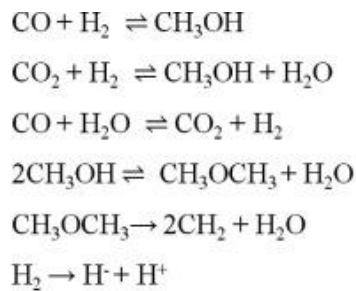


Figure II. 5 : Mécanisme de réaction possible de la synthèse des hydrocarbures sur Catalyseur hybride.

II.4. Hydrogénation du 2-méthylpropène (valorisation de l'isobutylène)

Lors d'une réaction d'hydrogénation, une molécule d'hydrogène gazeux est combinée avec une molécule d'alcène. Le produit de la réaction d'addition est alors un hydrocarbure saturé.

L'isobutylène est obtenu comme produit secondaire lors de procédé de déshydrogénation de butane.

L'équation montre comment des molécules de 2-méthylpropène peuvent être combinées avec des molécules d'hydrogène gazeux pour former le produit 2-méthylpropane

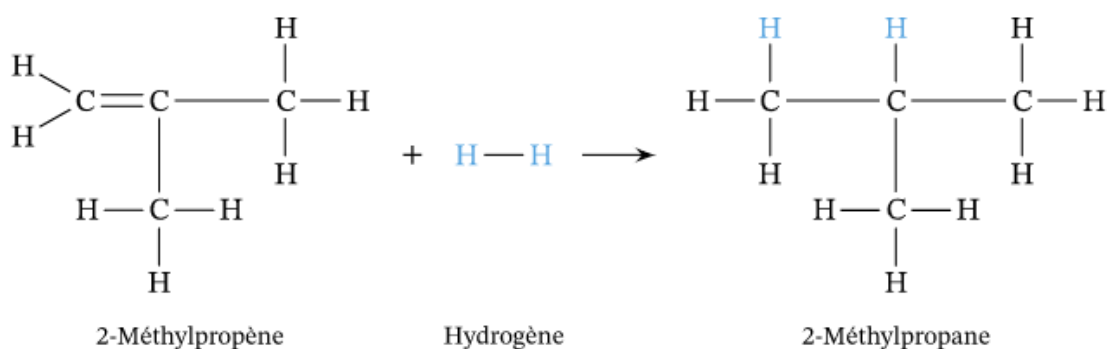


Figure II. 6 : Hydrogénation de 2-méthylpropène

II.5. Conclusion

La production sélective d'isobutane a suscité une attention considérable en raison de sa large application dans la synthèse d'alkylats et d'additifs oxygénés. De plus, l'isobutane provenant de la raffinerie conventionnelle telles que le vapocraquage du naphta et du gazole, n'a pas pu satisfaire la sa demande croissante.

Jusqu'à présent, de nombreux efforts ont été déployés pour explorer des moyens efficaces de synthèse directe de l'isobutène. Parmi celles-ci l'augmentation de la production d'isobutane par l'isomérisation du n-butane pourrait être un procédé alternatif prometteur pour résoudre sa crise.

CHAPITRE III :
LA RECTIFICATION

III.1. Introduction

Les procédés de traitement, basés sur les transferts de matière sont très importants pour la séparation des produits composés tels que le pétrole et le gaz. Ainsi par rectification on obtient à partir du pétrole brut une gamme très variée de produits légers et de mazout. Par ce procédé également on fractionne les produits issus de diverses opérations en obtenant à partir de mélanges des sous-produits (gaz liquéfiés : butane, propane... etc.).

III.2. Définition

La distillation c'est un procédé de séparation consistant à chauffer un liquide jusqu'à ce que ses constituants les plus volatils — ceux qui ont le point d'ébullition le plus bas — passent en phase vapeur, cette dernière étant ensuite condensée pour récupérer les constituants devenus liquide.

III.3. La rectification

La rectification est une des méthodes de séparation les plus importante. Cette opération permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange homogène liquide, en mettant à profit la différence de volatilité des constituants.

La rectification est une technique qui utilise une distillation répété dans une colonne de manière à provoquer des échanges entre les phases vapeurs montant et liquide refluant dans la colonne, autrement dit qualitative. la séparation et les conditions nécessaires à sa réalisation dépendent du système liquide-vapeur et par conséquent de l'équilibre liquide vapeur du mélange distillé.

Parmi les innombrables applications de la distillation, il faut souligner que cette opération est l'unité de base d'une industrie.

III.4. Généralités sur la théorie de la rectification

On distingue trois types de rectification, selon la nature de la charge :

III.4.1. Cas d'un mélange binaire

Dans ce type de rectification la charge à rectifier n'est autre qu'un mélange de deux constituants. L'industrie offre rarement l'occasion de séparer un véritable mélange binaire.

Cependant l'étude de cette séparation est particulièrement intéressante, car la simplicité des équations mises en jeu permet une analyse précise de ses opérations et de généraliser les lois obtenues à la rectification des mélanges complexes.

III.4.2. Cas d'un mélange ternaire

L'étude des mélanges ternaires idéaux apporte la transition idéale entre la théorie de la rectification des mélanges binaires et des mélanges complexes. En effet elle permet de savoir si l'on a le droit d'extrapoler de la distillation des binaires ou quelle modification qu'il y a lieu d'apporter.

III.4.3. Cas d'un mélange complexe

On appelle « mélange complexe », un mélange contenant un nombre fini de constituant, ce nombre ne dépassant pas la vingtaine. De tels mélanges sont fréquents dans l'industrie du pétrole. La théorie de la rectification des mélanges complexes est basée sur les mêmes relations fondamentales (équation d'équilibre des phases, équations du bilan de matière et du bilan thermique) appliquées pour la rectification des mélanges binaires.

Dans la théorie de rectification des mélanges complexes, on distingue deux classes de fractionnement :

- **Fractionnement de première classe**

Tous les constituants de la charge à séparer figurent à la fois dans le distillat et dans le résidu.

- **Fractionnement de deuxième classe**

Une partie des constituants à séparer est intégralement représentée soit dans le distillat soit dans le résidu. C'est ainsi que leurs concentrations dans un produit obtenu sont égales à zéro, en revanche il y a les constituants intermédiaires qui sont repartis dans le distillat et dans le résidu en suivant leurs volatilités.

Dans l'industrie le fractionnement de deuxième classe est le plus couramment employé, généralement le mélange complexe à fractionner est constitué d'hydrocarbures légers allant du méthane à l'heptane ou des gaz naturels contenant des légers (90%), ainsi que les hydrocarbures plus lourds et liquéfiables.

Evidemment, dans ce cas, les constituants légers de la charge sont concentrés dans le distillat, alors que les constituants lourds sont représentés dans le résidu. Par contre, il y a les constituants intermédiaires qui sont répartis dans le distillat et dans le résidu en fonction de leur volatilité.

Lors du calcul de la rectification des mélanges complexes, on fixe habituellement la concentration désirée d'un constituant dans le distillat et du deuxième dans le résidu (constituant – clés).

Souvent les constituants – clés sont choisis : l'un des constituants les plus volatils dans le résidu (constituant –clés volatil) et l'un des constituants les moins volatils dans le distillat (constituant –clés lourd). Les constituants – clés, dans ce cas, sont déterminées comme les constituants limités entre lesquels s'effectue une séparation spécifiée.

Lors de la rectification des mélanges complexes, le problème consiste généralement à déterminer la quantité et la composition des produits obtenus, le taux de reflux et le nombre de plateaux nécessaires dans les zones de la colonne.

III.5. L'équilibre liquide-vapeur

La distillation est une technique de séparation basée sur la différence de volatilité entre les constituants d'un mélange liquide, pour comprendre bien cette technique, il faut bien connaître les équilibres liquide -vapeur.

III.5.1. Loi de Dalton et de Raoul

Les lois de Dalton et Raoul ont constitué le premier support théorique à la détermination des coefficients de partage. En effet la loi de Dalton exprime que la pression totale d'un mélange gazeux supposé parfait est la somme des pressions partielles de ses constituants

$$\sum Y_i = 1, \quad Y_i = \frac{P_i}{P}$$

$$P = \sum^n P_i$$

D'après la loi de Raoult la pression partielle d'un constituant i dans une solution liquide supposée idéale est égale au : $P_i = P_i^* \cdot X_i$ (1)

Pour qu'un mélange de liquide et de vapeur soit en équilibre, il faut que la pression partielle qu'exerce chaque constituant du mélange soit la même dans les deux phases.

On peut dans ces conditions égaliser les pressions partielles données par les lois de Dalton et de Raoult :

$$P * Y_i = P_i * X_i \dots\dots\dots (2)$$

En faisant apparaître le coefficient d'équilibre nous aurons :

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} = \frac{P_i}{p} \dots\dots\dots (3)$$

Dans le cas de mélange réel la relation (3) devient comme suit :

$$P_i = E_i * X_i \dots\dots\dots (4)$$

Où :

E i : coefficient d'HENRY.

À l'équilibre, les pressions partielles d'un même constituant dans les deux phases liquides et vapeur sont égaux :

$$P_i^L = P_i^V \dots\dots\dots (5)$$

Donc :

$$Y_i' = (P_i/P_T) * X_i \dots\dots\dots (6)$$

C'est l'équation d'équilibre

Avec :

$$K_i = (P_i/P_T) \dots\dots\dots (7)$$

Pour un mélange de deux constituant A et B :

$$\alpha = (X'_A Y'_B / Y'_A X'_B) = (K_A/K_B) \dots\dots\dots (8)$$

Avec :

α : Coefficient de volatilité relative qui caractérise la capacité de A de passer en phase vapeur par rapport à B

III.6. Choix de la pression dans une colonne de rectification

Quelle que soit la complexité du mélange à distiller, le choix de la pression est avant tout un problème économique. Le choix de la pression dans la colonne dépend essentiellement de la composition et de la nature physique et chimique des mélanges à séparer. On sait déjà qu'à faible pression, la sélectivité sera meilleure ($\alpha > 1$), et que l'on évitera l'altération thermique des produits. Mais, en contrepartie, il faut condenser à basse température les vapeurs de tête pour obtenir le reflux liquide à sa température de bulle. C'est donc le choix du fluide réfrigérant qui va imposer la pression dans la colonne. En général, on utilise une source froide à bon marché et abondante, eau douce ou eau de mer, qui permet d'obtenir un condensat à 30°C environ. La pression dans la colonne sera alors au moins égale à la pression de bulle du distillat à cette température. Cette solution est techniquement impraticable lorsque le distillat est constitué d'éléments très volatils : 200°C alors que dans l'industrie chimique, on utilisera une circulation de saumure refroidie par détente d'ammoniac ou de tout autre fluide frigorigène.

On peut noter que l'utilisation du cycle frigorifique augmente l'amortissement et les frais opératoires, c'est pourquoi on préfère travailler sous H.P (si la température critique du distillat dépasse la température de l'eau ou l'air).

III.7. Les moyens de reflux

Pour assurer la fonction de la colonne, on doit enlever au sommet de l'appareil une certaine quantité de chaleur et ajouter une quantité de chaleur au fond déterminé par le bilan thermique c'est-à-dire la phase vapeur qui quitte le sommet se condense partiellement ou totalement et une partie de liquide obtenue est utilisée comme reflux liquide. Au fond de la colonne le liquide s'évapore partiellement et la vapeur obtenue est utilisée comme reflux vapeur (rebouillage).

Dans l'industrie on emploie trois modes de reflux liquide :

III.7.1. Reflux liquide chaud

On applique cette méthode si l'on veut obtenir le distillat en état vapeur et si la dimension du condenseur partiel n'est pas importante.

Le condenseur partiel appelé également déflegmateur est un échangeur de chaleur disposé verticalement ou horizontalement au sommet de la colonne. $T_1 > T_D$.

Se présente généralement sous forme d'un échangeur cylindrique et placé au sommet de la colonne. la vapeur de tête s'y condense, une partie de la vapeur condensée reflue sur le plateau supérieur tandis que le rectificat est soutiré.

III.7.2. Reflux liquide froid

On utilise beaucoup cette technique dans la raffinerie du pétrole, on substitue le condenseur partiel par un plateau théorique Zéro.

Dans ce cas la vapeur qui quitte le sommet de l'appareil se condense totalement, une partie du condensat obtenue est utilisée comme le reflux froid et le distillat est soutiré du système, en état liquide. Le distillat et reflux froid ont la même composition et enthalpie.

Elle consiste à enlever une certaine quantité de chaleur au sommet de la colonne en introduisant un liquide refroidi prélevé sur la vapeur de tête condensée sur le plateau de rectification supérieur ce liquide se vaporise complètement.

La vapeur émise par le plateau immédiatement au-dessous se condense partiellement sur le plateau supérieur au contact du reflux, la température de cette vapeur baisse, son condensat rejoint le reflux qui coule alors sur le plateau immédiatement au-dessous.

Le rectificat vaporisé se mélange avec le liquide de refroidissement vaporisé et passe dans le condenseur, ici la vapeur se refroidit une partie du condensat est alors soutirée tandis que le reste est recyclé.

Le liquide recyclé est refroidi dans un échangeur, par un liquide de refroidissement.

III.7.3. Reflux liquide circulant

L'amélioration des niveaux de température auxquels sont réalisés lessoutirages de chaleur, conduit à installer des reflux circulants intermédiaires entre certains soutirages de produits. Ces reflux permettent aussi une meilleure répartition des flux vapeur au sein de la colonne.

En choisissant le type de reflux liquide, il faut faire également les calculs économiques, on prendra en considération la consommation d'énergie, dimension de condenseur ou réfrigérant, prix des appareils, etc.

Le reflux circulant est employé principalement pour les colonnes complexes destinées au fractionnement du pétrole et des produits pétroliers.

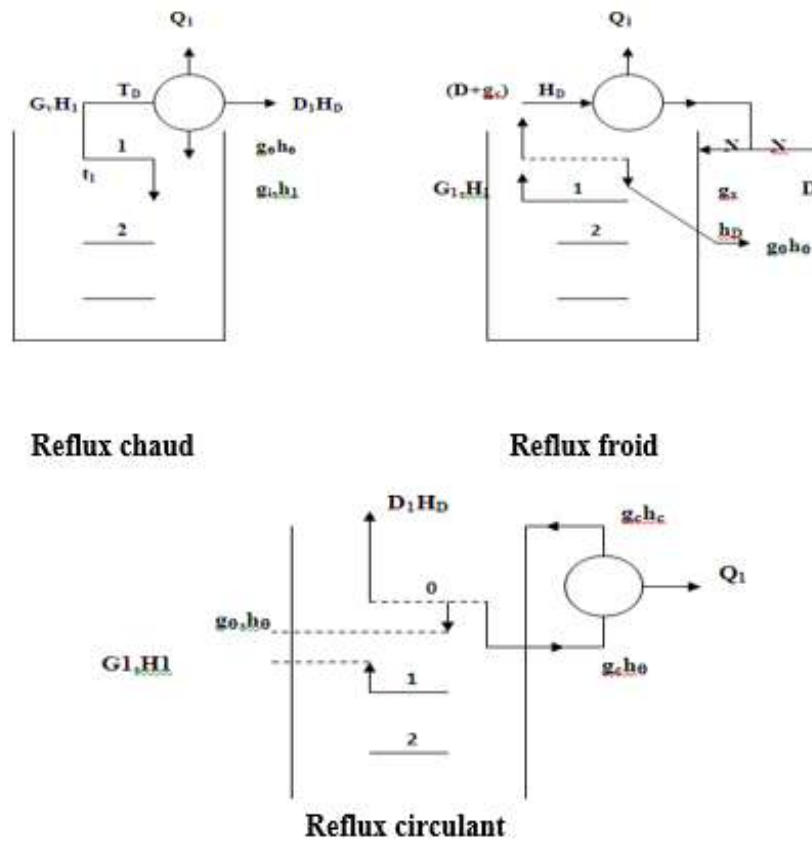


Figure III. 1 : Les moyens de reflux

III.8. Aspects industriels du procédé de rectification

III.8.1. Description d'une installation d'unité de distillation fractionnée

Généralement chaque installation de distillation contient les éléments suivants :

1) Colonne de fractionnement (colonne de distillation)

La colonne de distillation ou rectification est une tour cylindrique verticale qui permet la séparation du liquide et de vapeur en contact par un échange de matière et de chaleur afin d'en faciliter l'écoulement global à contre-courant.

2) Le rebouilleur

C'est un échangeur de chaleur, dont le rôle est d'assurer le reflux vapeur du fond de la colonne.

3) Le condenseur

C'est également un échangeur de chaleur dans lequel la vapeur sortante en tête de colonne peut être refroidie pour être enfin condensée.

4) Ballon de reflux

C'est un ballon situé au-dessous du condenseur pour accumuler les produits de tête condensée et surtout pour contenir le liquide de reflux.

5) Appareillage annexes

Pour s'assurer de la gestion économique de la colonne ainsi que de son bon fonctionnement, certains sont à adjoindre, à savoir.

i. Echangeurs thermiques

Ils sont utilisés pour récupérer la chaleur, par exemple, un échangeur préchauffé la charge d'alimentation par le liquide chaud sortant du bas de la colonne afin de valoriser les rejets thermiques.

ii. Les pompes

Elles sont indispensables pour assurer la circulation des liquides au sein de l'installation et pour compenser les pertes de charge dans les différents éléments.

iii. Des appareils de mesure et de régulation

Pour éviter la perturbation des conditions de fonctionnements, certains appareils de contrôle sont à installer ces derniers permettent de suivre en temps réel l'évolution des différents paramètres opératoires (température pressions) par conséquent, ils faciliteront l'intervention si l'incident qui survient risque d'altérer le bon fonctionnement.

III.8.2. Les colonnes de distillation

Tous les procédés technologiques dans l'industrie moderne qui a pour but la séparation, le fractionnement, la distillation, la décomposition d'un composé en ses produits, purification l'absorption, l'adsorption, le séchage ..., Utilisent des équipements spécifiques. Le traitement se passe dans un récipient bien choisi (colonnes, ballons, réacteur...) dont les principes physiques, chimiques, ou physico- chimiques.

III.8.2.1. Principe de fonctionnement d'une colonne de rectification

La colonne de rectification est un appareillage cylindrique, vertical, constitué de plateaux ou de garnissage. Pour assurer le contact intime entre les deux phases sur chaque plateau, il y a barbotage de la vapeur dans la couche liquide afin de permettre le bon transfert de matière et d'énergie entre les deux phases et atteindre l'état d'équilibre.

Sur le long de la colonne les vapeurs s'enrichissent d'un plateau à un autre, de bas en haut en élément le plus volatil et le liquide s'enrichi en élément le moins volatil de haut en bas. Pour avoir en tête de la colonne un distillat D, de composition Y_D et en bas ; un résidu R de composition X_R .

L'alimentation est introduite dans la zone d'alimentation dite zone de flash, à l'état vapeur, liquide ou bi-phasique (selon la température de la charge).

La partie située au-dessus de la zone de flash est appelée zone de rectification, caractérisée par un condenseur qui sert à condenser partiellement ou totalement la vapeur sortante de la tête de colonne. Une partie de ce mélange est envoyée en tant que reflux froid

vers la partie supérieure de la colonne pour garder le gradient de température et corriger la composition des produits de tête.

L'autre partie est extraite comme distillat à l'état liquide (lorsqu'il s'agit d'une condensation totale).

La partie située au-dessous de la zone de flash est appelée zone d'épuisement, caractérisée par la présence d'un rebouilleur, qui sert à apporter une certaine quantité de chaleur au liquide soutiré du dernier plateau afin de récupérer les constituants légers entraînés par les lourds.

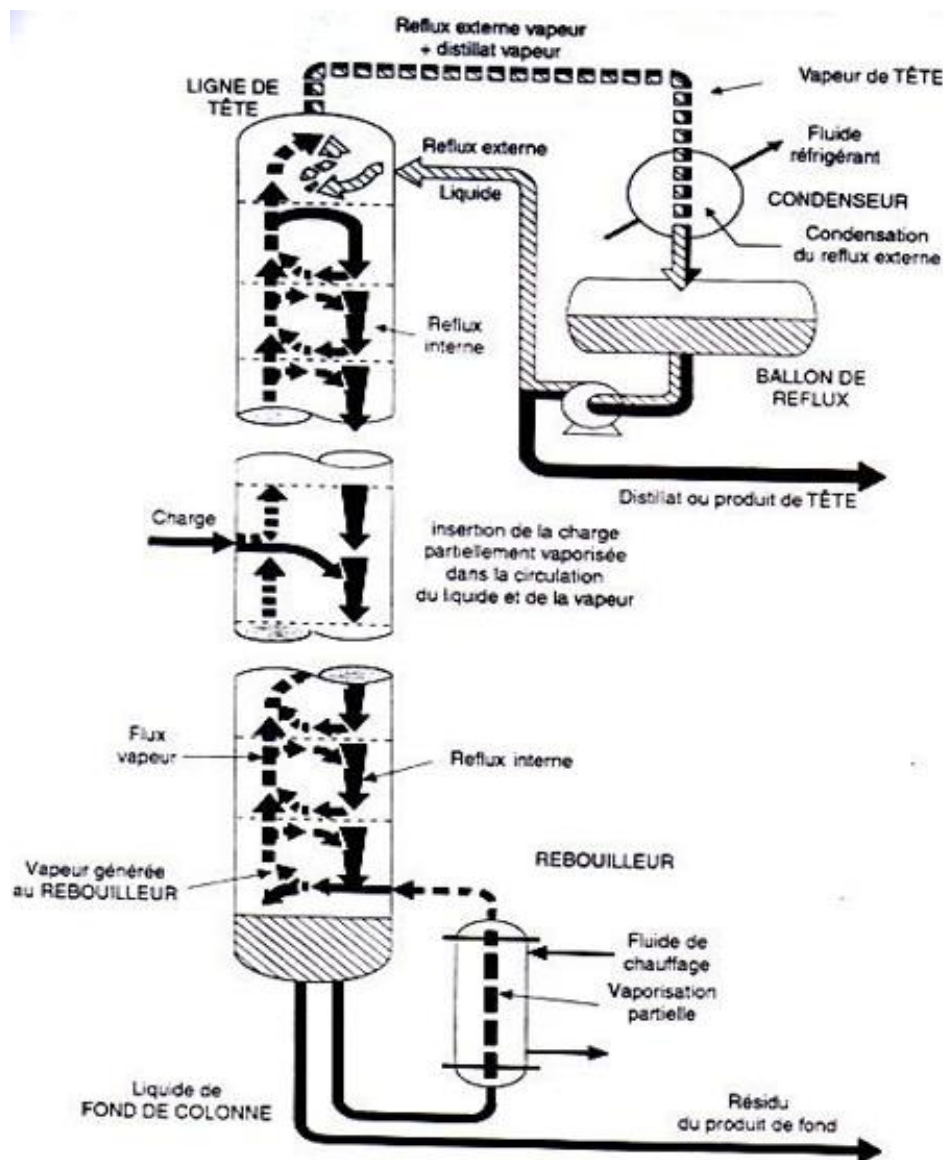


Figure III. 2 : Fonctionnement d'une colonne

III.8.2.2. Classification des colonnes de distillation

Elles peuvent être classifiées :

- 1) D'après les dispositifs intérieurs assurant le contact liquide-vapeur
- 2) D'après la pression de service
- 3) D'après la destination

D'après le dispositif intérieur on distingue deux types de colonnes :

- A plateaux
- A garnissage

La réalisation du contact liquide-vapeur à contre-courant dans la colonne de rectification s'effectue soit en continu sur les garnissages, soit en discontinu sur les plateaux.

D'après la pression de service on distingue les colonnes atmosphériques et sous vide, les colonnes fonctionnant sous pression.

D'après la destination des colonnes on distingue :

Les colonnes de fractionnement du pétrole et des produits pétroliers, de fractionnement de gaz, colonnes des installations de cracking catalytique ou thermique, colonne de stabilisation etc.

III.8.2.2.1. Les colonnes à plateaux

La colonne est une capacité cylindrique verticale de hauteur et de diamètre variable, formé d'une virole et deux fonds soudés. Elle est à l'intérieur équipée de compartiments ou étages. On distingue dans une colonne trois zones :

- 1) Zone de rectification (distillation, fractionnement.....)
- 2) Zone d'alimentation (expansion, flash)
- 3) Zone d'épuisement (résiduelle, fond)

On a pratiquement deux catégories de colonne :

Colonne a deux produits : ou l'alimentation est fractionnée en deux produits (tête, fond).

Colonne a soutirage multiple : elle comporte en plus des soutirages latéraux.

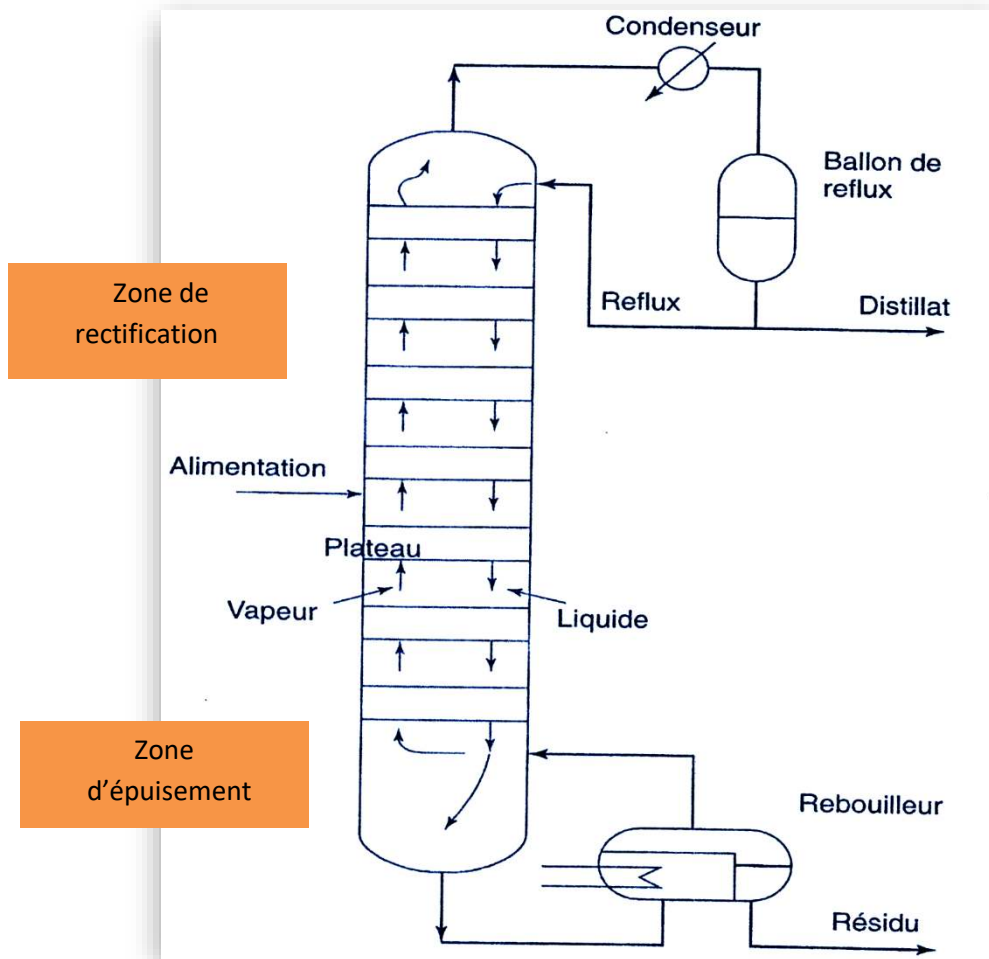


Figure III. 3 : Colonne de rectification

III.8.2.2.2. Colonnes à pulvérisation

Est un tube vertical avec admission et sortie du liquide. La colonne est partiellement remplie d'un liquide (phase continue) que l'autre liquide traverse sous forme de gouttes (phase dispersée).

Après contact physiques deux phases et par effet extractif, où aura apparition d'une interface séparant deux phases (de densité différente) phase lourde vers le fond et phase légère vers le sommet de la colonne.

III.8.2.2.3. Colonnes à Chicanes

Ce sont des colonnes verticales garnies d'écrans disposés en Chicanes et qui ont pour but d'augmenter la turbulence des liquides.

De formes et de positions différentes, le contact des phases se fait à travers toute la surface de la chicane.

III.8.2.2.4. Colonne à disques rotatifs

C'est une colonne divisée en plusieurs compartiments par des anneaux fixés. Au centre de chaque compartiment se trouve un disque monté sur un arbre, tournant en position coaxiale dans la colonne.

La rotation de ces disques augmente la surface de contact des produits à traiter, en dispersant une phase dans l'autre, la dimension des gouttes dépend de la vitesse de rotation ainsi que de la tension superficielle du fluide.

III.8.2.2.5. Colonnes à garnissages

Les garnissages représentent en effet une technologie alternative pour effectuer des transferts de matière et de chaleur entre une phase liquide et une phase vapeur circulant à contre-courant.

La colonne réalise un contre-courant à contact continu, les phases sont en contact dans toute la colonne, pour être séparées seulement avant de quitter l'appareil.

L'échange des constituants entre les phases se fait d'autant mieux qu'on a une grande surface de contact et une bonne turbulence : c'est pour cette raison qu'on emplit la colonne d'éléments solides (le garnissage, encore appelé remplissage) aux formes et aux dimensions judicieusement choisis.

Par rapport aux colonnes à plateaux, les colonnes à garnissages présentent un certain nombre d'avantage et d'inconvénients.

Types de garnissage

Les types de garnissage proposés par les fabricants ont fortement évolué et actuellement on en trouve une grande variété.

- Anneaux de RASHIG : petit manchon cylindrique de hauteur égale au diamètre, en céramique, en acier ou en porcelaine.
- Anneaux LESSING : manchon cylindrique avec cloison interne, en céramique.
- Selles de BERL ou INTALOX : de la forme d'une selle de cheval, en céramique.
- Anneaux PALL : en acier inoxydable.

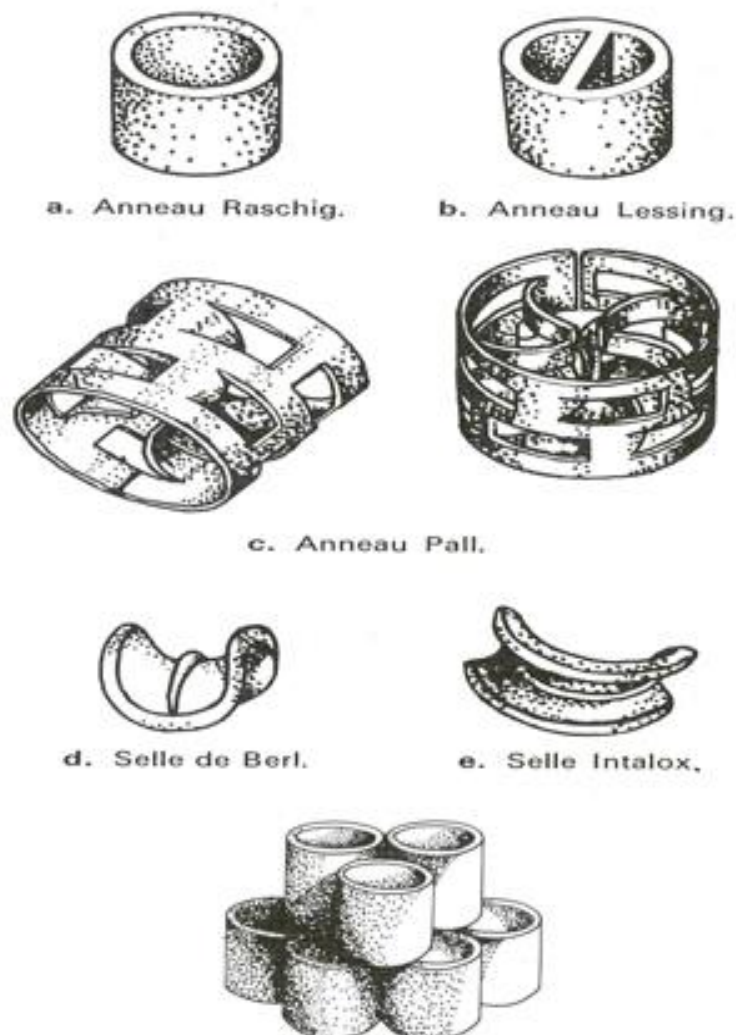


Figure III. 4 : Types de garnissage

III.8.3. Les plateaux

Le plateau est l'élément actif de la colonne, et sur lequel sont disposés les éléments de barbotage, les barrages et les trop-pleins, a pour rôle la mise en contact de deux phases en mouvement, de manière à les rapprocher le plus près possible de l'état d'équilibre. [3]

III.8.3.1. Fonctionnement des plateaux

La distillation d'un produit dans une colonne à plateaux sans éviter de faire plusieurs flashes pour faire sortir un produit suivant les spécifications demandées.

Donc dans une colonne, chaque plateau est assimilé à une petite colonne de flash travaillant à une température donnée.

Le liquide s'accumule dans le plateau, l'excès déborde à travers les déversoirs et descend sur le plateau inférieur, selon un chemin bien tracé (tube de transfert ou autre...).

Les vapeurs montantes traversent les orifices du plateau et ensuite par barbotage dans le liquide sortent refroidies dont une partie sera condensée, tout en réchauffant le liquide.

Donc on aura transfert de matière et de chaleur entre les deux phases. C'est ce transfert qui exige plusieurs plateaux afin de compléter l'équilibre des phases d'un plateau à l'autre.

Les volatilités de cette coupe et pour des spécifications bien définies.

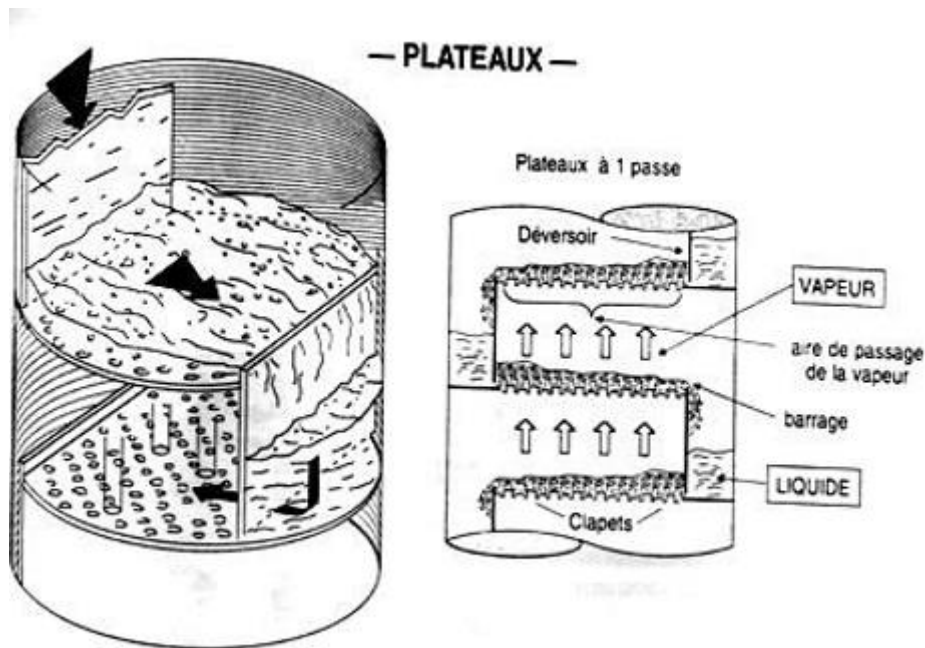


Figure III. 5 : Fonctionnement d'un plateau

III.8.3.2. Les type de plateaux

Selon :

i) L'écoulement des phases

Les plateaux peuvent se ranger en deux grandes catégories :

➤ *Plateau à courant croisé :*

La phase gazeuse ascendante traverse une couche de liquide qui se déplaçant horizontalement avant de déboucher par le trop-plein sur le plateau inférieur.

➤ *Plateau à contre-courant :*

Dans ce type de plateau, constitué exclusivement par des trous ou des fentes etou le liquide et la vapeur s'écoulent par ces orifices.

Les avantages de ce type de plateau, résident dans leur simplicité, leur résistance à l'encrassement et leur faible coût. Par contre ils ont un manque de souplesse comme inconvénient.

ii) La nature**➤ Plateaux à calottes :**

C'est le modèle le plus ancien il se rencontre encore dans les industries pétrolières ou chimiques.

Il est constitué d'une plaque perforée, chaque trou étant muni d'une cheminée; celle-ci sert à guider une calotte dont la fixation est assurée par une tige et un contre-écrou. Une centaine de formes différentes de calottes ont été imaginées et conduisent à des efficacités de contact plus ou moins bonnes. Les calottes peuvent être disposées en carré ou en triangle.

Une certaine quantité de liquide est maintenue sur le plateau grâce à un déversoir qui assure l'écoulement du liquide vers le plateau inférieur. La qualité prédominante d'un plateau à calottes est sa faculté d'adaptation à une très large gamme de débits liquide et vapeur. Son utilisation est toutefois restreinte en raison de son coût élevé et des fortes pertes de charge qu'il crée dans la colonne.

➤ Plateaux perforés à déversoirs :

Les plateaux perforés ont un prix de revient faible et une simplicité de construction et de fonctionnement, ils n'ont pas obtenu beaucoup de succès, car les performances ne demeurant acceptables que pour des variations de débit très faible autour de la valeur optimale pour laquelle ils ont été calculés. La valeur traverse verticalement la couche de liquide.

➤ Les plateaux à clapets:

C'est un plateau dont les orifices sont équipés de clapets.

La hauteur de soulèvement de ces derniers est fonction du débit de vapeur. Les vapeurs s'échappent horizontalement dans le liquide.

Les plateaux à clapets se sont progressivement substitués aux plateaux à calottes car leur performance sont légèrement supérieures pour un prix de revient plus faible.

Il existe une grande variété de forme de clapets : ronds, triangulaires allongés. Certains modèles offrent la possibilité de tarer le clapet en fonction du débit de vapeur.

➤ *Plateaux uni-flux :*

C'est une variante du plateau à calottes. Le plateau est décomposé en bandes ayant une section en S et l'échappement de la vapeur aux échancrures s'effectue vers le déversoir aval, ce qui favorise l'écoulement du liquide sur le plateau.

Par contre la dispersion de la vapeur dans le liquide est moins homogène c.à.d. que le contact liquide-vapeur est moins bon que pour les types de plateaux considérés précédemment.

➤ *Plateaux à jets directionnels (jet tray) :*

Dans le plateau sont découpées des languettes leur inclinaison est dans le sens de l'écoulement du liquide sur le plateau, l'échappement orienté de la vapeur sous les languettes facilite l'écoulement du liquide, et permet de diminuer le gradient liquide sur le plateau. La perte de charge est moins importante et le prix de revient faible, la construction est très simple.

Mais il faut avoir une pression bien déterminée pour empêcher le passage de liquide par les languettes.

Ces derniers sont mobiles est articulés au plateau par une charnière, ce qui apparent au modèle à soupapes.

➤ *Plateaux perforés sans déversoirs :*

Ils sont du type perforé, donc de construction peut onéreuse. Liquide et vapeur circulent à contre-courant par les mêmes orifices, de sorte que l'ensemble peut être traité comme une colonne à garnissage. Le niveau liquide sur le plateau correspond à la balance dynamique des écoulement liquide et vapeur à travers les orifices. Ces plateaux ont une bonne efficacité et un prix de revient peut élever, ils présentent les mêmes inconvénients que les plateaux perforés.

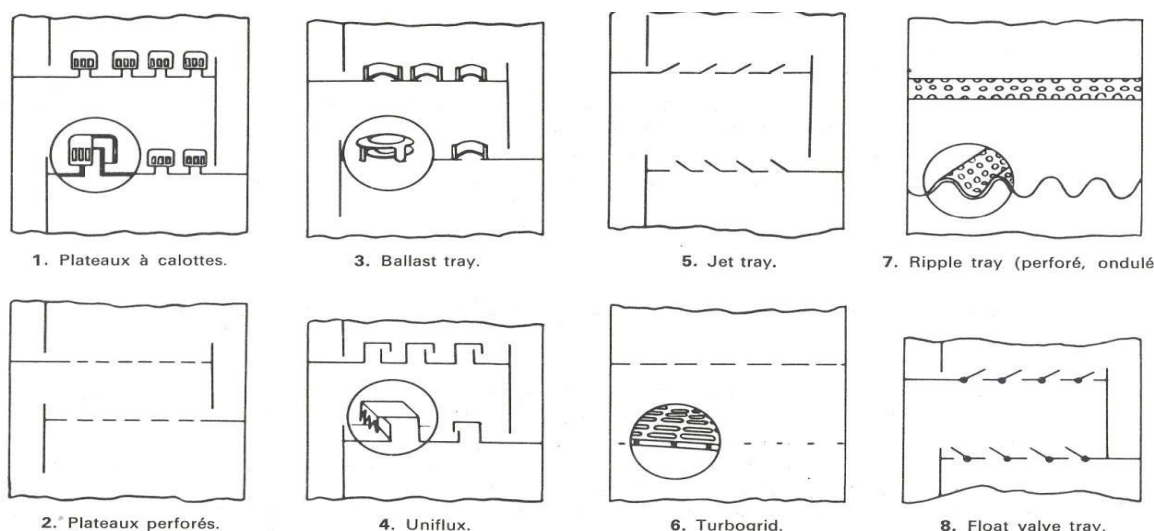


Figure III. 6 : Types de plateaux

III.9. Types de rectification

III.9.1. Rectification en continu

La plupart des colonnes de distillation utilisées dans l'industrie du pétrole et dans les industries chimiques et pétrochimiques fonctionnent en continu, et en régime permanent.

Elles sont alimentées en permanence par une charge dont la composition, le débit et la température sont constants; elles produisent en tête un distillat et au fond un résidu dont la composition, le débit et la température sont également constants. Cette propriété est valable en tout point de l'appareillage. Seule la pression varie légèrement entre le sommet et le fond, par suite des pertes de charge dans les étages de contact ;

Un mélange alimente la colonne à un niveau de la colonne que l'on choisit. On soutire un résidu en pied de colonne dont la composition doit être de préférence la plus proche possible du produit le moins volatil. On récupère en tête de colonne, après condensation, un condensat dont une partie constitue le distillat et l'autre le reflux.

L'élimination du distillat et du résidu s'effectuent en continu et l'ensemble des paramètres reste constant. Le tronçon de colonne au-dessus du niveau d'alimentation est le tronçon de concentration (la vapeur s'enrichit en constituant le plus volatil) et le tronçon en dessous du niveau d'alimentation est le tronçon d'épuisement (le liquide s'appauvrit en constituant le plus volatil en distillation continu où une colonne continue permet au mieux d'obtenir un seul produit pur pour un mélange multi-constituants.

III.9.2. Rectification en discontinue

La rectification discontinue est souvent employée en chimie fine lorsque les quantités à traiter sont insuffisantes pour justifier un procédé continu.

Ce type de rectification, réservée à la production de produits coûteux et de faible tonnage annuel ou encore applique aussi dans certaines circonstances où l'on cherche à enlever quelques impuretés dans un produit.

Cette opération se différencie essentiellement de la rectification en continu par la variation régulière des paramètres locaux au cours du temps concentrations, températures et quelquefois débits. Cette évolution des caractéristiques est un énorme désavantage pour le contrôle automatique du fonctionnement. D'autre part, la faible capacité des unités et le régime discontinu qui se traduit par une irrégularité de la production. Ne plaide pas davantage la cause de ce procédé.

Par contre, l'enregistrement des variations des paramètres en fonction du temps ou de la production, se traduit par des courbes qui seront utiles à l'opérateur d'unité continue pour contrôler la qualité de sa production.

La rectification en discontinu est réalisée par un bouilleur chargé du produit à distiller et surmonté d'une colonne de rectification à n étages théoriques, comportant au sommet le dispositif classique de reflux et de soutirage de distillat. Cette section de rectification est rigoureusement identique à celle de l'appareillage continu.

III.9.3. Rectification extractive et azéotropique

Lorsque les volatilités relatives des constituants clés d'une séparation par distillation deviennent faibles, l'opération devient extrêmement onéreuse, tant en investissement qu'en coût opératoire. Il devient tentant de modifier les propriétés physico-chimiques du mélange à traiter en rajoutant un solvant ayant une affinité chimique particulière vis-à-vis de l'un des constituants, de façon à augmenter artificiellement les volatilités, ce qui peut dans certains cas conduire à une inversion des propriétés de volatilité. C'est le principe de la distillation extractive ou de la distillation azéotropique. Les modifications des équilibres liquide-vapeur peuvent être obtenues en agissant, soit sur les coefficients d'activité en phase liquide, soit sur les fugacités en phase vapeur.

La distillation azéotrope s'intéresse aux méthodes utiles pour séparer des mélanges dans lesquels il existe au moins un azéotrope.

III.9.4. Rectification extractive

La distillation extractive est généralement appliquée dans l'industrie, et devient une méthode de séparation de plus en plus importante dans la technologie pétrochimique.

La distillation extractive de plus en plus est généralement appliquée dans l'industrie, et devient une méthode de séparation importante en génie chimique.

La rectification extractive est un procédé de distillation qui permet de séparer, dans certains cas, les constituants d'un mélange ayant des points d'ébullition voisins ou formant un azéotrope.

Le moyen mis en œuvre est l'introduction dans le système d'un tiers corps, l'entraîneur, qui modifie les volatilités relatives des constituants. L'entraîneur est un sel ou un solvant qui a toujours un point d'ébullition élevé et entraîne avec lui un ou plusieurs des constituants du mélange.

Au-delà, tous les concepts de base de la distillation, toutes les méthodes de calcul des colonnes à distiller s'appliquent et permettent le dimensionnement et l'optimisation des installations. Reste à connaître les meilleurs moyens pour injecter le solvant dans la colonne. S'il est possible de l'injecter dans la charge, il est le plus souvent préférable de le faire dans la zone de rectification, si le corps « extrait » se retrouve dans le résidu, de manière à rabattre les produits qui auraient tendance à aller vers le distillat, et dans la zone d'épuisement, si le corps « extrait » se retrouve dans le distillat.

Lorsque les solvants modifient les coefficients d'activité en phase liquide, on peut les comparer à l'aide du coefficient d'activité à dilution infinie, qui définit le pouvoir extractant, alors que le rapport de ces paramètres pour différents constituants donne la sélectivité.

Le choix de tierce corps est guidé par cinq impératifs :

- Même en faible quantité, il doit modifier suffisamment l'équilibre (A,B) pour assurer une bonne séparation ;
- Il doit être très soluble dans les corps A et B à l'état liquide ;

- Il doit être très peu volatil ;
- Il doit pouvoir être séparé facilement du mélange A, B et ne pas former d'azéotrope avec eux ;
- Peu coûteux, stable chimiquement, ni toxique, ni corrosif, ni inflammable.

La dénomination de distillation extractive est réservée au procédé où le tiers corps ajouté dans le système binaire pour augmenter la volatilité relative des constituants préférentiellement ne forme ni azéotrope ni deux phases liquides avec les constituants du mélange initial.

Le procédé fonctionne grâce à deux colonnes en série: la première réalise réellement la séparation, la seconde permet de régénérer le solvant.

III.9.5. Rectification azéotropique

Le procédé est continu ou discontinu, qui permet de séparer les constituants d'un mélange formant un azéotrope ou présentant une volatilité relative voisine de l'unité.

Le moyen mis en œuvre est l'introduction dans le système d'un tiers corps, appelé entraîneur ou solvant, qui forme un azéotrope avec un ou plusieurs des constituants du mélange initial. Cet azéotrope est soutiré en pied ou en tête de colonne, le plus souvent en tête. Il reste à séparer l'entraîneur des constituants avec lesquels il a formé un azéotrope. Cette séparation se fait par une décantation suivie ou non d'une distillation ou par une extraction liquide-liquide suivie d'une distillation.

Les critères de choix sont les suivants:

- Formation d'un homo-azéotrope avec un des constituants du binaire ou d'un hétéro-azéotrope avec un (hétéro-azéotrope binaire) ou deux (hétéro-azéotrope, ternaire).
- Régénération facile: pour un homo-azéotrope séparation ultérieure par extraction liquide-liquide avec l'aide d'un solvant et pour un hétéro-azéotrope séparation dans un décanteur des deux couches formées et rectification d'une des deux couches dans une autre colonne.
- Peu Coûteux, stable chimiquement, ni toxique, ni corrosif, ni inflammable

La colonne de distillation azéotropique est tout à fait semblable aux autres colonnes de distillation ; elle comporte en plus une alimentation en solvant recyclé.

III.9.6. Rectification réactive

La distillation réactive signifie l'intégration des fonctions de distillation et de réaction dans le même appareil. Les buts principaux de la distillation réactive sont l'amélioration du taux de conversion, l'accroissement de la sélectivité et de la productivité d'une réaction.

Il s'agit d'une opération unitaire dans laquelle une réaction chimique et une séparation par distillation sont réalisées simultanément dans une colonne de rectification. La réaction a lieu le plus souvent en phase liquide.

Elle est indiquée entre autre dans les cas suivants :

- Réaction en phase liquide que l'on veut rendre quantitative, par exemple en soutirant l'un des produits facilement vaporisables ;
- Alternative à une rectification azéotropique : les effets combinés de vaporisation-condensation d'une part et de la réaction chimique d'autre part permettent dans certains cas de s'affranchir de l'azéotrope ;
- Transformation de corps en composés de volatilité relative beaucoup plus élevée.

Si la réaction chimique est rapide, on peut supposer qu'elle est quantitative ou à l'équilibre et considérer alors des équations supplémentaires dans la phase liquide : équations de bilan matière et équation d'équilibre si la réaction est équilibrée. Le calcul de la séparation liquide-vapeur est alors identique à une rectification classique si seuls deux des constituants se partagent entre les deux phases.

III.10. Bilan de la colonne de rectification

III.10.1. Bilan de matière de la colonne [4]

Le Bilan matière pour la colonne et pour le constituant « i » quelconque s'écrivant :

$$L' = D' + R' \dots\dots\dots (9)$$

Avec :

L' : Débit molaire de la charge.

D' : Débit molaire du Distillat.

R' : Débit molaire du Résidu.

$$L' X'_{Li} = D' Y'_{Di} + R' X'_{Ri} \dots\dots\dots (10)$$

X'_i : Concentration molaire du constituant « i » en phase liquide.

Y'_i : Concentration molaire du constituant « i » en phase vapeur

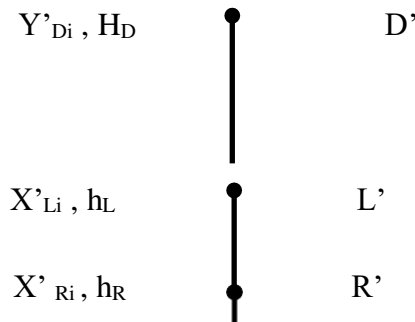
X_i : Concentration massique du constituant « i » en phase liquide.

Y_i : Concentration massique du constituant « i » en phase vapeur.

La résolution commune de ces équations, en appliquant la loi de LEVIER donne :

$$\frac{L'}{(Y'_{Di} - X'_{Ri})} = \frac{D'}{(X'_{Li} - X'_{Ri})} = \frac{R'}{(Y'_{Di} - X'_{Li})} \dots\dots\dots (11)$$

L'équation obtenue sert à calculer R et D si les concentrations de l'élément « i » du distillat et du résidu sont connues



III.10.2. Bilan thermique de la colonne [4]

$$L' h_L + Q_R = D' H_D + R' h_R + Q_c \dots\dots\dots (12)$$

$$L' h_L = (H_D + Q_c / D') + (h_R - Q_R / R') \dots\dots\dots(13)$$

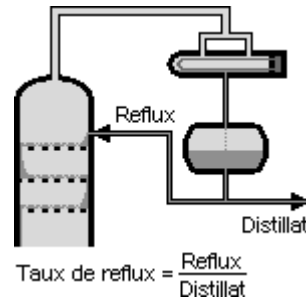
$$L' h_L = D' H'_D + R' H'_R \dots\dots\dots (14)$$

H_L : Enthalpie de la phase liquide de la charge (Kcal/Kmoles).

H_D : Enthalpie de la phase vapeur du distillat à l'état vapeur (Kcal/Kmoles).

H_R : Enthalpie de la phase vapeur provenant du four (Kcal/Kmoles).

III.10.3. Bilan matière dans la zone de rectification [4]



$$G = g + D \dots \dots \dots (15)$$

$$G Y'_{ni} = g X'_{(n-1)i} + D Y'_{Di} \dots \dots \dots (16)$$

Appliquant la loi de LEVIER, on trouve :

$$\frac{G}{(Y'_{Di} - X'_{(n-1)i})} = \frac{g}{(Y'_{Di} - Y'_{ni})} = \frac{D}{(Y'_{ni} - (X'_{n-1})i)} \dots \dots \dots (17)$$

$$Y'_{ni} = m X'_{(n-1)i} + (1 - m) Y'_{Di} \dots \dots \dots (18)$$

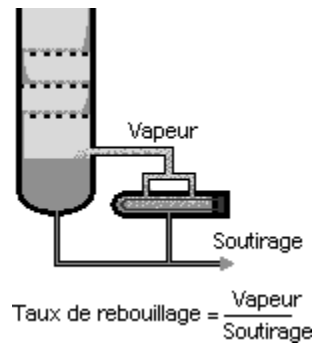
Ou encore :

$$Y'_{ni} = \frac{rf}{(rf+1)} X'_{(n-1)i} + \frac{1}{(rf+1)} Y'_{Di} \dots \dots \dots (19)$$

Avec:

$$rf = g/D \quad \text{et} \quad m = \frac{rf}{(rf+1)} = \frac{g}{G} \dots \dots \dots (20)$$

III.10.4. Bilan matière dans la zone d'épuisement [4]



$$g' X'_{(n+1)i} = G' Y'_{ni} + R X'_{Ri} \dots\dots\dots (21)$$

En appliquant la loi de LEVIER, on trouve :

$$g' / (Y'_{ni} - X'_{Ri}) = G' / (X'_{(n+1)i} - X'_{Ri}) = R / (Y'_{ni} - X'_{(n+1)i}) \dots\dots (22)$$

La résolution de (11) par rapport à $X'_{(n+1)}$ Permet d'obtenir l'équation de concentration dans la zone d'épuisement.

$$X'_{(n+1)i} = \frac{Y'_{ni}}{m'} + \frac{m'-1}{m'} X'_{Ri} \dots\dots\dots(23)$$

$$\text{Avec : } m' = \frac{g''}{G} = \frac{(rb+1)}{rb} \dots\dots\dots(24)$$

$$\text{Ou } r_b = \frac{G}{g} \text{ taux de rebouillage}$$

III.11. Fonctionnement à reflux minimal

Le fonctionnement à reflux minimal correspond à un nombre infini de plateaux pour la séparation spécifiée, donc d'après la formule d'UNDER WOOD généralement, on détermine le taux de reflux minimal suivant l'équation :

$$R_{\min} = \varphi \sum (Y'_{Di} / \alpha_{Li} - \varphi) \dots\dots\dots(25a)$$

$$R_{b \min} = \varphi \sum (\alpha_{Li} X'_{Ri} / \alpha_{Li} - \varphi) \dots\dots\dots(25b)$$

Où :

- α_{Li} : Le coefficient de volatilité du constituant « i » quelconque par rapport au constituant clés lourd qui est déterminé à la température d'entré de la charge.

- φ : Paramètre conventionnel est déterminé par approximations successives.

La relation entre R_{min} et (r_b) est donnée par la formule suivante :

$$R_{b \min} = \frac{\frac{D R_{min}}{L} + (1 - \bar{\epsilon}) - \left(\frac{R}{L}\right)}{R/L} \dots\dots\dots (26)$$

III.12. Taux de reflux optimal

Ensuite, on détermine le taux de reflux opératoire ou optimal suivant qui correspond un nombre de plateaux théoriques (chaque taux de reflux correspond un nombre fini de plateau théorique et que ce nombre diminue quand le taux de reflux s'accroît).

Pour ces calculs approximatifs, on peut utiliser la formule proposée par *GILLILAND* :

$$\frac{(R_{opt} - R_{min})}{(R_{opt} + 1)} = 0.1 \div 0.33 \dots\dots\dots (27)$$

Donc on aura :

$$R_{opt} = 1.3 R_{min} + 0.3 \dots\dots\dots (28)$$

III.13. Détermination du nombre de plateaux théoriques

La détermination de N_{min} pour effectuer une séparation donnée à partir d'un mélange connu et dans des conditions définies peut être faite soit par voie graphique, en traduisant les équations de bilans par des courbes et/ou des droites (méthodes de McCabe et thiel, Ponchon-savarit), soit par calcul numérique en écrivant toutes les équations pour chaque plateau et en les résolvant.

Les méthodes graphiques sont dans les cas élémentaires les plus intéressantes, car rapides et précises ; les méthodes algébriques sont réservées aux cas complexes ou les méthodes graphiques deviennent impossibles.

Il faut tenir deux types de problèmes ;

- Sont connus : les différents débits de l'installation : les concentrations du distillat et du résidu, ainsi que les conditions de fonctionnement ; on doit déterminer le nombre d'étages théoriques ;
- Sont connus : N_{min} et les conditions opératoires, ainsi que le débit d'alimentation ; il faut déduire les titres et les débits des différents soutirages.

III.13.1. Détermination du nombre de plateaux par calcul

Il est possible de calculer le nombre de plateaux théoriques que doit avoir une colonne pour réaliser une séparation donnée, lorsqu'on opère à reflux totale et que la volatilité α des constituants du mélange en cause peut être considérée comme constante pendant la durée de l'opération.

Nous décrivons ci-dessous l'algorithme de Fenske, Gilliland et Underwood. Il s'applique à une rectification simple avec une seule alimentation, un bouilleur et un condenseur (pas de soutirage, ni de bouilleurs ou condenseurs intermédiaires). Nous l'exposerons dans le cas où l'hypothèse des flux molaires constants est vérifiée.

Pour une pression de fonctionnement donnée, la composition de l'alimentation étant connue, il permet de calculer les reflux, le nombre d'étages nécessaires et les quantités de chaleur à échanger au bouilleur et au condenseur, pour une séparation des constituants-clés donnée.

III.13.1.1. Calcul du nombre de plateaux par la méthode de GILLILAND [4]

En admettant les hypothèses de Lewis, ce qui implique que les constituants extrêmes du mélange ne soient pas trop éloignés, *GILLILAND* propose une corrélation empirique unique, entre le taux de reflux et le nombre d'étages théoriques pour les colonnes distillant des mélanges d'hydrocarbures légers.

Si :

- N_{min} : Est le nombre minimal d'étages théoriques à reflux total,
- R_{min} : Le taux de reflux minimal pour un nombre infini d'étages.
- N : Un nombre d'étages finis associés à un taux de reflux fini,

Les deux fonctions sont :

$$\Phi = \frac{N - N_{min}}{N + 1} \dots \dots \dots (29a)$$

$$\psi = \frac{R - R_{min}}{R + 1} \dots \dots \dots (29b)$$

Les deux fonctions sont reliées entre elles par la corrélation suivante:

$$\frac{N - N_{min}}{N + 1} = 1 - \exp \left[\left(\frac{1 - 54,4\psi}{11 + 117,2\psi} \right) \left(\frac{\psi - 1}{\psi^{0,5}} \right) \right]$$

Cette corrélation est traduite graphiquement [Annexe]

III.13.1.2. Calcul du nombre de plateaux par l'équation de FENSKE :

L'application de la formule de Fenske aux deux constituants-clés permet de calculer N_{min} , qui représentant le nombre minimal d'étages de la colonne, y compris le rebouilleur et le condenseur partiel.

$$N_{min} = \frac{\log \frac{X_{D,cv} * X_{R,cL}}{X_{R,cv} * X_{D,cL}}}{\log \alpha_{cv/cL}} \dots \dots \dots (30)$$

Pour un constituant i quelconque, l'équation de Fenske rapportée à la clé-lourdes'écrit :

$$\text{Log } X_i^D / X_i^R = N_{min} \log(\alpha_{i/CL}) + \log (X_{CL}^D / X_{CL}^R) \dots \dots \dots (31)$$

Il est alors possible de déterminer la répartition des autres constituants à reflux total dans le distillat et le résidu, ou encore de contrôler si la distribution initialement admise est correcte.

On admettra en première approximation que cette distribution à reflux total se conserve sensiblement pour un taux de reflux fini, à l'exception toutefois des constituants intermédiaires.

Si les spécifications de la séparation portent sur plus de deux constituants, le choix de N_{min} se portera sur la valeur maximale du, obtenue en appliquant l'équation de Fenske aux divers couples des constituants, objets des spécifications.

III.13.1.3. Méthode de calcul plateau par plateau

En adoptant toujours les hypothèses de Lewis, il est possible de conduire le calcul des étages, en partant du distillat et du résidu, par applications successives des équations d'équilibre et de bilan-matière dans chaque section. Les compositions initiales du distillat et du résidu à prendre en considération sont, soit prises arbitrairement en fonction des spécifications de séparation à réaliser, soit calculées dans le cas du reflux total. Le calcul dans chaque section est poursuivi jusqu'à ce que le liquide descendant du dernier étage ait une composition telle que le rapport des constituants-clés définisse une hauteur correcte d'alimentation, comme il a été dit précédemment. Cette règle entraîne la convergence des compositions des constituants-clés dans la section d'alimentation. Mais il est nécessaire que cette convergence soit réalisée également pour les autres constituants et principalement pour les constituants intermédiaires.

Généralement, les compositions initialement choisies pour le distillat et le résidu ne conduisent pas à ce résultat, Il est nécessaire, à la suite de ce premier calcul, de modifier les compositions de départ en fonction de la divergence, observée au plateau d'alimentation.

III.13.1.4. Calcul du nombre de plateaux par l'équation d'Underwood :

En écrivant les bilans matières sur le constituants j pour la section de rectification et la section d'épuisement, tout en supposant que les débits liquide et vapeur de chaque section sont constants et que les volatilités relatives sont considérées comme constantes dans l'intervalle de distillation, on arrive à établir les équations d'Underwood qui prennent la forme suivante:

1 - q = \sum_{i=1}^c \frac{\alpha_i Z_i}{\alpha_i - A} \dots\dots\dots (32)

R_{min} + 1 = \sum_{i=1}^c \frac{\alpha_i X_i D}{\alpha_i - A} \dots\dots\dots(33)

On commence par déterminer la constante A par approximation pour calculer ensuite R_{min}

III.13.2. Détermination graphique du nombre de plateaux

Le nombre de plateaux théoriques nécessaires à une distillation entre des titres donnés peut se déduire du diagramme d'équilibre du mélange considéré. il est donné par le nombre de

segments compris entre la courbe d'équilibre, la diagonale du carré et les titres X_R et X_D souhaités.

III.13.2.1. Méthode de McCabe et Thiel

Cette méthode, la plus utilisée bien que peu rigoureuse, présente l'avantage de la simplicité et de ne nécessiter que peu de données. Exploite les hypothèses de Lewis et n'est qu'une application particulière de celle de Ponchon-Savarit.

Nous admettrons que nous disposons du débit, de la composition et de l'enthalpie de l'alimentation, que les fractions molaires du distillat et du raffinat sont fixées, que le condenseur est total et délivre un liquide saturé et qu'enfin le reflux au condenseur est donné. La construction de McCabe et Thiel permet de déterminer le nombre d'étages nécessaires pour obtenir une séparation donnée. Elle permet également de placer l'alimentation et enfin de se prononcer pour savoir si l'opération est possible ou non avec le reflux choisi.

L'inutilité des bilans thermiques conduit à effectuer toute la construction sur le diagramme d'équilibre $y = f(x)$ où sont alors exploitées les équations de bilan-matière qui tiennent compte de la constance des débits molaires dans chaque section de la colonne.

La Figure III.7 représente la méthode de McCabe-Thiel dans le cas du reflux total. Chaque segment vertical représente la relation entre les phases liquide et vapeur en équilibre sur un plateau alors que les segments horizontaux représentent les relations entre les phases vapeur et liquide coulant à contre-courant. Un segment vertical et horizontal ensemble représentent un étage théorique. Par conséquent le diagramme McCabe-thiel peut être utilisé pour déterminer le nombre d'étages théoriques pour une séparation souhaitée.

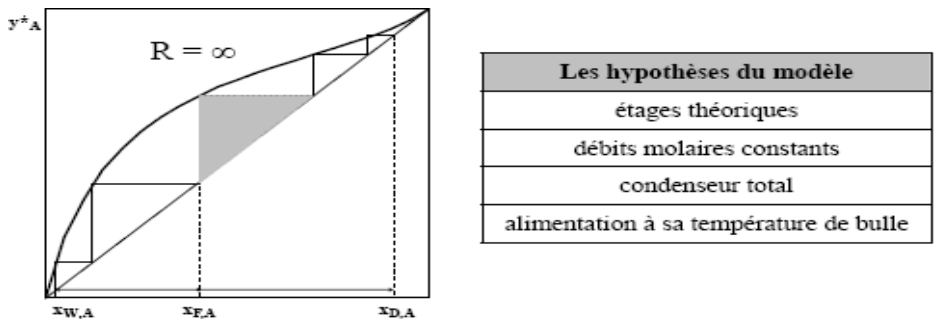


Figure III. 7 : Détermination du nombre de plateau théorique par le diagramme McCabe-Thiel

III.13.2.2. Construction de Ponchon-Savarit

Ponchon et Savarit établissent la solution graphique exacte du problème, en exploitant à chaque étage les équations générales d'équilibre, de bilan-matière et de bilan thermique.

La construction de Ponchon-Savarit utilise alternativement:

- Les relations opératoires = être aligné avec un pôle,
- Les relations d'équilibre = être aux deux extrémités d'une droite de conjugaison.

III.13.3. Nombre de plateaux réels

Le nombre de plateau réel dans la colonne est donné par :

$$N_{\text{réel}} = (N_{\text{Emin}} + N_{\text{Rmin}}) / E \dots\dots\dots(34a)$$

E : Efficacité moyenne des plateaux réels.

- **La zone de rectification :**

$$N_{\text{réel}} = N_{\text{Rmin}} / E \dots\dots\dots (34b)$$

- **La zone d'épuisement :**

$$N_{\text{réel}} = N_{\text{Emin}} / E \dots\dots\dots (34c)$$

On a :

$$N_{E,Rmin} = \frac{N - N_{E,Rmin}}{N+1} = 0.37$$

CHAPITRE IV :
PEHD ET PRESENTATION DU
COMPLEXE CP2K

IV.1. PEHD

IV.1.1. Introduction

L'importance des matières polymères est telle qu'il devient difficile d'imaginer notre environnement débarrassé de ce matériau. La production et la consommation des matières polymères sont ainsi devenues un critère de développement. Une course a depuis longtemps été lancée afin de mettre à jour de nouveaux procédés donnant naissance à de nouveaux grades et à de nouvelles matières.

Malgré l'essor de la production de nouvelles matières plastiques, le polyéthylène haute densité PEHD occupe une bonne part de la production globale des polymères car il constitue une matière de base pour l'industrie de transformation des polymères et des plastiques. Il a pu remplacer un grand nombre de matériaux à divers usages durant le siècle passé et ne cesse de le faire encore aujourd'hui. La demande en polyéthylène ne fait que croître à travers le monde.

Avant d'entamer l'étude sur le polyéthylène on va voir brièvement la polymérisation et les polymères.

IV.1.2. La polymérisation

La **polymérisation**, également appelée réaction de formation de polymère, est un terme collectif général pour les réactions synthétiques qui convertissent des monomères similaires ou différents en polymères. En tant que terme collectif pour les polymérisations techniques dans la littérature, le mot polyréaction est parfois utilisé.

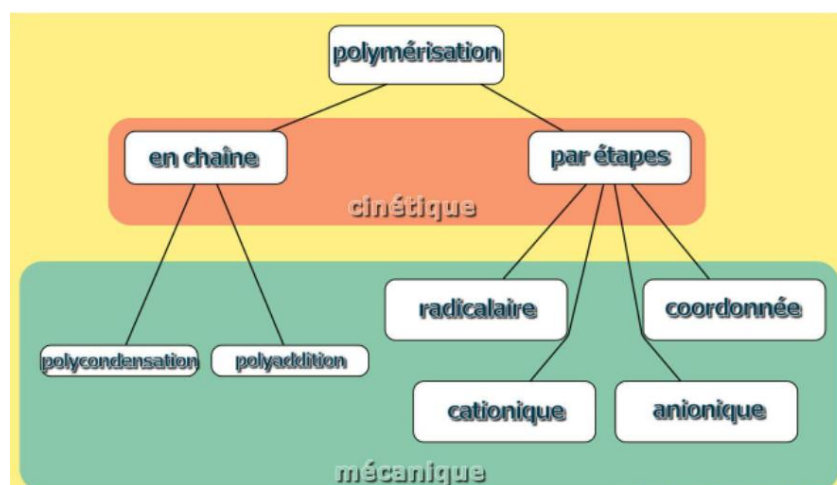


Figure IV. 1: Schéma des types de polymérisation

La polymérisation prend plusieurs formes (types) selon la réaction de formation du polymère.

En SVT, la polymérisation est un processus chimique dans lequel les réactifs, les monomères (composés de faible poids moléculaire) sont chimiquement regroupés, donnant naissance à une molécule de poids important, appelée polymère, soit une chaîne linéaire, appelée macromolécule tridimensionnelle.

Les réactions techniques de polymérisation servent généralement à la synthèse de matières plastiques, elles peuvent être divisées en polymérisations en chaîne et en réactions de croissance par étapes :

- **Les polymérisations en chaîne** (également appelées réactions de croissance en chaîne) sont effectuées via une extrémité de chaîne active. Ils peuvent être subdivisés en polymérisations radicalaires, cationiques, anioniques et en chaîne de coordination.
- **Les réactions de croissance par étapes** (désignées dans la littérature par polymérisation par croissance) sont réalisées par polycondensation (également polymérisations par condensation) ou par polyaddition (également appelées polymérisations par addition).

Les réactions de polymérisation biologique se déroulent selon des mécanismes complètement différents et sont beaucoup plus complexes, voir la section Polymérisations biologiques.

Division

Les réactions de formation de polymères passent généralement de composés de départ de faible poids moléculaire (monomères) à des molécules à chaîne longue, souvent aussi ramifiées, de haut poids moléculaire (macromolécules). En chimie plastique, l'évolution de la formation du polymère est importante et peut être subdivisée en chaîne et en croissance.

Croissance

Le degré de polymérisation maximum moyen P_{max} est atteint dans la polymérisation en chaîne même à faibles conversions; la croissance rapide est interrompue par des réactions de choc. Il existe un mélange de polymère (souhaité) et de nombreux monomères. Au cours de la réaction, la nouvelle initiation (propagation) hésitante conduit à la formation de nouvelles

chaînes polymères à croissance rapide qui peuvent conduire à des réactions complètes des monomères.

Dans le cas de la polymérisation par étapes, seuls des oligomères sont formés au fur et à mesure de la conversion. Seulement à une conversion presque complète, le degré de polymérisation maximum moyen est atteint.

Dans la polymérisation biologique (vivante), cas particulier de polymérisation en chaîne, le degré de polymérisation augmente continuellement jusqu'au maximum moyen de polymérisation, puisque aucune réaction de terminaison n'arrête la croissance.

Techniques de polymérisation

La préparation de tout composé chimique, même un polymère, nécessite des conditions permettant d'obtenir des résultats satisfaisants des produits souhaités avec le minimum de sous-produits. Tant en laboratoire que dans l'industrie, il est nécessaire de connaître les caractéristiques physiques et chimiques du matériau afin de pouvoir évaluer la voie de synthèse et les conditions expérimentales les plus appropriées.

Les techniques de polymérisation peuvent être réparties en deux types de système : **homogène** et **hétérogène**. Ces deux groupes représentent des conditions de fonctionnement très différentes, tant au niveau du laboratoire qu'à l'échelle industrielle. Les techniques qui utilisent le système **homogène** sont les suivantes : **polymérisation en masse (ou séquencée)** et **polymérisation en solution**.

Les techniques qui utilisent le système **hétérogène** sont les suivantes : **polymérisation en émulsion**, **polymérisation en suspension**, **polymérisation interfaciale** et **polymérisation en phase gazeuse**.

IV.1.3. Le polyéthylène

De formule moléculaire $-(CH_2-CH_2)_n-$, le polyéthylène (selon l'IUPAC, il devrait être appelé le polyéthène) est le polymère synthétisé le plus important. Sa production mondiale annuelle a été estimée aux environs de 60 millions de tonnes en 2006.

Il y a une grande variété de matériaux obtenus à partir de la polymérisation et la copolymérisation de l'éthylène dont les caractéristiques physiques et mécaniques sont assez différentes :

- Le PEBD conventionnel obtenu par la polymérisation radicalaire est encore à présent très important et il constitue près de 30% de la production totale actuelle des polyéthylènes. Le PEBD est translucide et même transparent quand il est produit comme films fins.
- L'homopolymérisation par la catalyse de coordination (« Ziegler », « Phillips », etc) conduit à des polymères qui sont presque parfaitement linéaires et donc hautement cristallisables. Ils montrent une très haute densité (PEHD) due à leur grand degré de cristallinité (~70%) qui leur confère une masse volumique qui peut atteindre $0,97 \text{ g.cm}^{-1}$

IV.1.3.1. Caractéristiques générales du polyéthylène

- Grâce à leur symétrie, les séquences linéaires du polyéthylène sont fortement cristallisables. Elles sont arrangées en zigzag planaire et sont assemblées suivant une symétrie orthorhombique proche du système hexagonal. La période de fibre correspond à une seule unité monomère ($c=0,254\text{nm}$).

- Le point de fusion des meilleures zones cristallines arrangées est 135°C . Les séquences non cristallines subissent quant à elles le phénomène de transition vitreuse à -110°C . Le degré de cristallinité des polyéthylènes dépend beaucoup de leurs structures ; il peut varier de 30 à 70%, dépendant de soit une haute ou basse proportion de branches (ou unités comonomères). Ce degré de cristallinité est

Généralement évalué par la densité qui varie entre 0,92 et 0,97 pour les homopolymères et peut être réduit jusqu'à 0,88 pour les copolymères linéaires (PEBDL).

- Un cas particulier est que le polyéthylène linéaire avec une grande masse molaire ($M_w > 3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) dont la cristallisation peut être partiellement inhibée ($d=0,94$) non pas à cause de la proportion des branches (qui est basse) mais plutôt à cause de la viscosité très importante de la matrice.

IV.1.3.2. Historique et développement des procédés de production du polyéthylène

En 1933, des scientifiques de l'Imperial Chemical Industries (ICI) avaient réussi à réaliser la polymérisation radicalaire de l'éthylène en travaillant à de hautes pressions (150-300 MPa). Le procédé avait ouvert les portes à la production mondiale en 1939. Il est encore utilisé, avec la polymérisation initiée par soit un peroxyde organique ou l'oxygène moléculaire à une température entre 140 et 180°C . Les polymères résultants sont nommés

spécifiquement utilisant l'acronyme PEBD, qui signifie polyéthylène « basse densité ». Les polymérisations sont obtenues dans un débit continu soit dans des réacteurs agités (Autoclaves) dont le volume est de l'ordre de 1 m^3 ou des réacteurs tubulaires moins encombrants ($0,4 \text{ m}^3$) dans lesquels la pression peut être plus importante que dans les autoclaves.

La polymérisation de coordination de l'éthylène est de plus en plus utilisée puisqu'elle permet la production des polymères avec un meilleur contrôle de la structure que celle du polyéthylène obtenu par la polymérisation radicalaire. Plus particulièrement, les polymères linéaires indiqués par l'acronyme PEHD (polyéthylène « haute densité ») tout comme les copolymères avec les autres oléfines peuvent être obtenus. Les terminaisons sont particulièrement importantes parce qu'elles génèrent des matériaux aux caractéristiques différentes suite à la variation du contenu du co-monomère seulement.

IV.1.3.3. Procédés de fabrication du PEHD

Les catalyseurs « Phillips » basés sur l'oxyde de chrome supporté restent encore largement utilisés pour produire le PEHD. Néanmoins, la découverte des catalyseurs de coordination par Ziegler en 1953 a révolutionné la production du polyéthylène. En effet, les systèmes catalytiques basés sur les halogénures de titane et les alkyles d'aluminium offrent plusieurs avantages relatifs aux procédés (polymérisation sous pression modérée) tout comme aux propriétés des polymères résultants. Les systèmes catalytiques les plus utilisés sont le TiCl_4 et le $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, le produit de la réaction étant supporté sur MgCl_2 . Ils donnent des outputs extrêmement élevés (jusqu'à 500kg de polyéthylène par gramme de Ti), qui permet la suppression <du « scavenger » (laveur), une phase nécessaire pour éliminer les résidus catalytiques. Une grande variété de techniques est utilisée pour la polymérisation de coordination : haute pression, solution dans un hydrocarbure aliphatique, procédé « phase gazeuse » et suspension dans un diluent. Chacune de ces techniques devrait être adaptée à la production du polymère en grandes quantités. Les masses molaires sont contrôlées par le transfert à l'hydrogène moléculaire. Les métallocènes sont capables d'initier la polymérisation de l'éthylène et aussi ses copolymérisations avec d'autres α -oléfinés pour produire des copolymères. L'efficacité de ces catalyseurs est proche de l'unité. Ils permettent d'avoir des outputs très importants qui procurent à ces systèmes catalytiques un avenir prometteur.

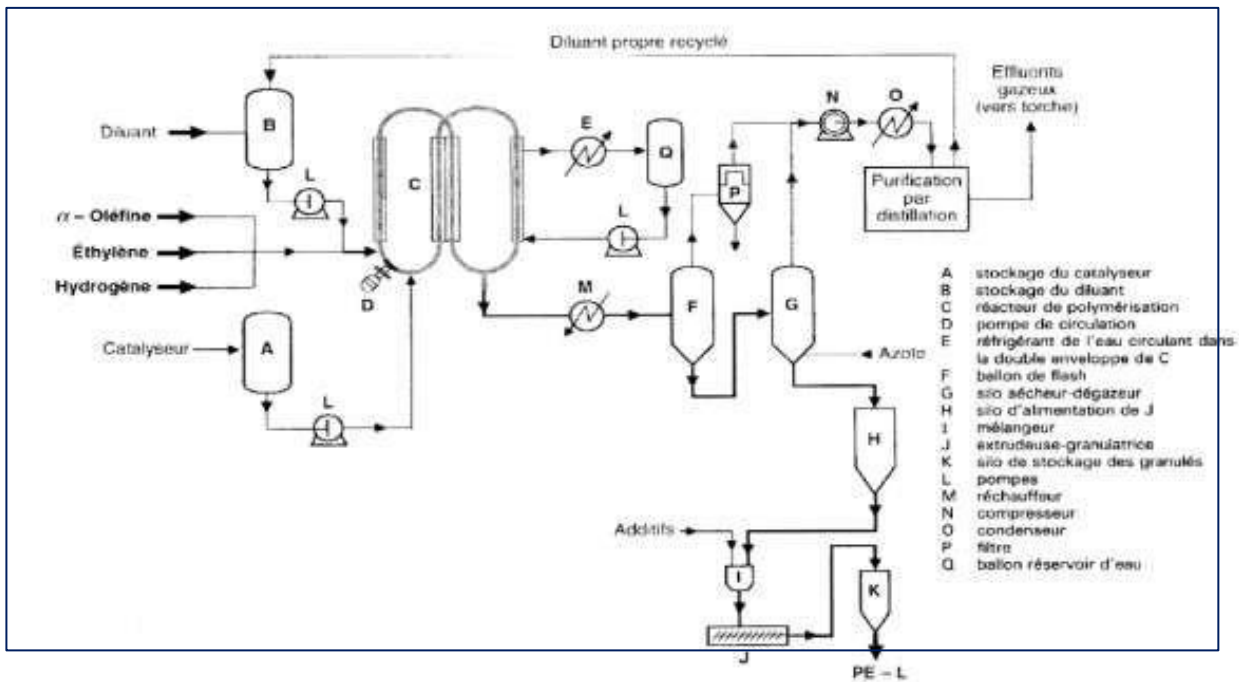


Figure IV. 2: Procédé de production PEHD en suspension

IV.1.3.4. Domaines d'application

Les utilisations du PEHD ne sont pas très différentes de celle du PEBD, bien que les caractéristiques mécaniques des deux matériaux soient nettement différentes.

Le film d'emballage est l'un des domaines d'application privilégiés du polyéthylène. Le PEBD est largement utilisé, mais le PEHD a aussi certaines applications dans ce domaine.

Le polyéthylène est utilisé pour les films agricoles. Quel que soit son type, il est aussi utilisé pour obtenir des produits semi-finis par le procédé d'extrusion (pipes, étuis pour câbles, etc) tout comme des objets variés par l'extrusion-soufflage de corps creux ou par moulage par injection. Selon les caractéristiques mécaniques désirées, les polyéthylènes ayant une densité variable sont utilisés, avec le PEBD qui est caractérisé par une force d'impact remarquable. Pour les applications d'élaboration de câbles, le polyéthylène est généralement réticulé après l'extrusion.

Les copolymères du polyéthylène et le polyéthylène moyenne densité sont utilisés comme des élastomères synthétiques dans tous les secteurs de l'industrie du caoutchouc en raison de leur grande inertie chimique et une faible tendance à réagir. Le PEHD peut être étiré pour donner des monofilaments qui sont utilisés dans la fabrication de cordes. Sa nature paraffinique limite son utilisation dans l'industrie du textile. L'étirage du

polyéthylène linéaire qui a une importante masse molaire peut conduire à des fibres ayant un haut module d'élasticité.

IV.2. Présentation du complexe CP2K

IV.2.1. Introduction

Cette partie a pour but de présenter le complexe CP2K en passant en revue sa situation géographique, les quelques dates relatives aux étapes de construction et de démarrage de l'unité PEHD et on mentionne aussi l'histoire de développement de polyéthylène. L'organisation et le découpage du complexe ainsi que les tâches relevant de chaque département seront aussi présentés. Enfin, nous terminerons par exposer la gamme des grades PEHD produits par CP2K.

IV.2.2. Historique

Le complexe CP2K a vu le jour au niveau de la zone industrielle de SKIKDA en janvier 2004 après que le projet de d'une unité de polyéthylène haute densité soit signé en avril 1991 entre l'ENIP (Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques) et Repsol Quimica (filiale de Repsol) s'inscrivant dans le cadre de réalisation la coopération industrielle algéro-espagnole. L'unité mixte portait alors le nom de POLYMED (Méditerranéenne des Polymères).

Le capital de l'unité était détenu par l'ENIP à 64%, REPSOL à 23% et BAD (Banque Algérienne de Développement) à 13%. Par la suite, l'ENIP a décidé de racheter les parts de REPSOL et la BAD après que ces derniers aient décidé de se retirer. Aujourd'hui, Sonatrach a repris l'unité qui désormais porte le nom de CP2K.

IV.2.3. Implantation

Le complexe CP2K qui comporte l'unité PEHD est implanté à l'intérieur de la zone industrielle de Skikda. D'une superficie d'environ 17 hectares (166800 m²), dont 10% sont bâtis, le complexe CP2K se trouve sur la côte à 06 km à l'Est du chef-lieu de la wilaya de Skikda et à une hauteur moyenne d'environ 06 m au-dessus du niveau de la mer.

Sa position géographique est représentée dans la figure ci-dessous. Elle est limitée comme suit :

- Au Nord : par la mer Méditerranée
- Au Sud : par la route principale de la zone industrielle et SOMIK
- A l'Est : par la FIR (Force d'Intervention et de Réserve).
- A l'Ouest : par CP1K (Complexe Pétrochimique 1 de Skikda).

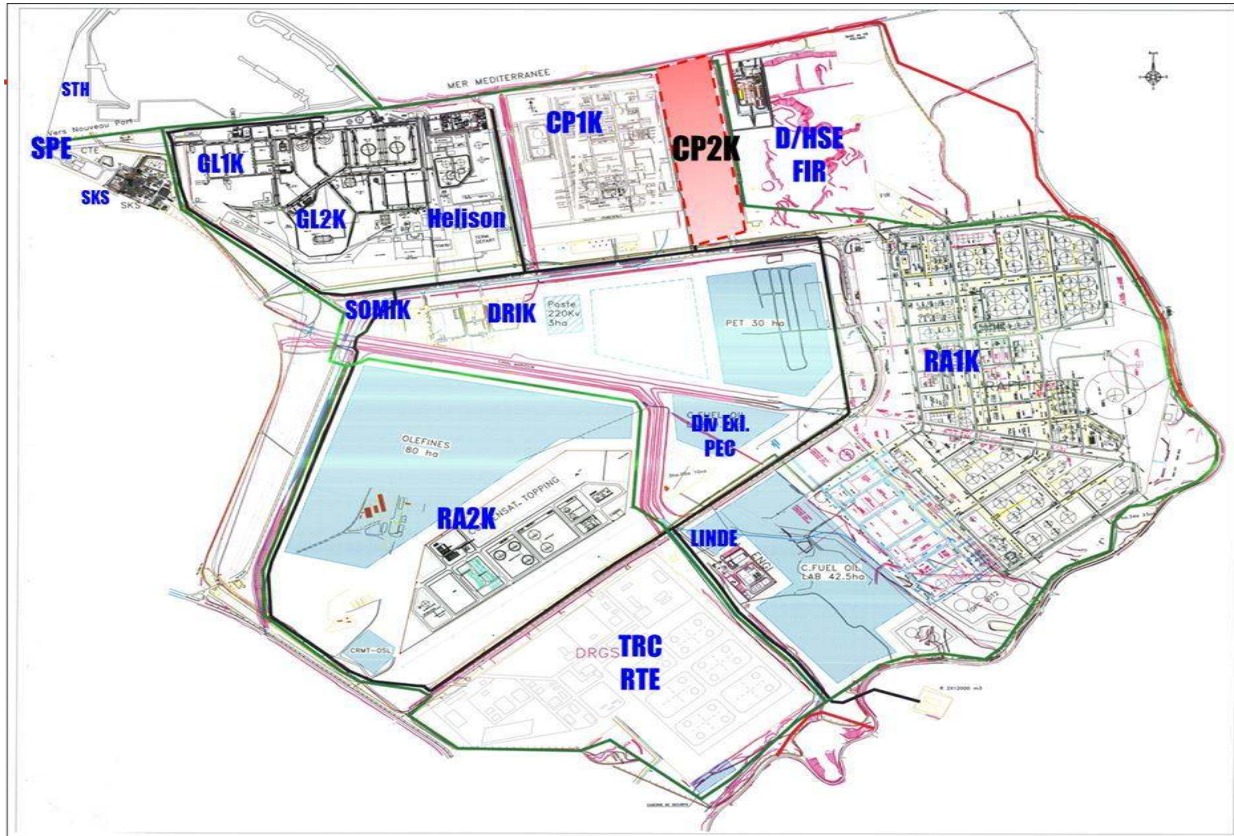


Figure IV. 3: Position du complexe CP2K dans la zone industrielle

IV.2.4. Description de l'usine

Le complexe CP2K a pour objectif de produire du polyéthylène à haute densité PEHD.

L'unité est d'une capacité de 130.000 t/an au niveau de la zone industrielle de Skikda, elle comporte une seule ligne de production.

Le complexe utilise comme matières premières principales :

- L'éthylène venant du CP1K situé à proximité ou bien l'éthylène importé (Italie, Libye, Espagne, Saoudia Arabie).
- Isobutane venant du GL1K située également à proximité.
- L'hexène en phase liquide : de l'importation
- Le catalyseur : l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) supporté sur silice de l'importation.

La production de l'unité PEHD est destinée à l'approvisionnement de l'industrie nationale de transformation plastique et éventuellement à l'exportation.

La clientèle nationale est constituée de diverses entreprises publiques telles que : ENPC, ENCG, et aussi des entreprises de transformation du secteur privé. [5]

IV.2.4.1. Découpage du complexe

Le complexe est composé de 04 zones importantes qui sont :

a. Zone d'off site :

- Les utilités (chaudières, air azote, eau dessalée, eau anti-incendie, eau potable et détente degaz).
- Torche.
- Stockage isobutane et hexène.
- Traitement des eaux usées.
- Activateur de catalyseur.

b. Zone humide :

- Traiteurs.
- Réacteur.
- Compresseurs.

c. Zone sèche :

- Extrudeuse.
- Soufflantes.
- Silos de stockage produits finis (poudre et granulé).
- Ensachage.

d. Zone bâtiment:

- Bloc ADM et finance.
- Cantine et vestiaires.
- Bloc sécurité infirmerie.
- Magasin pièces de rechange, ateliers et bloc technique.
- Sous stations haute et basse tension.
- Salle de contrôle process et laboratoire.

IV.2.4.2. Organisation de CP2K

Un organigramme résumant l'organisation du CP2K est présenté ci-dessous :

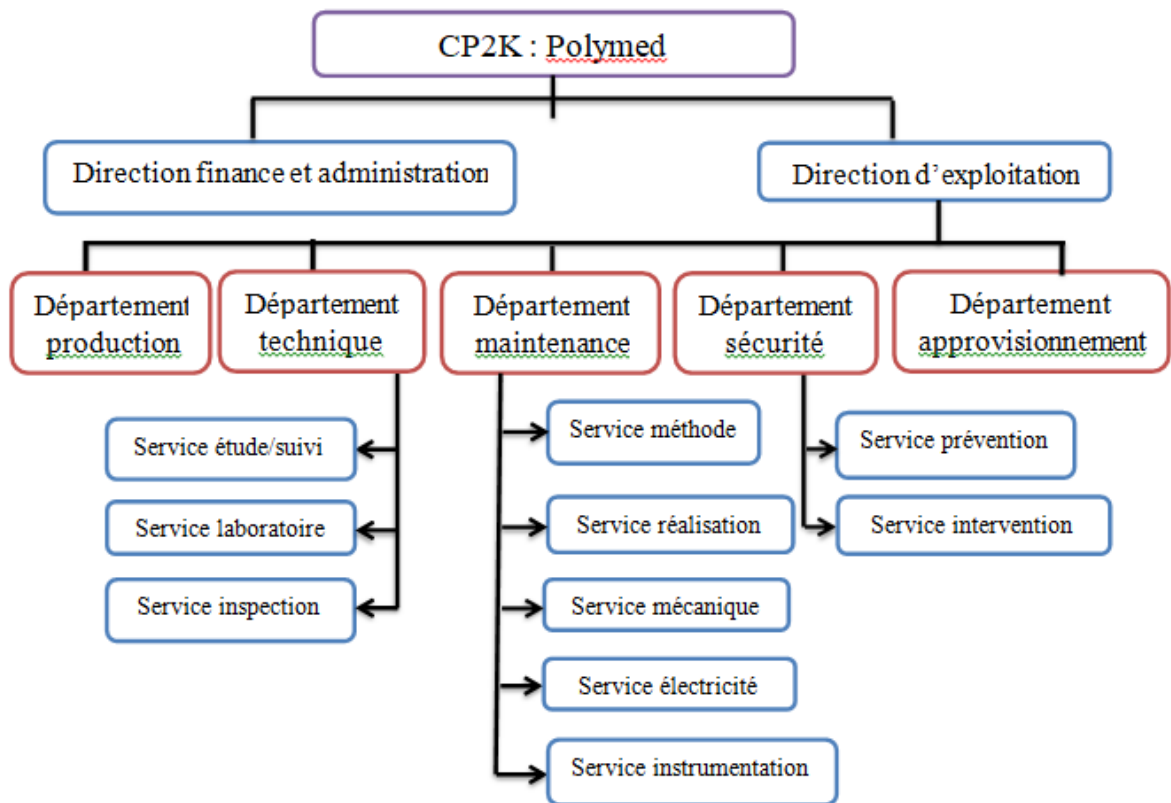


Figure IV. 4 : Organisation du complexe CP2K

Le complexe est constitué de deux directions :

- Direction finance et administration
- Direction d'exploitation qui se divise en 5 départements

IV.2.4.2.1. Département Production

Il comporte les trois zones du complexe citées précédemment (zone off site, zone humide et zone sèche), qui sont regroupées dans deux types d'installations :

a. Installations principales de l'usine

- Unité de préparation et de traitement des matières premières.
- Réacteur où se déroulent la polymérisation et la récupération du PEHD en poudre.
- Extrudeuse qui transforme la poudre en granulés.
- Stockage intermédiaire (Capacité 3500 Tonnes).
- Unité de conditionnement.

b. Installations auxiliaires

- Production de vapeur, électricité, air etc... ;

- Traitement des effluents ;
- Stockage matières premières, utilités et additifs (Eau, Hydrogène, Hexène, Isobutane) ;
- Magasin de stockage de produit fini d'une superficie de 18 000 m² soit une
- Capacité de 12 000 tonnes.

IV.2.4.2.2. Département Technique

C'est un département très important, qui travaille en parallèle avec les autres départements, il est constitué de trois services :

- Service étude/suivi : dont le travail est concentré sur les études des problèmes pouvant être rencontrés dans les différents départements, et d'apporter des modifications nécessaires. L'étude des nouveaux projets se fait aussi au niveau de ce service.
- Service inspection : dont le rôle est de valider les équipements et des installations par des systèmes programmés.
- Service laboratoire : dont la tâche est d'analyser en continu la matière première, le catalyseur et le produit fini.

Les différents tests et analyses réalisés au laboratoire sont:

- L'analyse de la pureté de la matière première;
- L'activation du catalyseur à l'échelle laboratoire ;
- La production des granulés et des films par une extrudeuse soufflante à l'échelle laboratoire et des plaques par une presse.
- Les tests mécaniques et physiques tels que : le stress cracking (la résistance à la fissuration), la résistance à la torsion, la résistance à la rupture, la résistance des films au déchirement, l'opacité, le point de ramollissement, le temps nécessaire pour la dégradation (durée de vie), la densité, l'indice de fluidité (MFI).

IV.2.4.2.3. Département Maintenance

Ce département assure l'entretien et la maintenance des équipements, il est constitué de cinq services :

- Service Méthodes : divisé en deux sections, section de planification et section de préparation
- Service Réalisation
- Service Mécanique
- Service Electricité
- Service Instrumentation

Le travail de ce département est divisé en deux parties, un travail périodique programmé pour chaque équipement, et un travail fait suite aux demandes formulées par le département de production en cas de pannes.

Dans ce deuxième cas, le travail est d'abord planifié, puis préparé et enfin envoyé au service concerné qui dépend toujours du département de maintenance.

IV.2.4.2.4. Département Sécurité

Le complexe CP2K comme toutes les usines comporte un département HSE (Hygiène, Sécurité et Environnement) qui, à son tour, contient deux services :

- Service prévention
- Service intervention

IV.2.5. Grades du PEHD produits au niveau de CP2K

Leur densité, qui est rapportés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 1: Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations

Grade	Indice de fluidité (poudre/granulé)	La densité	L'utilisation
TR 402	0,11-0,19/0,08-0,14	0,9430-0,9460	PIPE : (Tube Eau).
5502	0,55-0,70 /0,27-0,43	0,9530-0,9580	Soufflage : des bouteilles de petite et grande taille
TR 140	0,33-0,48/0,20-0,36	0,9430-0,9480	FILM : Usage Général toute sacherie
TR 144	0,25-0,38/0,14-0,24	0,9420-0,9470	FILM : Usage Général toute sacherie
6080	7,0-10,0/6,80-9,20	0,9590-0,9650	Injection : Palette, caisse, bidon, bouchon, casier, articles de ménage
6030	2,0-3,80/1,80-3,20	0,9590-0,9650	Injection : Palette, caisse, bidon, bouchon, casier, articles de ménage
6040	3,0-5,80/2,80-5,20	0,9590-0,9650	Injection : Palette, caisse, bidon, bouchon, casier, articles de ménage
6006L	0,80-1,15/0,47-0,73	0,9570 min	Soufflage : des bouteilles de petite et grande taille

IV.2.6. Conclusion

Certains grades sont produits plus que d'autres, et cela sont dus au fait que CP2K est tenu de suivre la tendance du marché en essayant de répondre à la demande formulée par ses clients.

CHAPITRE V :

DESCREPTION DU PROCEDE DE

FABRICATION DU PEHD

V.1. Introduction

L'usine de POLYMED de Skikda comporte deux procédés de production dans une même installation :

- Procédé Phillips
- Procédé Ziegler

Mais depuis son premier démarrage, elle n'utilise que le procédé Phillips, car le catalyseur utilisé dans le procédé Ziegler (un catalyseur à base de tétrachlorure de titane) est cher comparé à celui utilisé dans le procédé Phillips.

V.2. Description du Procédé Phillips

Le procédé Phillips, connu sous le nom de PF process ou procédé de particules, qui a été conçu pour l'usine de POLYMED, exige une grande pureté des matières premières et ne tolère que des quantités infimes de poisons pouvant empêcher le bon déroulement du réacteur ou altérer la qualité du produit obtenu.

- ***Les charges utilisées :***

- L'éthylène en phase gazeuse, qui est la charge principale ;
- L'isobutane en phase liquide, c'est le milieu réactionnel ;
- L'hexène en phase liquide et Hydrogène en phase gazeuse avec de faibles quantités.

- ***Le catalyseur :*** l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) supporté sur silice.

- ***Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation :*** les deux conditions essentielles dans le réacteur sont :

La température : varie de 93 à 110°C, selon le grade à produire.

La pression : de 42 à 44 bars, selon la fermeture ou l'ouverture des vannes de décharge.

Il est nécessaire de soumettre les matières premières à un processus de conditionnement et de purification, afin d'obtenir le degré de pureté exigé par la réaction de polymérisation qui consiste essentiellement à produire le polyéthylène :

La figure suivante présente le schéma technologique de procédé de production de PEHD :

1. Section de traitement de l'éthylène

2. Réacteur de traitement de l'hydrogène
3. Section de traitement de l'hexène
4. Section de traitement de l'isobutane frais
5. Section de l'activation et l'injection du catalyseur
6. Section de réaction (réacteur tubulaire)
7. Chambre de flash (séparation poudre-isobutane)
8. Colonne de purge
9. Section de purification de l'isobutane recyclé
10. Section de déshexanisation et récupération de l'isobutane recyclé
11. Stockage de l'isobutane recyclé
12. Chambre de flash alternative

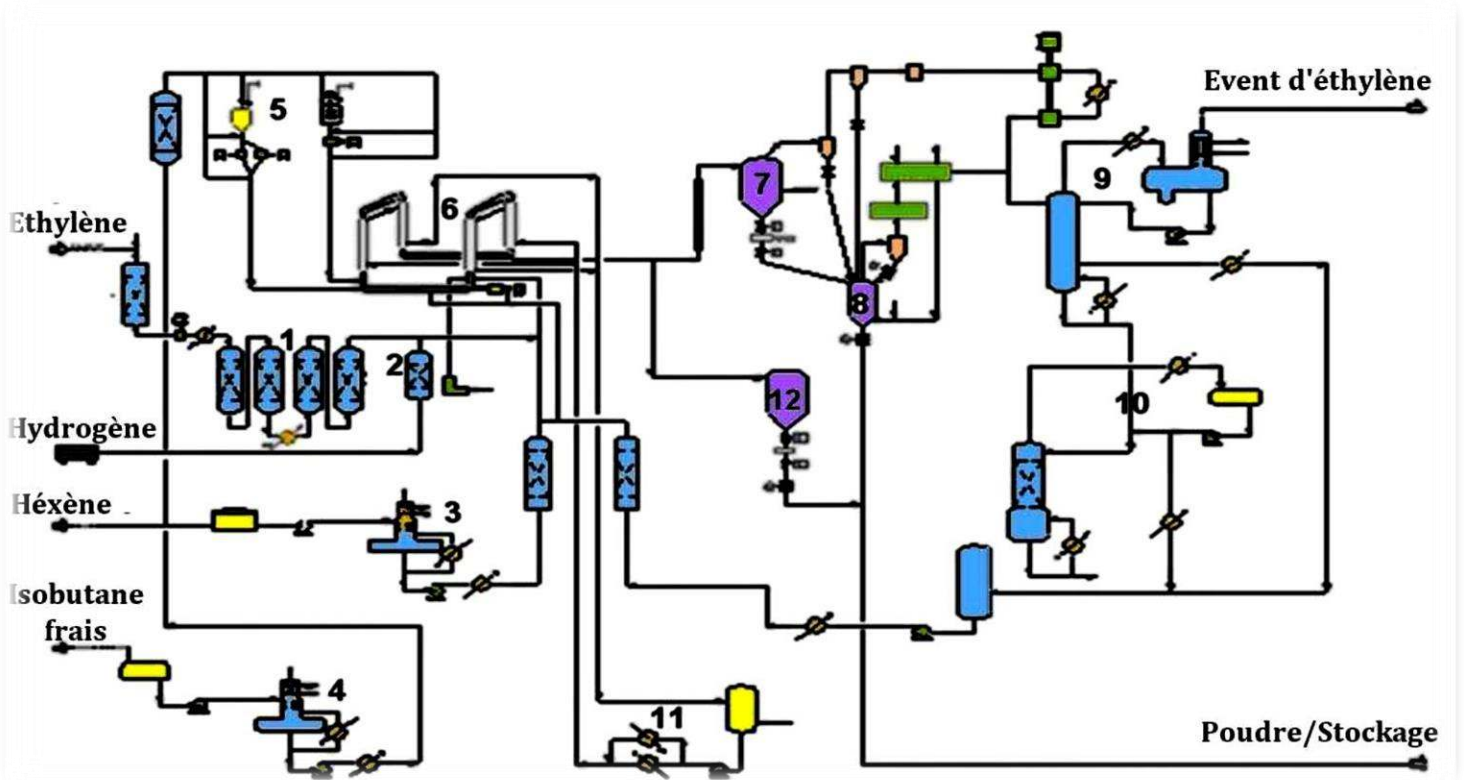


Figure V. 1 : Schéma du procédé Phillips pour la production de PEHD

V.3. Préparation et traitement des matières premières

V.3.1. ETHYLENE

L'éthylène est le principal réactif du procédé, il est reçu dans l'usine, moyennant une tuyauterie provenant du complexe CP1K adjacent à celle-ci, à 16,9 bars et à température ambiante. L'éthylène est considéré de grande pureté s'il a une basse teneur en oxygène,

monoxyde de carbone, soufre, peroxydes ou carbonyles et eau. L'éthylène qui provenait de CP1K contenait des teneurs en CO, CO₂, humidité, O₂, acétylène, méthanol supérieures au seuil toléré, ce qui constituait des poisons pour le catalyseur.

Il devait être traité pour éliminer certains composés, avant d'être utilisé dans le processus de production. Les impuretés présentes dans l'éthylène sont faciles à éliminer. [6]

Tableau V. 1 : Composition de l'éthylène après traitement

Le constituant	% après traitement
Ethylène C₂H₄	99,9 % mol. min.
Acétylène C₂H₂	2,0 ppm en poids, max.
Oxygène O₂	< 0,5 ppm en poids, max.
CO	< 1,0 ppm en poids, max.
CO₂	< 0,5 ppm en poids, max.
H₂O	< 1,0 ppm en poids, max.
H₂	< 1,0 ppm en poids, max.
Méthanol CH₃OH	< 1,0 ppm en poids, max.

a. Élimination de l'acétylène

Le réacteur d'élimination de l'acétylène **950-101**, a un diamètre de 1524 mm et une hauteur de 3340mm. Il contient 2453 kg de catalyseur BASF RO-20/13, pour l'élimination de l'acétylène par addition de l'hydrogène. Le catalyseur est situé sur deux lits superposés, chacun d'une épaisseur de 150mm. Ils sont composés de sphères inertes.

Le réacteur fonctionne aux conditions d'opération normales suivantes :

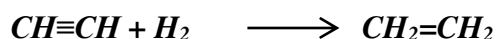
- Débit d'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 15,8 kg/cm²
- Température : 20 à 40°C
- Débit de l'hydrogène: 0 à 37,5 g/h
- Les conditions de régénération sont :
- Pression : 3,8 kg/cm²

- Température : 425 °C

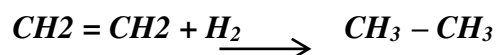
La teneur en acétylène dans le courant d'éthylène ainsi que le débit d'éthylène déterminent le débit d'hydrogène à ajouter au réacteur à travers un contrôleur de débit.

L'hydrogène passe à travers le filtre **350-133**, où sont éliminées les particules solides, puis il se mélange avec l'éthylène et ils passent au convertisseur de l'acétylène. Celui-ci est conçu pour un débit d'hydrogène maximum de 25 kg/h, aux conditions de service. [6]

L'élimination de l'acétylène se fait selon la réaction suivante :



En présence d'un excès d'hydrogène et d'une température très élevée, on aura la réaction secondaire suivante :



b. Élimination de l'oxygène

De la sortie du compresseur d'éthylène **160-101**, le courant arrive au réacteur d'élimination de l'oxygène **950-103**, à travers le réchauffeur d'éthylène fonctionnant à la vapeur d'eau **410-101**, pour maintenir la température dans le courant d'éthylène d'alimentation aux réacteurs à 124°C;

Le réacteur d'élimination de l'oxygène à un diamètre de 1525 mm et une hauteur de 7170mm. Il contient 12350 kg de catalyseur BASF R3-15 réparti sur deux lits superposés, chacun d'une épaisseur de 150 mm d'épaisseur. [6]

Tableau V. 2 : Les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur R3-15

Cu ₂ O	Env. 40% en poids
ZnO	Env. 40% en poids
Al ₂ O ₃	Env. 20% en poids

Réactions mises en jeu :

Opération normale: $\frac{1}{2} O_2 + Cu_2^{(I)} O \rightarrow 2 Cu^{(II)} O$

Régénération : $2CuO + H_2 \rightarrow Cu_2^{(I)} O$

Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 57,2 kg/cm²_g
- Température : 124°C

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²_g
- Température : 210 °C

En opération normale, le flux d'éthylène à travers le réacteur est dans le sens descendant. Un seul réacteur se trouvera en service. Le second sera en régénération.

c. **Élimination du monoxyde de carbone**

Le courant d'éthylène continue son parcours en passant par les réacteurs d'élimination du monoxyde de carbone **950-104 A/B** qui ont un diamètre de 1525 mm et une hauteur de 7170mm. Les réacteurs contiennent 12350 kg de catalyseur BASF R3-15 réparti sur deux lits superposés. [6]

Le monoxyde de carbone est éliminé dans le réacteur selon la réaction suivante :

Opération normal: $CO + 2Cu^{(II)}O \rightarrow \cancel{CO_2} + Cu_2^{(I)}O$

Régénération: $Cu_2^{(I)}O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2Cu^{(II)}O$

Le catalyseur utilisé est à base de : $Cu^{(II)}O$

Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 57,2 kg/cm²_g
- Température : 124°C

Les conditions de régénération sont :

Tableau V. 3 : Composition de catalyseur

Al ₂ O ₃	95% en poids
SiO ₂	0,02% en poids
FeO ₃	0,02% en poids
Na ₂ O	0,3% en poids

En opération normale, le courant d'éthylène provenant du fond du réacteur d'élimination de CO, **950-104 A/B**, entre dans le refroidisseur d'éthylène à l'entrée du sécheur, **410-103** (PB-B-1005), où il est refroidi jusqu'à une température de 38°C. De celui-ci, il passe au Séparateur du refroidisseur d'éthylène au sécheur **950-105**, d'où il s'alimente au Réacteur d'élimination de dioxyde de carbone, **950-106 A/B**. Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 56,2 kg/cm²
- Température : 38°C

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²
- Température : 290 °C

e. Élimination de l'eau et du méthanol

L'éthylène est séché dans les sécheurs **950-107 A/B**, dont les dimensions sont de 1830 mm de diamètre et 7010 mm de hauteur.

Le flux de l'éthylène traversant le lit est dans le sens ascendant. L'eau et le méthanol éliminés du courant d'éthylène sont retenus dans un lit à tamis moléculaire, ZEOCHEM 13X, composé de 8975 kg de sphères d'un diamètre de 2 à 3 mm environ. Le tamis est réparti sur deux lits superposés, chacun d'eux est d'une épaisseur de 150 mm, composés de sphères inertes DENSTONE 57, dont le diamètre est de 6,4 mm pour le lit inférieur et 3,2 mm pour le lit supérieur.

Ce type de tamis a une certaine capacité de retenir le dioxyde de carbone, mais pas avec la même efficacité que le lit d'alumine disposé à cet effet dans le réacteur précédent. [6]

Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 56,2 kg/cm²
- Température : 38°C

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²
- Température : 290 °C

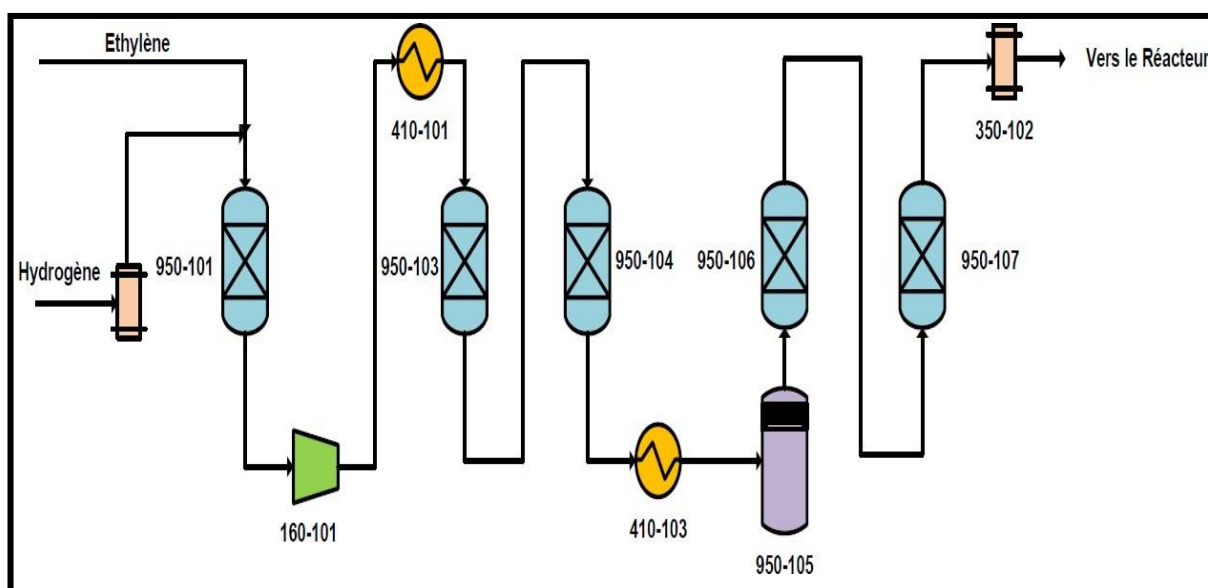


Figure V. 2 : Traitement de l'Ethylène dans la série des traiteurs

V.3.2. HEXENE

L'hexène est le composé ajouté au réacteur pour produire des copolymères. L'hexène en petites quantités altère la structure moléculaire du polymère et change donc les propriétés physiques de ce dernier. L'hexène, qui provient de l'étranger, a une composition différente de celle requise pour la réaction. La composition de l'hexène après traitement est présentée dans le tableau suivant :

Tableau V. 4 : Composition de l'hexène après traitement

Le constituant	après traitement %
Hexène C₆H₁₂	96,0 % en poids, min.
n-Hexane C₆H₁₄	1,5% en poids, max.
Vinylidenes	1,75% en poids, max.
H₂O	< 1,0 ppm en poids, max.
O₂	< 1,0 ppm en poids, max.
N₂	< 1,0 ppm en poids, max.
Soufre total	< 1,0 ppm en poids, max.

La densité du produit est contrôlée par l'addition de l'hexène. Les autres propriétés qui en sont affectées sont la flexibilité, la cristallisation et la résistance à la rupture. C'est dans l'hexène aussi que se trouve l'antistatique (produit qui empêche l'encrassement des parois) au sein du pot d'addition de l'antistatique **950-151**. [6]

L'hexène est soumis à un processus d'élimination de l'eau et du gaz absorbés dans le courant. Pour cela, il est traité dans la colonne de dégazage **950-111**. Celle-ci est composée de deux lits de 0,50 m³ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable, pour l'élimination de l'eau et d'autres composés légers présents dans le courant d'hexène.

La colonne dispose en tête d'un plateau de cheminée, avec extraction latérale pour recueillir, dans lepot l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête. L'alimentation de la colonne entre au- dessus du plateau de cheminée et tombe avec le reflux provenant du condenseur de tête, audistributeur de liquide. L'hexène dégazé tombe dans le réservoir situé au fond de la colonne. A la sortie de la colonne, l'hexène est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau **950-114**, qui fonctionne par l'adsorption de celle-ci dans les tamis moléculaires. [6]

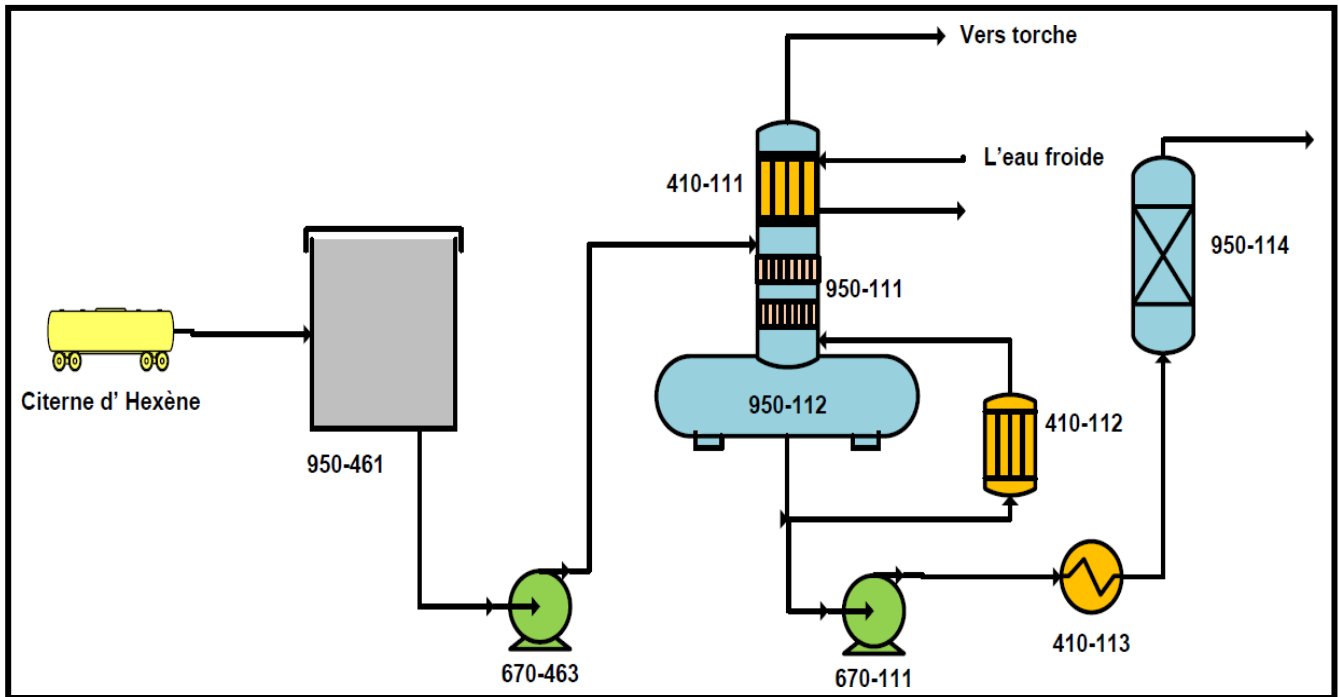


Figure V. 3 : Traitement de l'Hexène

V.3.3. ISOBUTANE

Il existe deux types d'isobutane : l'isobutane frais et l'isobutane de recyclage

a. L'isobutane frais : est utilisé dans les systèmes d'addition des catalyseurs (PF et XPF), dans le système d'addition des co-catalyseurs, dans le dépôt de chargement de scavenger et dans la pompe du réacteur, comme produit de nettoyage et lavage afin d'éviter d'éventuels bouchons de polymères pouvant obstruer les orifices et les lignes de petits diamètres. Il est aussi utilisé pour apporter l'appoint nécessaire au bon fonctionnement de la réaction. [6]

Tableau V. 5 : Composition de l'isobutane après traitement

Le constituant	après traitement %
Isobutane C₄H₁₆	95 % mol. min.
n- Butane C₄H₁₆	2,5 % mol. max.
Propane C₃H₈	2,5 % mol. max.
Oléfines	< 100 ppm en poids, max.
Acétylène	< 2,0 ppm en poids, max.
O₂	< 1,0 ppm en poids, max.
CO	< 1,0 ppm en poids, max.
CO₂	< 1,0 ppm en poids, max.
H₂O	< 1,0 ppm en poids, max.
H₂	< 2,0 ppm en poids, max.

L'isobutane frais est soumis à un processus d'élimination de l'eau et du gaz absorbés dans la colonne de dégazage **950-122**, d'un diamètre de 406,4 mm et d'une hauteur de 8745mm, à une pression de design de 10,7 kg/cm²g et une température de design de 90°C. Elle est composée de deux lits de 0,40m³ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable d'un diamètre de 25mm, pour l'élimination de l'eau et d'autres matières légères du courant d'isobutane. La colonne dispose en tête d'une cheminée et d'un plateau de soutirage pour recueillir l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête **410-121**.

A la sortie de la colonne, l'isobutane est séché dans le traicteur d'élimination de l'eau **950-114**, qui fonctionne par adsorption à l'aide de tamis moléculaire. [6]

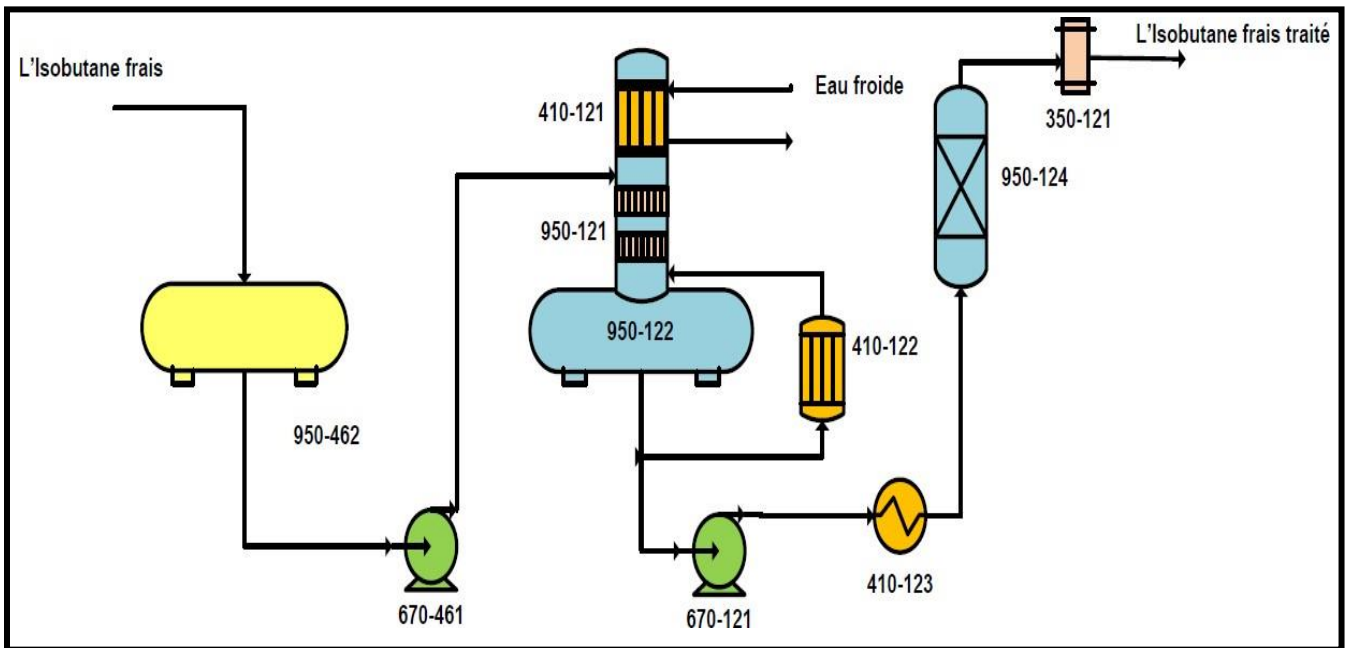


Figure V. 4 : Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane

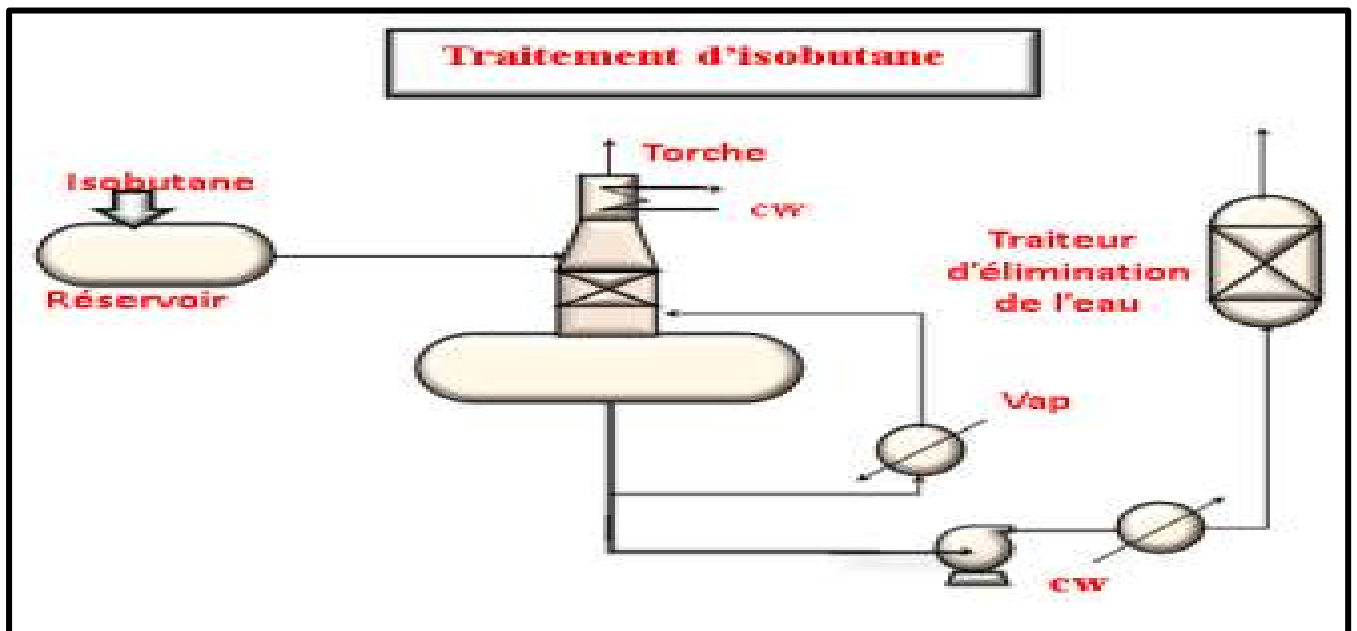
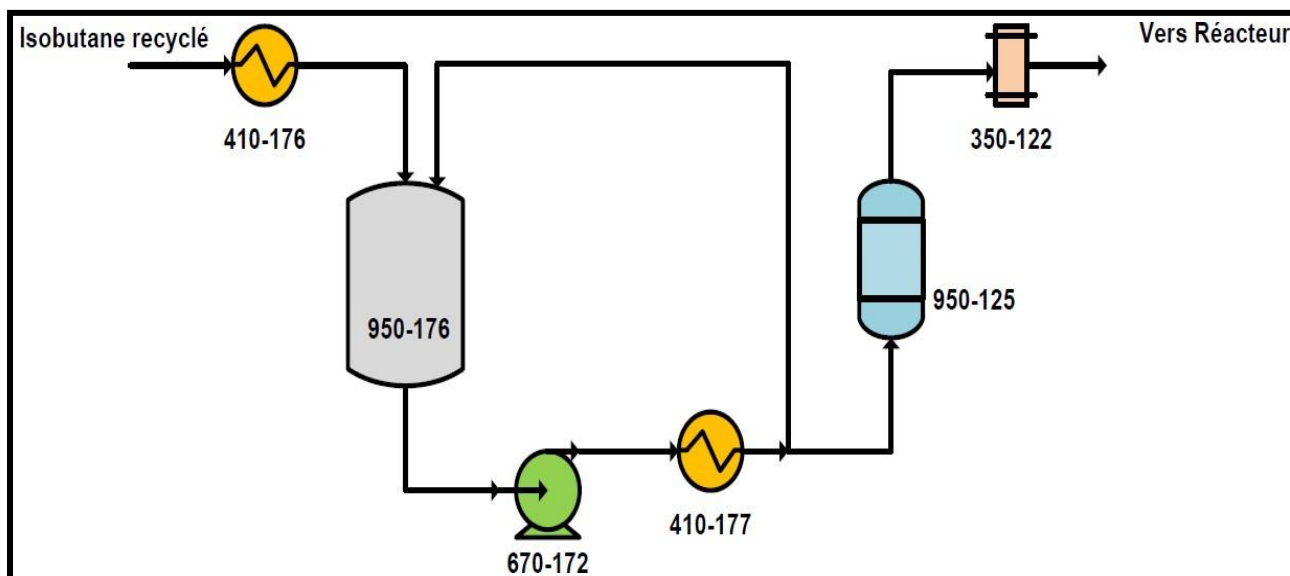


Figure V. 5 : Schéma du traitement d'isobutane frais

b. L'isobutane de recyclage : est l'essentiel de l'isobutane utilisé dans l'unité car il est récupéré dans presque sa totalité. Il est pompé du réservoir de stockage **950-176** vers les sècheurs d'isobutane de recyclage **950-125 A/B**. Il alimente les sècheurs à travers le refroidisseur, dans lequel la chaleur générée lors du pompage est éliminée. Après le refroidisseur, l'eau est éliminée du courant d'isobutane et reste retenue dans un lit de

tamis moléculaires. L'isobutane de recyclage, sec et purifié, est utilisé comme solvant (milieu réactionnel) dans le réacteur.

Les conditions de design pour les sècheurs 950-125 A/B sont respectivement une



pression de 69,3 kg/cm²g et une température de 63°C en opération normale, 9,75 kg/cm²g et 315°C pour la régénération.

Figure V. 6: Schéma représentant le système de traitement de l'isobutane recyclé

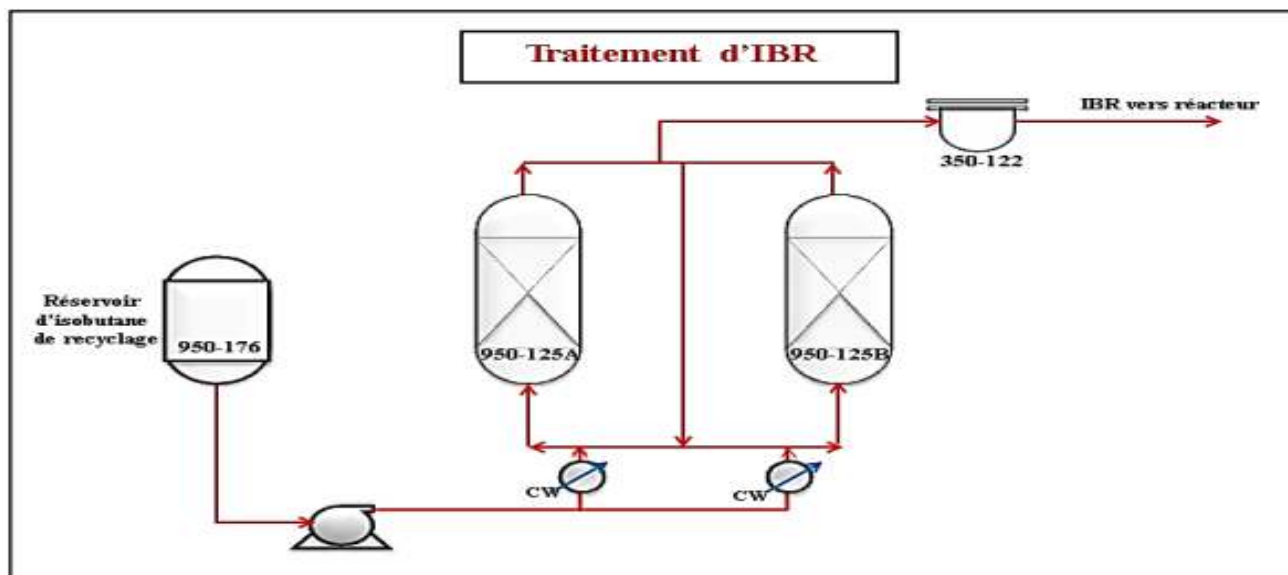


Figure V. 7: schéma du traitement d'IBR

V.3.4. HYDROGENE

L'hydrogène est ajouté au réacteur pour contrôler l'indice de fluidité du polymère.

Celui-ci est en fonction de la longueur de la chaîne de la molécule; il augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire de celle-ci diminue. Une haute concentration en hydrogène augmente

l'indice de fluidité du polymère. La composition de l'hydrogène après traitement est la suivante :

Tableau V. 6 : Composition de l'hydrogène après traitement

Le constituant % après traitement	après traitement %
Hydrogène H₂	99,9 % mol. min.
Méthane CH₄	< 20 ppm en poids, max.
CO	< 1,0 ppm en poids, max.
CO₂	< 1,0 ppm en poids, max.
H₂O - 51°C Point de rosée	< 1,0 ppm en poids, max.
O₂	< 1,0 ppm en poids, max.

L'hydrogène est séché dans le sécheur **950-132 A/B** d'une épaisseur de calorifugeage de 50mm. L'eau éliminée du courant d'hydrogène est retenue dans un lit de tamis moléculaire de sécheur ZEOCHEM 13X. Avant son entrée dans le réacteur, l'hydrogène passe par le filtre **350-131 A/B**. Le tamis est composé de deux lits superposés, chacun d'eux de 150 mm d'épaisseur, composés des sphères inertes. [6]

Les conditions de design de pression et de température sont de 61 kg/cm²g et 63°C respectivement en opération normale, 9,75 kg/cm²g et 315°C pendant la régénération. Le filtre **350-131 A/B** éliminent du courant d'hydrogène (3,8 m³/h) les particules dont le diamètre est supérieur à 5µm, moyennant une surface filtrante de 0,92 m², dans une seule cartouche de polypropylène. [6]

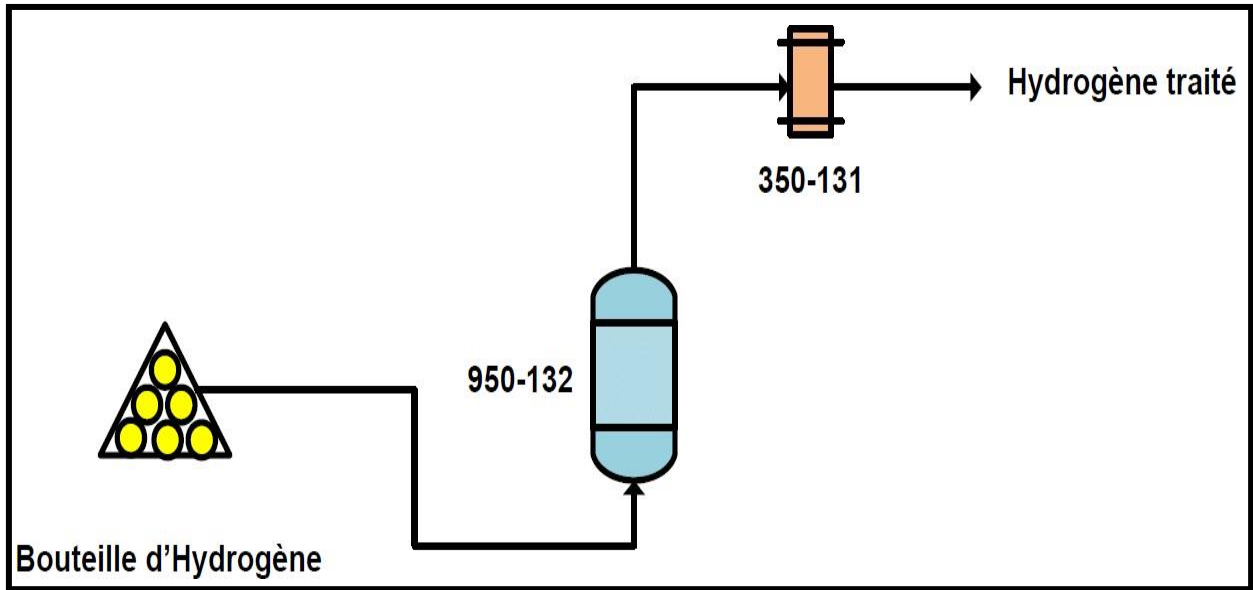


Figure V. 8 : Traitement de l'hydrogène

V.3.5. Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation

Le catalyseur de la réaction de polymérisation est le chrome de type PF (PHILLIPS).

Avant d'être incorporé au réacteur, il exige un processus préalable d'oxydation (activation), il doit être activé moyennant le chauffage par lots, dans un lit fluidisé avec de l'air chaud sec provenant de l'usine, à des températures qui atteignent 982°C.

L'objectif principal de l'activation du catalyseur PF est d'éliminer l'eau et les produits volatils par contact avec l'air sec et chaud dans le lit fluidisé. En plus de l'élimination de l'eau du catalyseur, le changement de l'état d'oxydation du chrome a lieu, de Cr(III) à Cr(VI) (changement de la valence de 3 à 6).

Dans le réacteur, en contact avec l'éthylène, la valence du chrome passe de Cr(VI) à Cr(II). Ce dernier polymérise l'éthylène en polyéthylène.

Pour effectuer cette opération, il faut que l'air d'activation se trouve dans des conditions déterminées. Il faut qu'il soit à une température de rosée de -82°C à la pression d'opération. Pour cela, l'air provenant du système d'air instrument de l'usine traverse l'unité de séchage de l'air.

En général, la productivité du catalyseur est en fonction du temps de résidence du polymère, de la concentration de l'éthylène et du polymère dans le réacteur, de la présence de poisons dans les différents courants d'alimentation, du type de catalyseur, de la température et

de la procédure d'activation du catalyseur, de la température du réacteur et du type de polymère devant être produit (homopolymère ou copolymère). [6]

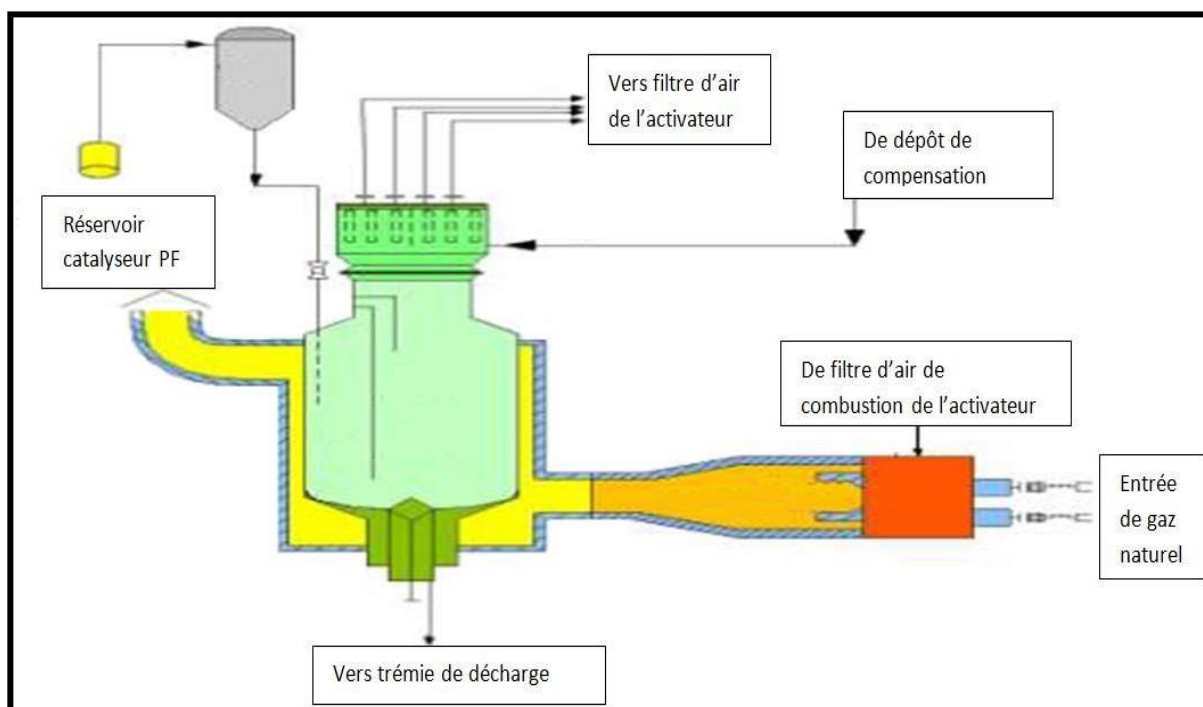


Figure V. 9 : Activateur du catalyseur

V.4. Description du procédé

Le réacteur et son alimentation:

Le réacteur **950-155** est une tuyauterie de diamètre interne de 560 mm en forme de boucle, composé de quatre tronçons verticaux, unis par des tronçons horizontaux. Les tronçons verticaux disposent de chemises calorifugées pour la réfrigération. Celles-ci, de 760 mm de diamètre extérieur, ont des conditions de design qui sont une pression de 15 kg/cm²g et une température de 142°C.

Le réacteur, d'une capacité de 78,3 m³ et d'une longueur de 304 m, construit en acier au carbone, possède des conditions de design de 56,3 kg/cm²g et 142°C pour la pression et la température respectivement. [6]

Pendant le fonctionnement, les conditions opératoires sont de 42,2 kg/cm² et de 85 à 110 °C.

Le réacteur dispose de six pattes de décantation, **950-160 A/B/C/D/E/F**, de tuyauteries longues de 2210mm et de diamètre extérieur de 27,3 mm, qui partent d'un des tronçons

horizontaux du réacteur **950-155**. La fonction de la patte de décantation est de concentrer le polymère solide contenu dans le mélange polyéthylène-isobutane par décantation, avant que le produit soit déchargé dans la chambre de flash **950-161**. [6]



Figure V. 10 : Le réacteur utilisé à CP2K

Après traitement des matières premières dans les différentes sections précédentes, elles sont envoyées vers le réacteur pour l'alimenter.

L'isobutane de recyclage, l'hydrogène, l'hexène-1 et l'éthylène arrivent au réacteur par une ligne principale d'alimentation de réacteur. L'hexène et l'isobutane de recyclage sont mélangés dans un mélangeur statique d'isobutane/hexène. L'hydrogène se mélange avec l'éthylène et s'additionne au courant d'isobutane de recyclage/hexène à la sortie du mélangeur [6]

L'alimentation du réacteur par les différents courants est ajustée en fonction de certaines variables.

Le liquide contenu dans le réacteur circule à 8,6 m/s approximativement, au moyen d'une pompe spéciale du réacteur (elle peut entraîner les 3 phases en même temps).

La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine au moyen du système de réfrigération du réacteur; celui-ci est conçu tant pour le chauffage que pour le refroidissement.

Le réfrigérant circule dans les chemises des quatre pattes verticales du réacteur.

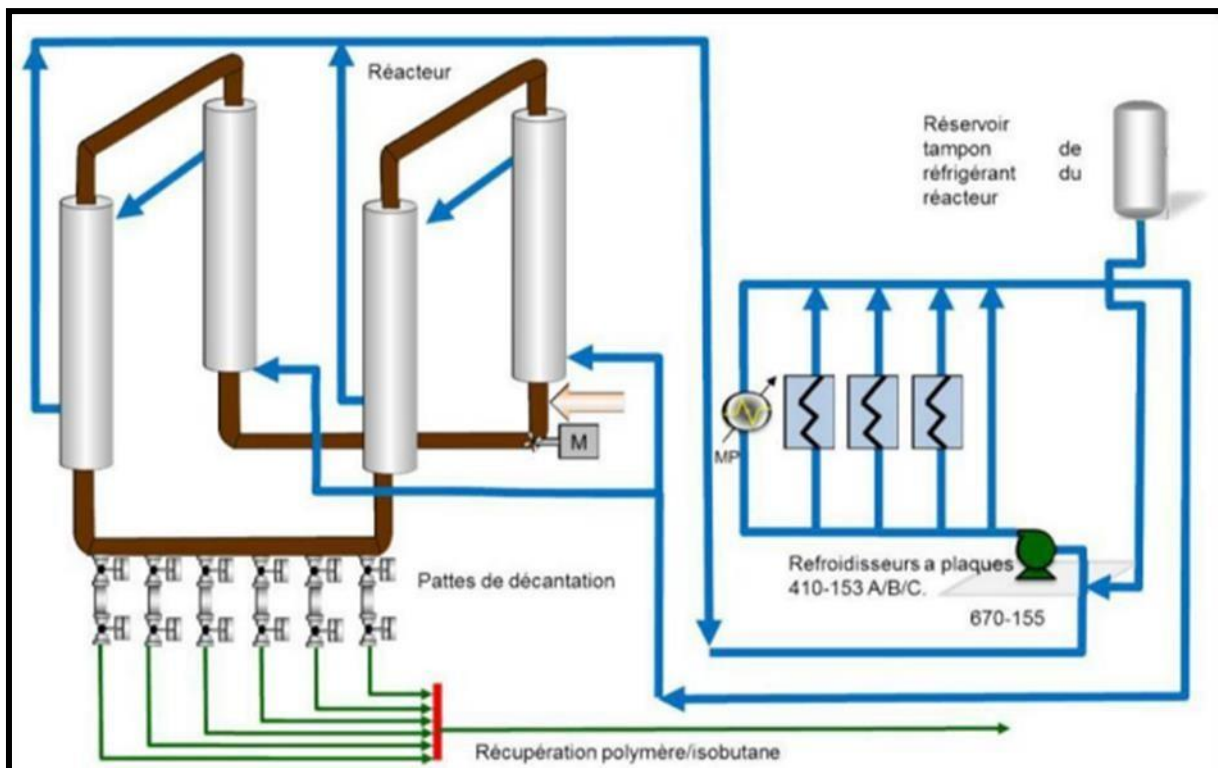
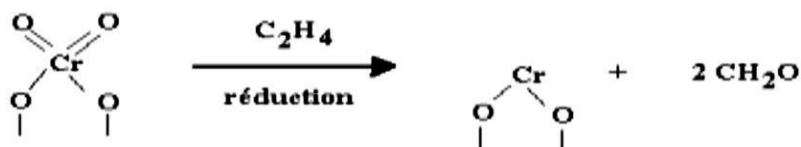


Figure V. 11 : Schéma montrant le réacteur du procédé

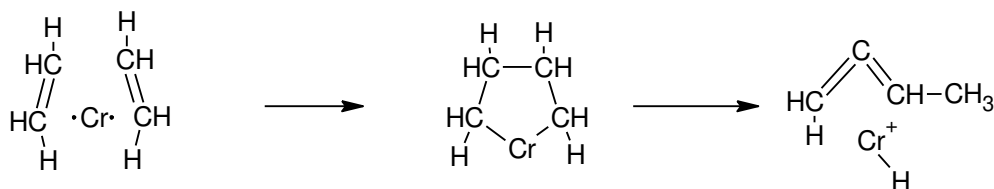
V.4.1. Mécanisme réactionnel

La polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur PF est radicalaire, cependant elle suit les trois étapes suivantes : Initiation, propagation et terminaison.

- Le catalyseur passe d'abord par son état de réduction selon la réaction :

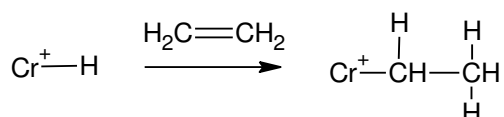


- Initiation:** dans cette étape, il y a formation de fragment libre sur la base de déplacement électrochimique au niveau de Cr avec changement de valence.

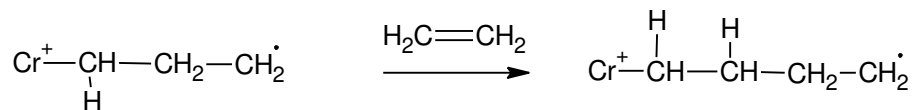


Création de liaison de coordination

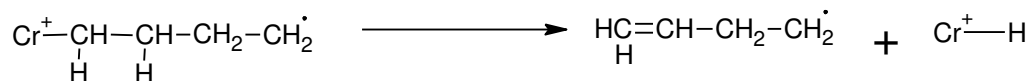
- Propagation:**



Où



- Terminaison**



Le temps de résidence du polymère est en fonction du débit de production du polymère et de la concentration des solides dans le réacteur. Les conditions d'opération sont choisies de manière à ce que 36 % en poids du mélange réactionnel dans le réacteur soit solide.

Le temps minimum de résidence pour les réacteurs industriels n'est pas clairement défini. Pour maintenir une productivité du catalyseur d'environ 3.000 kg de polymère par 1 kg de catalyseur de chrome, le temps minimum de résidence dans le réacteur serait de l'ordre de 1 heure.

Pendant une heure de résidence des réactifs dans le réacteur, il y a une production continue du polymère sous forme de poudre. La poudre circule avec les réactifs dans l'isobutane

V.4.2. Pattes de décantation de la poudre

Le fond du réacteur comporte 6 pattes de décantation, chacune possédant 2 vannes en série, une vanne de blocage en tête et une vanne de décharge au fond, qui s'ouvrent et se referment alternativement pour récupérer la poudre.

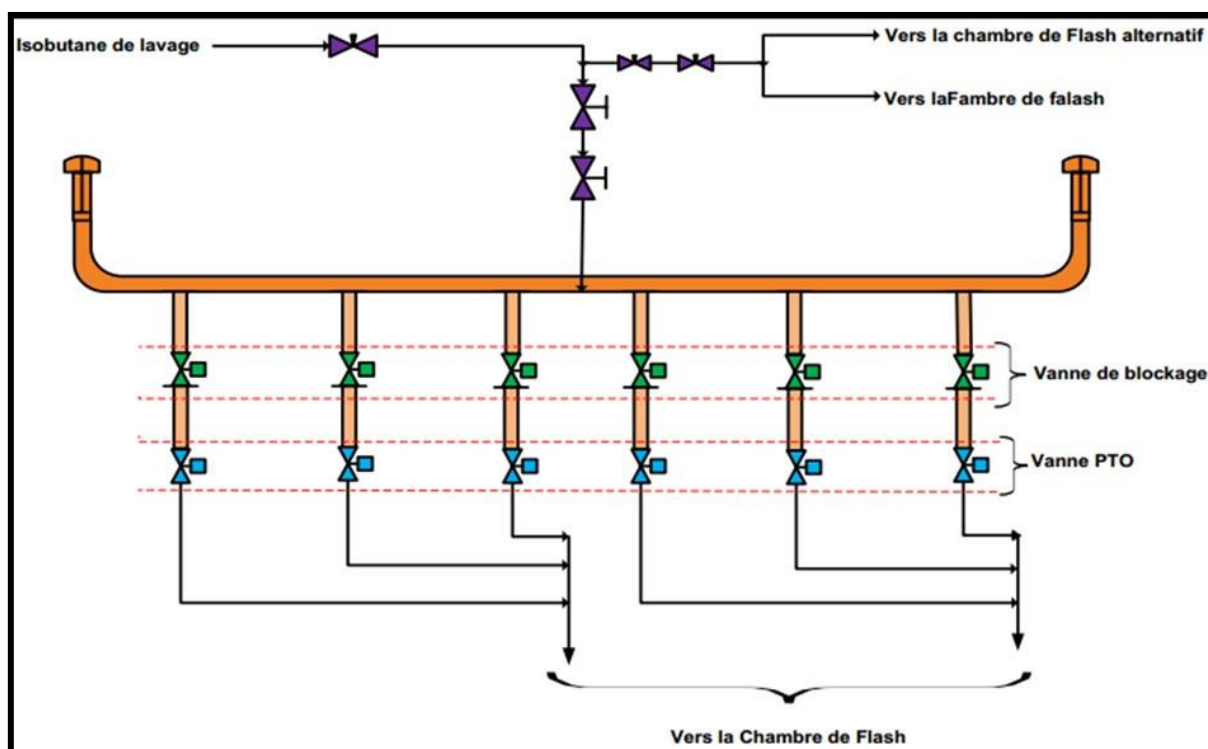


Figure V. 12 : Schéma montrant les pattes de décantation

La poudre déchargée du réacteur est conduite par les lignes de flash chauffées avec de l'eau vers la chambre de flash où elle se sépare de l'isobutane par détente et vaporisation de

l'isobutane. L'isobutane est récupéré en tête de la chambre de flash et le polymère est mené par le fond vers la colonne de purge.

Le mélange réduit sa pression de 42,2 kg/cm²g, pression normale d'opération dans le réacteur, à 0,37 kg/cm²g, (la pression normale d'opération dans la chambre de flash).

Moyennant des lignes de flash, le mélange est réchauffé par de l'eau chaude pour favoriser la vaporisation de l'isobutane, l'éthylène, l'hexène et l'hexane présents. [6]

V.4.3. Chemin du gaz de recyclage

Dans la chambre de flash, la chaleur nécessaire pour garantir la vaporisation complète des hydrocarbures, qui accompagnent le polymère, est apportée. Cet apport se réalise au moyen de la chaleur sensible propre au polymère ou par circulation de l'eau chaude dans les panneaux prévus à cet effet. Les vapeurs d'hydrocarbures sortent par la tête de la chambre de flash et se dirigent vers le système de purification et de récupération du gaz de recyclage. Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la chambre de flash à la colonne de purge.

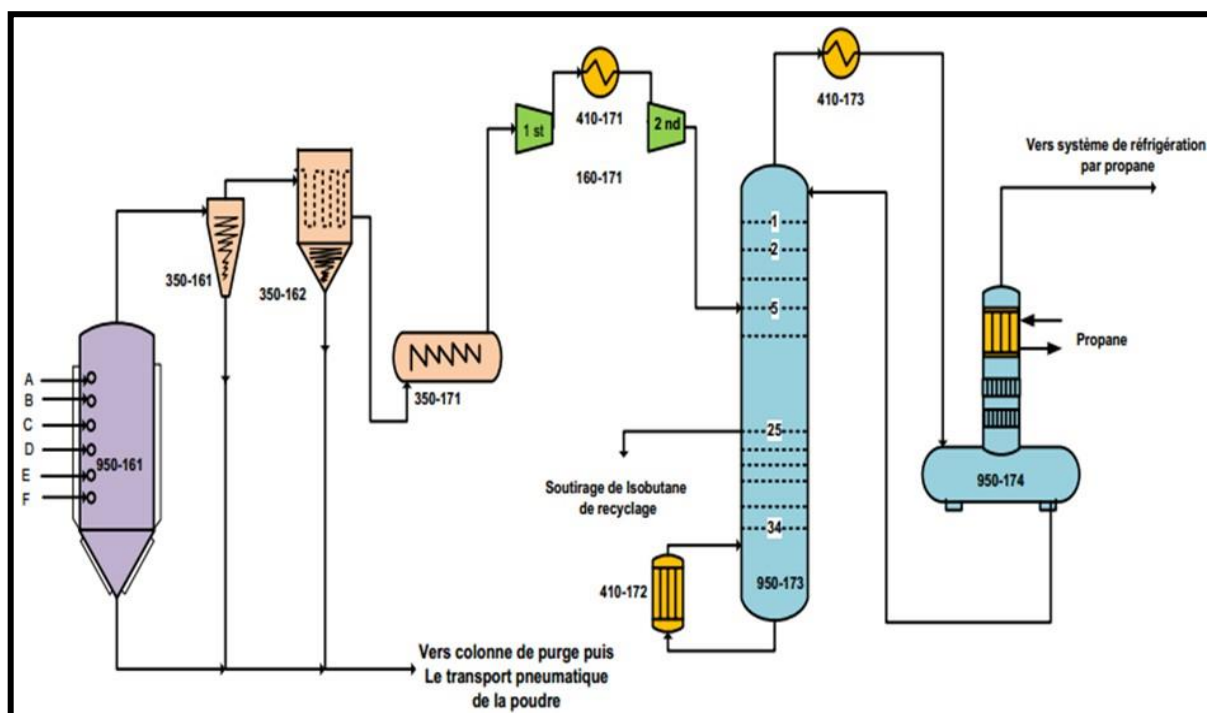


Figure V. 13 : Système de purification de gaz de recyclage

Les hydrocarbures présents dans les pores du polymère sont éliminés dans la colonne de purge. A la base de celle-ci, on injecte de l'azote pour séparer les traces d'hydrocarbures.

Le polymère sec se décharge par le fond de cette colonne vers les silos de poudre au moyen du transport pneumatique. La vapeur du gaz de purge, qui sort par la tête de la colonne, est envoyée au système de récupération de gaz de purge, à travers le filtre à manches de la colonne, pour séparer l'isobutane et l'azote présents dans le courant. [6]

Le gaz de flash provenant de la tête de la chambre de flash est soumis à un système de récupération de solides, purification et récupération de l'isobutane.

Une fois les solides récupérés, le gaz est envoyé à un système de purification du gaz à travers le compresseur de gaz de recyclage. Après la compression, le courant entre dans la colonne d'isobutane de recyclage pour séparer l'isobutane de composants tels que l'éthylène, l'hexène, et autres produits lourds qu'il comporte.

L'isobutane de recyclage venant de l'extraction latérale est récupéré et envoyé au réservoir de stockage d'isobutane de recyclage. Le courant de tête contenant l'isobutane riche en éthylène est envoyé à l'accumulateur à travers le condenseur de la colonne de recyclage.

Les non condensables sont alimentés à la colonne d'évent d'éthylène pour la séparation de l'isobutane. Le courant du fond est envoyé à la colonne de déshexanisation. On récupère 100% de l'isobutane et 95 % de l'hexène envoyé. La vapeur de tête de cette colonne est envoyée à l'accumulateur de la deshexaniseuse, à travers le condenseur de la deshexaniseuse. Le liquide du fond, le courant d'hexène et d'hexane sont envoyés à la torche.

L'isobutane de recyclage récupéré dans l'usine, est utilisé comme :

- Transporteur du polymère en suspension.
- Comme source alternative pour le flush à la décharge des trémies d'alimentation du catalyseur PF et décharge des pompes du catalyseur XPF.
 - Pour les différentes flushes du réacteur.
 - Comme garniture à la pompe du réacteur pour éviter le retour du polymère à l'aspiration, ce qui provoque le bouchage et la détérioration de cette pompe.

Le procédé de particule se base sur la réutilisation de l'isobutane avec une faible quantité d'impuretés.

L'idée de la réutilisation de l'isobutane recyclé une deuxième fois dans l'alimentation du réacteur, n'est pas prise au hasard car, pour des raisons de l'efficacité de ce procédé, et vue le

débit important de l'isobutane recyclé « solvant », une considération économique nous laisse à choisir de recycler l'isobutane, que de l'utiliser à son état frais. Eventuellement, un tel mauvais choix, nécessite des grandes capacités pour le stockage, et même dans certaines situations, l'usine procédera au rejet de cet hydrocarbure à la torche. Le procédé en question, utilise l'isobutane de recyclage comme solvant, ainsi pour contrôler la concentration de solides dans celui-ci. Avec son débit important, avant d'être alimenté au réacteur, l'isobutane passe à une série d'opérations afin d'être dépourvus des impuretés considérées comme poisons au catalyseur

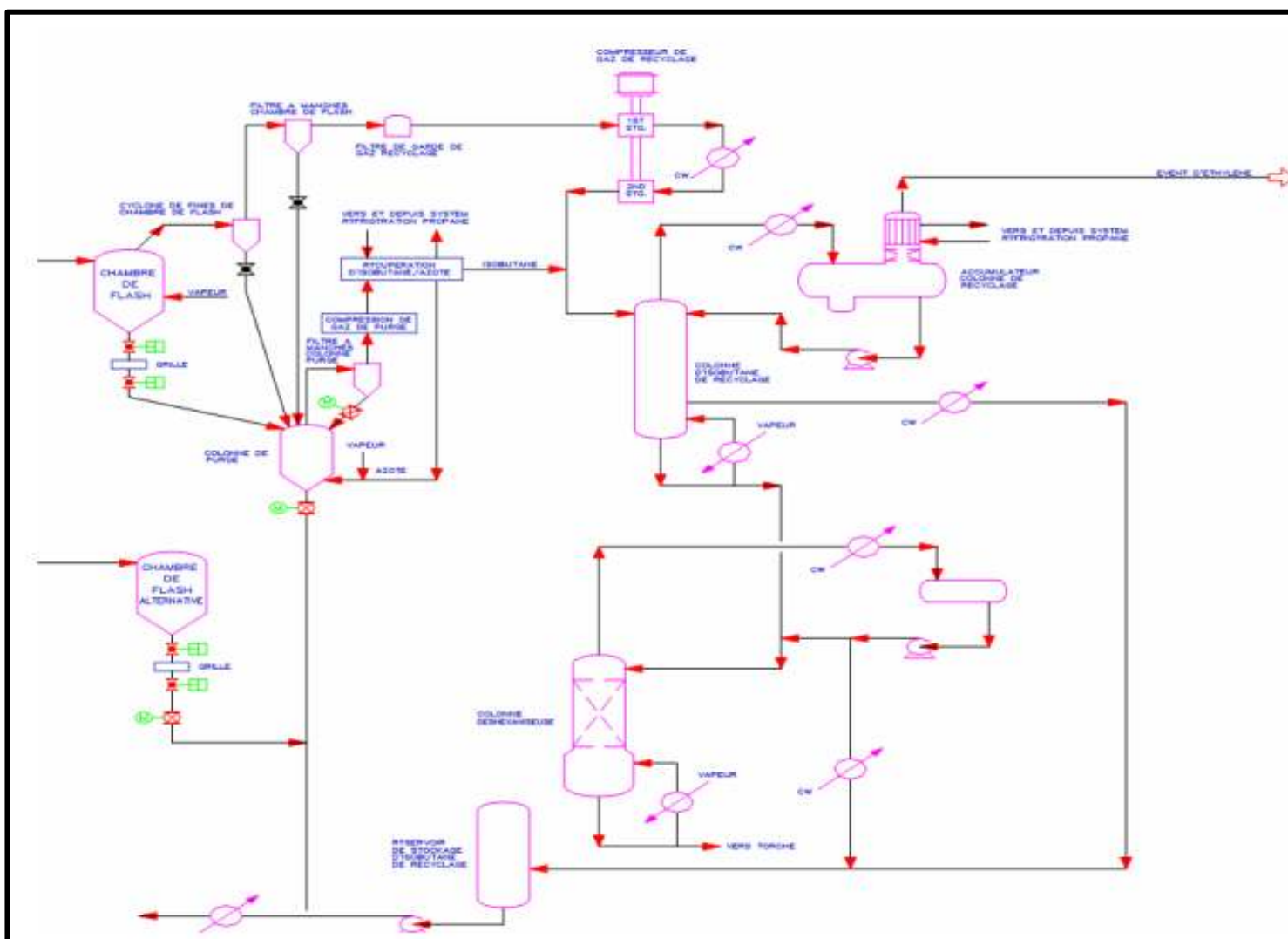


Figure V. 14 : Schéma de circuit de purification

V.4.3.1. Récupération du solide

a) Chambre de flash

Le mélange déchargé du réacteur est réduit sa pression de 42 kg/cm², pression normale d'opération dans le réacteur, à 0,37 kg/cm². Il est transporté du réacteur jusqu'à la chambre de

flash 950-161 (voir la figure) au moyen des lignes de flash, dans celles-ci, le mélange est réchauffé par de l'eau chaude et on favorise la vaporisation de l'isobutane, l'éthylène, l'hexène et l'hexane présents. Le gaz de flash provenant de la tête de la chambre de flash 950-161, ou de la chambre de flash alternative 950-164, est envoyé par la ligne tracée avec de la vapeur au cyclone de fines de la chambre de flash 350-161. Dans la chambre de flash et la colonne de purge de collette du polymère, un système de chauffage par de l'eau chaude à raves des chemises de celles-ci, est mis pour évaporer les hydrocarbures des pores du polymère, et éviter la condensation de l'isobutane.

b) Cyclone de fines de la chambre de flash:

Le cyclone de fines de la chambre de flash (voir la figure) est conçu pour un débit de 7500 m³ /h d'isobutane, avec des restes d'éthylène, d'hexène, d'hexane et de poudre de polymère. Construit en acier au carbone, de 1600 mm de diamètre, et d'une capacité de 2,3 m³ , Il est conçu pour retenir 100 % des particules supérieures à 50 μ . Avec des conditions d'opération de 0,39 kg/cm² et 76,7°C pour la pression et la température, il possède des conditions de design de 2,1 kg/cm² et 102°C. La perte de charge maximale admissible est de 0,02 kg/cm² , il est tracé par de la vapeur à très basse pression pour vaporiser le liquide ayant pu se condenser. Les fines retenues dans le cyclone sont déchargées par gravité dans la Colonne de purge 950-162.

c) Filtre à manches de la chambre de flash 350-162:

Le gaz provenant du cyclone arrive au filtre à manches de la chambre de flash (voir la figure), à travers une ligne tracée avec de la vapeur à très basse pression. Sur cette ligne d'alimentation au filtre, on a prévu la prise d'échantillon pour analyser la teneur en éthylène, hexène, hydrogène et éthane dans le gaz de flash. Ce filtre est conçu pour un courant de 7500 m³ /h composé d'isobutane, éthylène, hexène, hexane et poudre d'éthylène. Il est conçu pour retenir avec une efficacité de 100 % les particules supérieures à 5 μ . Avec des conditions d'opération de 0,28 kg/cm² et de 76,5°C, ses conditions de design sont de 2,1 kg/cm² et 120°C respectivement pour la pression et la température. La perte de charge maximum admissible dans le filtre est de 0,02 kg/cm² .

Le gaz, qui sort par la tête du filtre, se dirige au filtre de garde de gaz de recyclage 350-171 A/B pour empêcher tout entraînement de solides provoqué par la défaillance ou rupture d'une manche dans le filtre à manches.

d) Filtre de garde 350-171 :

A l'alimentation au filtre de garde de gaz de recyclage, pour empêcher tout entraînement de solides provoqué par la défaillance ou rupture d'une manche dans le filtre à manches. Il est

conçu pour un débit de gaz de 7939 m³ /h d'isobutane, éthylène, hexène, hexane et de poudre de polyéthylène. Il a une capacité de 1,7 m³ . Il est conçu pour retenir avec une efficacité de 100 % les particules supérieures à 2 μ. Avec des conditions d'opération de 0,17 kg/cm² et 76°C, ses conditions de design pour la pression et la température sont respectivement de 3,5 kg/cm² g et 102°C. Le gaz à la sortie du filtre de garde se dirige au système de compression de gaz de recyclage, où le gaz est comprimé de 0,17 kg/cm² jusqu'à la pression d'opération de la colonne d'isobutane de recyclage 950-173.

V.4.3.2. Compression de gaz de recyclage d'isobutane

Le gaz de recyclage provenant du filtre de garde de gaz de recyclage est aspiré par le compresseur de gaz de recyclage 160-171 A/B (voir la figure). Après la compression, le gaz se décharge dans la colonne d'isobutane de recyclage 950-173. Les compresseurs de gaz de recyclage 160-171 A/B sont des compresseurs, deux étages, d'une capacité de 18260 kg/h, actionnés par moteur électrique, et réfrigérés par de l'eau de réfrigération. Il a une pression et une température de design respectivement de 16,6 kg/cm² et 150°C. Le gaz de recyclage est alimenté à partir du séparateur d'aspiration du compresseur de gaz de recyclage 950-171 A/B, au 1er étage, dans des conditions de 0,117 kg/cm² et 76°C. Le fluide sort du premier étage du compresseur respectivement à 3 kg/cm² et 123°C. De là, il est envoyé au séparateur entre-étages du compresseur 950-172 à travers le refroidisseur entre-étages 410-171. Du dépôt entre-étages, le gaz s'alimente au deuxième étage. Le fluide aspiré dans des conditions d'opération de 2,76 kg/cm² et 48,9°C, est déchargé à 14,86 kg/cm² et 102°C dans la colonne d'isobutane de recyclage, 950-173.

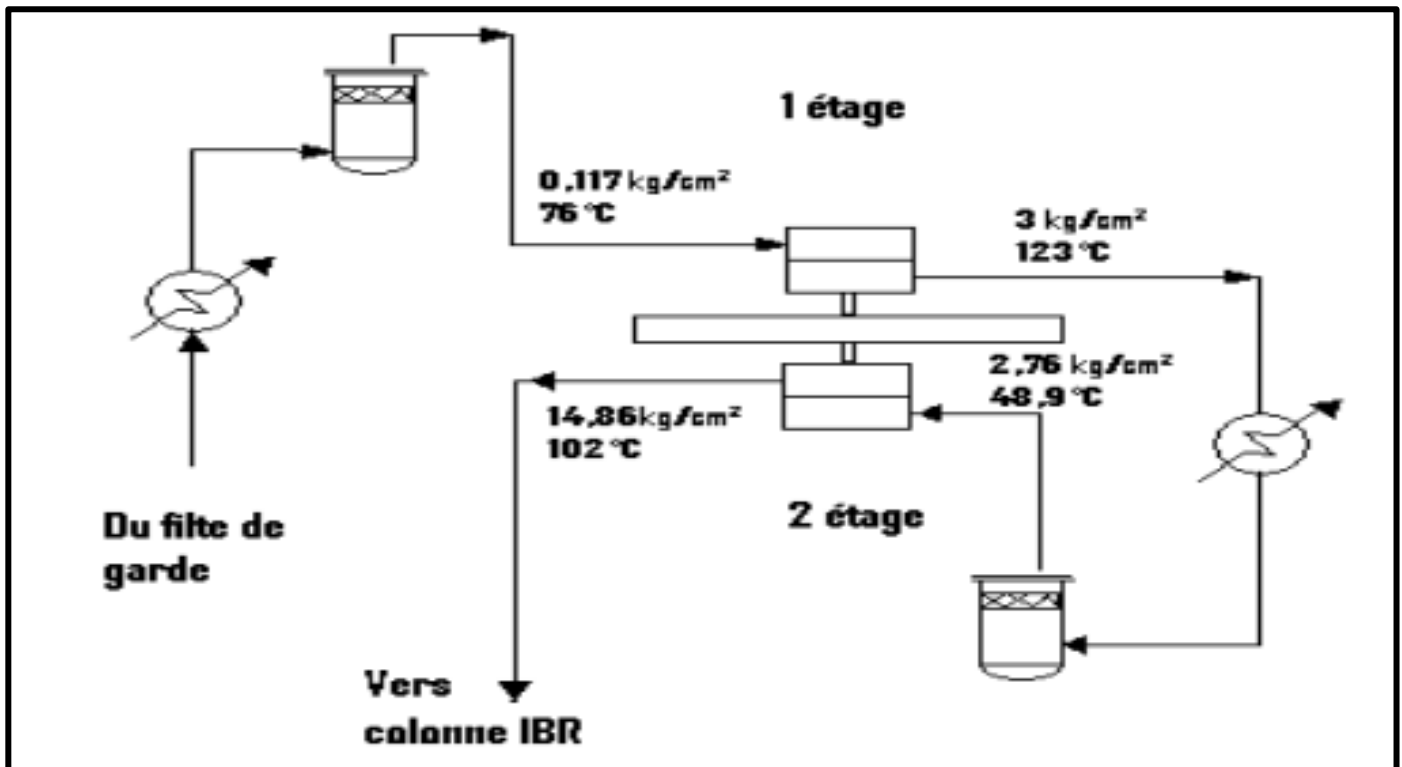


Figure V. 15: schéma de compression de gaz de recyclage d'isobutane

V.4.3.3. Système de colonne d'isobutane de recyclage 950-173

La colonne ci-dessous, avec 34 plateaux de soupapes, en acier au carbone, est conçue pour maintenir dans l'isobutane de recyclage une teneur inférieure à 5 ppm en éthylène, pour éliminer un peu d'hexène-1, des lourds et du n-hexane ainsi que pour dégazer l'isobutane en éliminant les gaz absorbés. La vapeur issue du compresseur 160-171 A/B, conjointement avec l'isobutane de la vidange des sécheurs sont alimentés au 5eme plateau. Cette colonne est calorifugée pour la conservation de chaleur, elle a 1370 mm de diamètre et 22650 mm de hauteur et une capacité de 33,5m³.

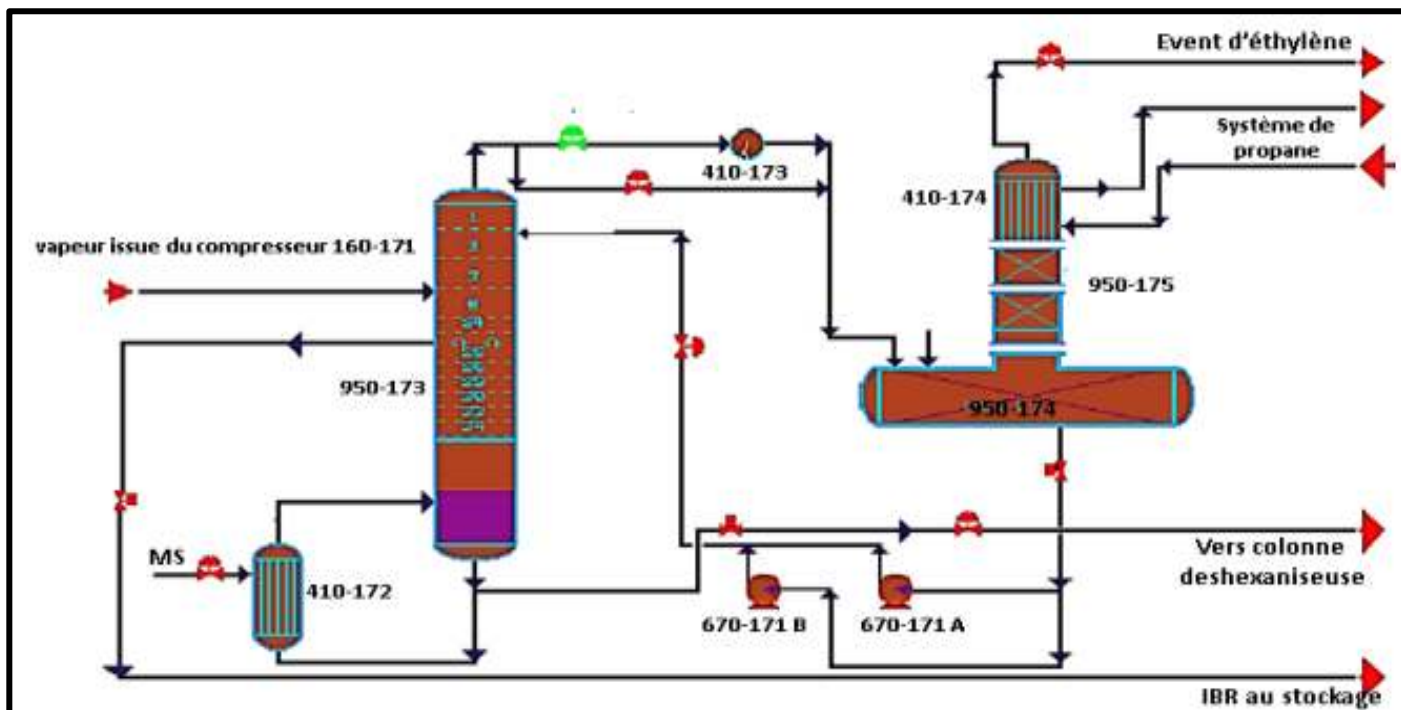


Figure V. 16 : schéma présentant le système de colonne d'isobutane de recyclage

Dans des conditions d'opération de :

- **13,4 kg/cm²** et **110°C** au fond.
- **13,2 kg/cm²** et **67°C** à la tête.

Ses conditions de **design** sont : **14,86 kg/cm²** et **102°C** respectivement pour la pression et la température.

- **L'extraction latérale :** L'isobutane de recyclage, extrait du 25^{ème} plateau, est envoyé vers le réservoir de stockage 950-176. Cet isobutane contient une concentration en éthylène inférieure à 5 ppm. On a prévu une prise d'échantillon pour analyser la teneur en éthylène et en hexène dans l'isobutane vers le stockage, moyennant le chromatographe de gaz.
- **Récupération de tête :** La vapeur de tête est envoyée à l'accumulateur de la colonne 950-174 à travers le condenseur de la colonne 410-173, situé en tête de celle-ci. A partir de celui-ci, le reflux est envoyé à la partie supérieure de la colonne à travers la pompe de 670-171 A/B.
- **Récupération de fond :** Le liquide de fond de la colonne d'isobutane de recyclage est envoyé, ou bien au rebouilleur de la colonne 410-172 ou bien comme alimentation à la colonne deshexaniseuse 950-181. Le chromatographe de gaz analyse la teneur en isobutane et hexène dans le courant de fond de la colonne, au moyen de la prise d'échantillons.

❖ **La colonne est équipée de :**

a) **Rebouilleur 410-172** : La vapeur du fond de la colonne est apportée par le rebouilleur de la colonne de recyclage 410-172, avec un échange de chaleur de 715936 kcal/h et une surface d'échange de 24,9 m², il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, avec de la vapeur à moyenne pression dans la calandre, de l'isobutane et de l'hexène provenant du fond de la colonne dans les tubes, il dispose de 260 tubes.

b) **Condenseur 410-173** : Les vapeurs de tête de la colonne 410-173 se condensent partiellement dans le condenseur de la colonne de recyclage située à la tête de celle-ci, avec une chaleur échangée de 1812397 kcal/h, il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, avec de l'eau de réfrigération dans les 412 tubes en U et de l'isobutane riche en éthylène dans la calandre.

c) **Accumulateur 950-174** : La sortie du condenseur de la colonne de recyclage alimente l'accumulateur 950-174 (voir la figure), capacité de 9,35 m³. Le reflux vers la colonne d'isobutane de recyclage est envoyé par le fond de celui-ci, au moyen de la pompe de reflux qui fournit un débit de 50,3 m³/h à une pression de refoulement de 16 kg/cm². Avec des conditions d'opération de 12,85 kg/cm² et 38°C, à des conditions de design de 15 kg/cm² et 63°C, respectivement pour la pression et la température. Il dispose d'un mamelon pour recueillir l'eau au fond du réservoir, et les non condensables alimentés au dépôt sont évacués vers la colonne d'évent d'éthylène 950-175.

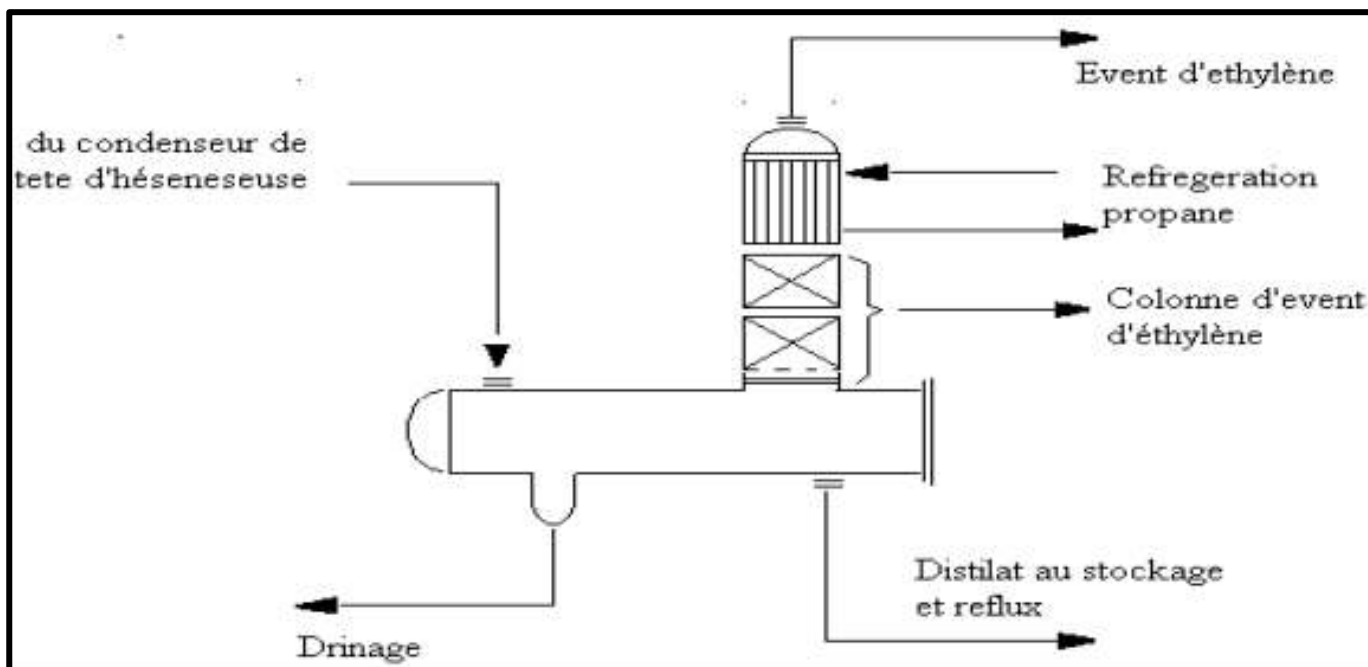


Figure V. 17 : Schéma présentant l'accumulateur 950-174

- **La colonne d'évent d'éthylène 950-175 :**

La colonne d'évent d'éthylène 950-175 reçoit les vapeurs, pratiquement de l'éthylène, provenant de l'accumulateur de la colonne de recyclage. Elle est pourvue de deux lits, chacun d'eux d'une hauteur de 3000 mm, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable de 25 mm, possède une pression et une température de design respectivement de 15 kg/cm² et -63°C.

V.4.3.4. Système de la colonne deshexaniseuse 950-181

Dans cette colonne (voir la figure), on va récupérer 100 % de l'isobutane et 95% de l'hexène/hexane envoyé par le fond de la colonne d'isobutane de recyclage. Elle est calorifugée pour conserver la chaleur, dispose d'une zone inférieure collectrice de liquide, d'un diamètre intérieur de 1000 mm et d'une hauteur entre tangentes de 2450 mm, ainsi que d'une zone construite en tube, avec un distributeur de liquide à la tête de celle-ci, est pourvue de deux lits remplis d'anneaux pall « anneaux RASHIG » en acier inoxydable de 25 mm pour séparer l'hexène et l'isobutane.

La perte de charge dans la colonne est considérable, à cause de la disposition des anneaux RASHIG, cette perte de charge, a un effet positif pour la séparation, car elle permet un bon transfert de matière et de chaleur, cependant le liquide va s'enrichir en composés lourd entraînés avec la vapeur, à son tour la vapeur va s'enrichir des légers entraîner avec le liquide. La colonne, avec des conditions d'opération de :

- **124°C et 3,7 kg/cm²** au fond.
- **88°C et 3,6 kg/cm²** à la tête.

A une pression et une température de **design** de :

- **5,4 kg/cm²**
- **149°C.**

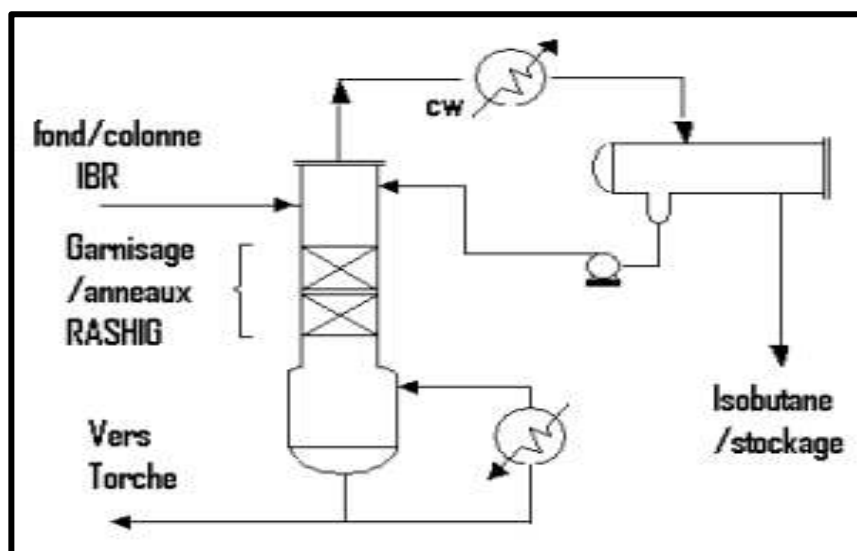


Figure V. 18: Schéma présentant le système de la colonne deshexaneuse

- **Récupération de tête:** Les vapeurs de tête pratiquement de l'isobutane, sont envoyées à l'accumulateur déshexaneuse 950-182 à travers le condenseur 410-182, situé à la tête de celle-ci. Le reflux à la colonne déshexaneuse de l'isobutane provenant de l'accumulateur, se réalise à travers la pompe de reflux 670-181 A/B, avec un débit de 3,1 m³ /h à une pression de refoulement de 6,6 kg/cm². Une partie du débit, est envoyée au réservoir de stockage d'isobutane de recyclage 950-176, à travers le refroidisseur du distillat de la déshexaneuse 410-183.

- **Récupération de fond :** Le liquide du fond, courant d'hexane et d'hexène, s'élimine moyennant son envoi à la torche ou s'alimente au rebouilleur de la déshexaneuse 410-181, pour apporter la chaleur du fond à la colonne au moyen de vapeur à moyenne pression.

❖ **La colonne est équipée de :**

- a) **Le Condenseur 410-182 :** Les vapeurs de tête de la colonne déshexaneuse envoyées à l'accumulateur 950-182, à travers le condenseur 410-182 se condensent totalement au moyen d'un échange de chaleur de 150098 kcal/h et une surface de transfert de 22,2 m². Le condenseur est un échangeur à calandre et tubes, avec de l'eau de réfrigération dans les tubes et de l'hexène/isobutane dans la calandre. Ces conditions de design pour la pression et la température sont respectivement de 6,4 kg/cm² et 113°C et de 9,6 kg/cm² et 64°C pour la calandre et les tubes.

- b) **L'accumulateur 950-182 :** La sortie du condenseur ou la vapeur provenant de la ligne de by-pass de celui-ci, alimentent l'accumulateur de la déshexaneuse 950-182, sa capacité est de 0,58 m³, avec des conditions d'opération de 3,25 kg/cm² et 49°C, a des conditions de design de 5,4 kg/cm² et 74°C. Il dispose d'un mamelon collecteur d'eau au fond du réservoir.

c) **Rebouilleur 410-181** : La vapeur du fond de la colonne est apportée par le rebouilleur 410-181, avec un apport de chaleur dans celui-ci de 124935 kcal/h au moyen d'une surface d'échange de 4,79 m². C'est un échangeur à calandre et tubes, avec de la vapeur à moyenne pression dans la calandre et de l'hexène/hexane provenant du fond de la colonne dans les 80 tubes. Les conditions de design pour la pression et la température sont respectivement de 14,7 kg/cm² /230°C et de 9,8 kg/cm² /149°C pour la calandre et les tubes.

V.4.3.5. Système de stockage de l'isobutane de recyclage

L'isobutane de recyclage récupéré dans l'usine, provenant du traitement de purification du gaz de sortie de la chambre de flash, est stocké dans le réservoir 950-176. Le réservoir est chargé de trois courants :

- ✓ L'isobutane provenant de l'extraction latérale de la colonne d'isobutane de recyclage 950-173 à travers le refroidisseur d'extraction latérale 410-176.
- ✓ L'isobutane provenant de la vidange des sécheurs dans le processus de régénération s'unit à ce courant.
- ✓ L'isobutane provenant de l'accumulateur de la deshexaniseuse 950-182, à travers le refroidisseur du distillat de la deshexaniseuse 410-183.

a) **Refroidisseur du distillat de la deshexaniseuse 410-183** : L'isobutane de recyclage se refroidit de 49°C à la température de stockage de 38°C, au moyen d'un échange de chaleur de 4118 kcal/h. Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, avec de l'eau de réfrigération dans les tubes et de l'isobutane de recyclage dans la calandre, consistant en un seul tube en U.

Ces conditions de design pour la pression et la température sont de 8,7 kg/cm² et 74°C, 9,6 kg/cm² et 64°C respectivement pour la calandre et le tube.

b) **Refroidisseur d'extraction latérale de la colonne d'IBR 410-176** : L'isobutane provenant de l'extraction latérale de la colonne d'isobutane de recyclage 950-173, est refroidi dans le refroidisseur d'extraction latérale 410-176, au moyen d'un échangeur de chaleur de 525738 kcal/h. C'est un échangeur à calandre et tubes, avec de l'eau de réfrigération dans les 126 tubes en U et de l'isobutane dans la calandre. Les conditions de design pour la pression et la température sont de 15 kg/cm² /109°C et 10kg/cm² /64°C.

c) **Réservoir de stockage d'isobutane 950-176** : Le réservoir cylindrique vertical (voir la figurer) de stockage d'isobutane de recyclage 950-176, d'un diamètre interne de 4000 mm et d'une hauteur entre tangentes de 12000 mm, a une capacité de 169,8m³. Avec des conditions d'opération de 5 kg/cm² et 38°C, à des conditions de design pour la pression et la température de 6,7 kg/cm² et 110°C.

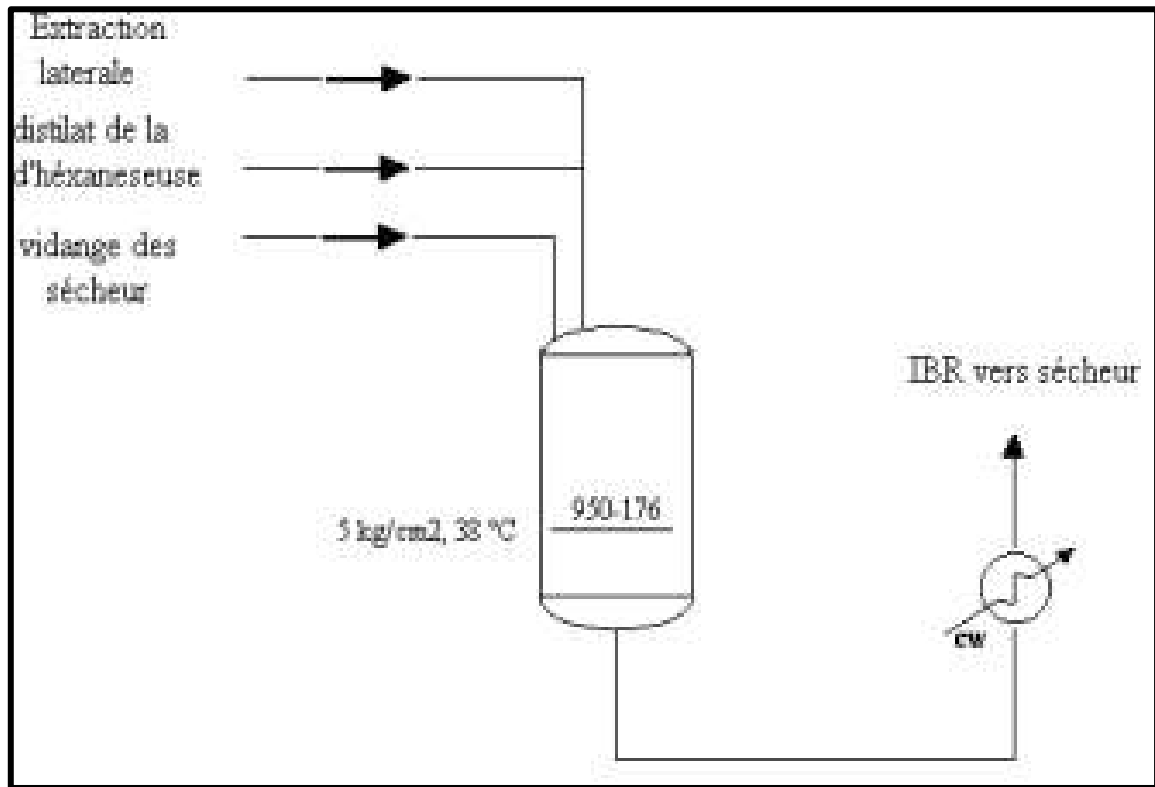


Figure V. 19 : Schéma présentant le système de stockage d'isobutane de recyclage

V.4.4. Chemin de la poudre (Transport pneumatique et de finition)

Dans la chambre de flash, la chaleur nécessaire pour garantir la vaporisation complète des hydrocarbures, qui accompagnent le polymère, est apportée. Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la chambre de flash à la colonne de purge.

Une fois la poudre déchargée de la colonne de purge ou de la chambre de flash alternative, elle entre dans le système de transport pneumatique et de finition, dans l'aire sèche de l'usine.

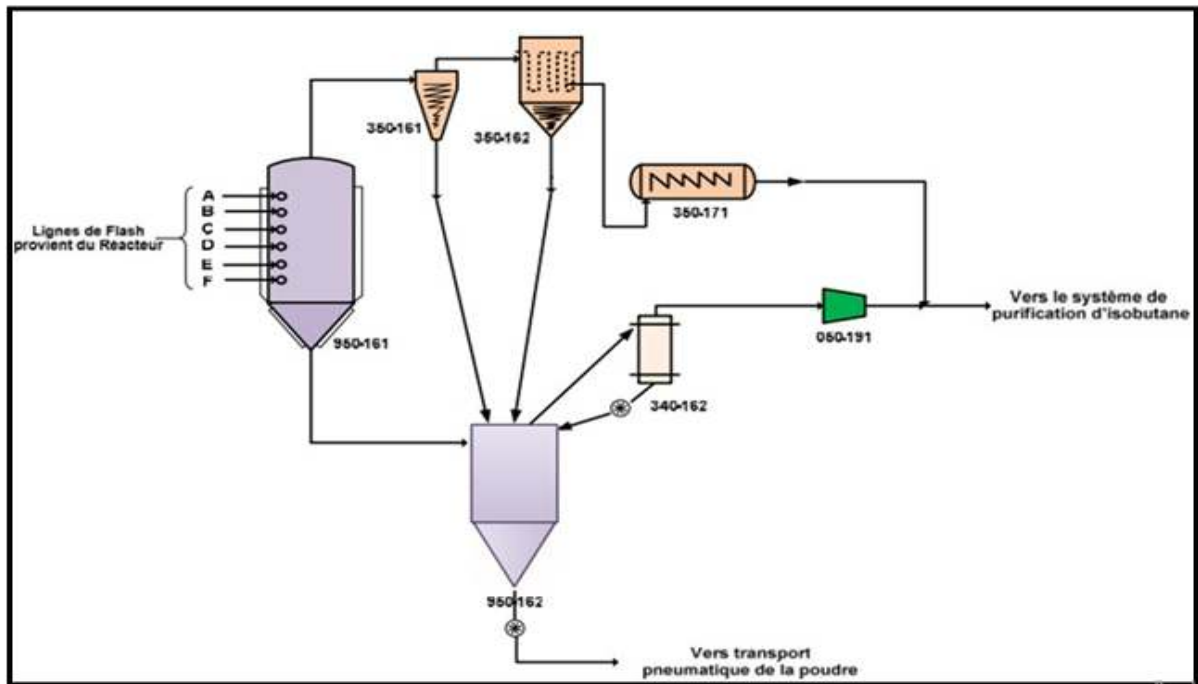


Figure V. 20 : Système de récupération du polymère

Le polymère déchargé peut être stocké en tant que poudre dans les silos de poudre pour l'alimentation postérieure de l'extrudeuse ou peut alimenter directement l'extrudeuse. Le transport de la poudre est pneumatique et se fait au moyen de l'azote.



Figure V. 21: Silos de stockage de la poudre



Figure V. 22: Silos de stockage des granulés

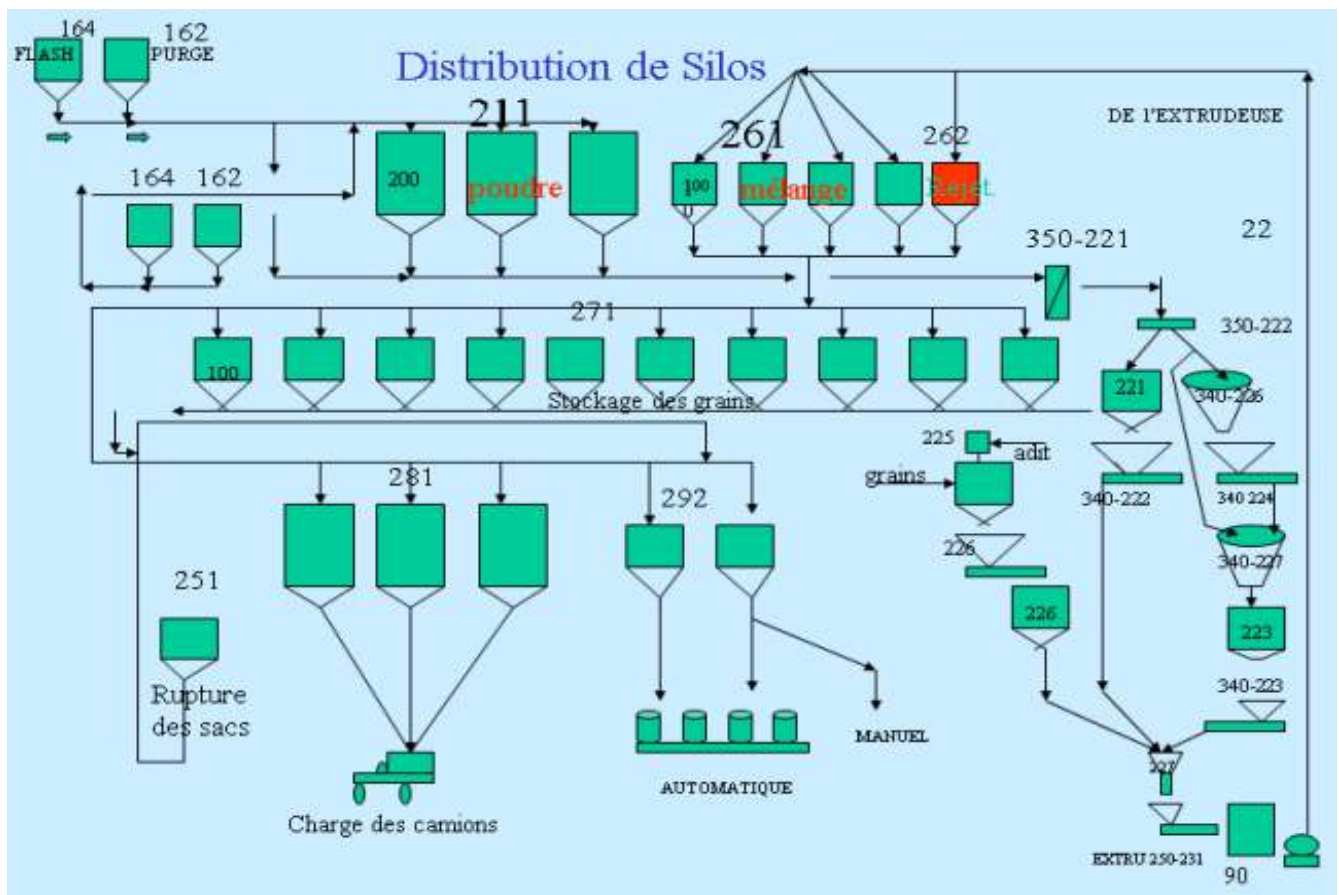


Figure V. 23 : Schéma de distribution des silos

Avant d'introduire de la poudre dans l'extrudeuse, elle passe par un système de dosage pour ajouter des additifs (antioxydant, des brillants, ...), le premier doseur est le doseur concentré, où il se mélange une faible quantité de la poudre vierge avec une grande quantité d'additifs, le deuxième doseur est le doseur de dilution, où on ajoute la poudre dosée à des grandes quantités de la poudre vierge. Puis le tout est envoyé vers l'extrudeuse.

La poudre est extrudée sous forme de pellets ou granulés dans l'extrudeuse. La poudre de polymère y est mélangée et fondue; la masse fondue est coupée en pellets d'environ 3,2 mm de diamètre et 2,1 mm de longueur. Le granulé de sortie de l'extrudeuse, après séchage, se décharge dans les silos mélangeurs, puis dans les silos de produit finis ou bien le silo hors spécification, moyennant le transport pneumatique avec de l'air.

Le granulé est envoyé des silos mélangeurs ou du silo de produit hors spécifications vers les silos de stockage de granulés pour être commercialisé en vrac ou vers les silos d'alimentation des lignes d'ensachage, moyennant le transport pneumatique avec de l'air.



Figure V. 24: Principaux compartiments de l'extrudeuse



Figure V. 25: Stockage de produit fini

V.5. Conclusion

Le procédé tel que décrit n'est pas tout à fait le même pour l'obtention des différents grades.

A titre d'exemple, l'hydrogène figure dans les recettes de certains grades seulement.

L'expérience du personnel acquise au fil du temps leur a permis d'apporter de temps en temps quelques modifications qui concernent surtout le contrôle des paramètres de contrôle (température, taux de solide dans le réacteur, ...) afin d'obtenir un produit répondant aux normes (indice de fluidité, densité, ...).

Il est important que les travailleurs reçoivent les instructions et formations nécessaires pour utiliser de manière correcte et en toute sécurité les équipements de protection mis en place au sein de l'entreprise.

CHAPITRE VI :
PARTIE CALCULS

VI.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous commençons d'abord par décrire le problème. Le calcul des bilans intervient ensuite afin de déterminer la charge entrante dans la section de purification de l'isobutane et après une simulation de cette section et voir si les résultats trouvés avec, pouvant constituer des solutions au problème.

VI.2. Problématique

La consommation d'isobutane au niveau de CP2K varie au cours du temps, ce dernier est supposé être récupéré à 98%, mais au cours de ces dernières années l'unité CP2K consomme des quantités importantes en isobutane frais et la récupération d'isobutane diminue. Ceci est principalement dû au vieillissement et le mauvais fonctionnement de quelques équipements.

Il existe tout un système de récupération et de purification de l'isobutane de recyclage. Ce système comporte entre autres, une colonne à plateaux 950-173 qui comprend 34 plateaux, son rebouilleur 410-172 et l'accumulateur 950-174 lié avec une colonne à garnissage 950-175 qui a son propre condenseur de tête 410-174.

Notre travail consiste à améliorer le taux de récupération de l'isobutane dans l'unité. Afin d'atteindre ce but, on calculera les bilans de matière de la colonne pour trouver la composition réelle entrant dans la section de purification, ces bilans seront ensuite utilisés pour simuler la section de purification pour déterminer le taux de récupération réel, et ensuite essayer de proposer des solutions pratiques qui peuvent être implantées afin d'augmenter le taux de récupération d'isobutane.

VI.3. Calculs

VI.3.1. Bilan de matière du réacteur

Le bilan de matière sera calculé pour le PEHD grade 5502 (le plus produit par CP2K).

On a choisi les dates 23,24,27 et 28/03/2022 pour des raisons de disponibilité des données, les valeurs du tableau sont prélevées à différentes heures des quatre journées.

Tableau VII. 1 s: Débit alimentation du réacteur

Charge kg/h	Isobutane	Ethylène	Hexène
23/03/2022	8300	7000	15
24/03/2022	7800	7000	13
27/03/2022	7800	7000	15
28/02/2022	7800	7000	15
La moyenne	7925	7000	14.5

- Débit d'éthylène $m_{éth}=7000$ kg/h

Taux de conversion de l'éthylène $X_{éth}=96\%$

- Débit d'éthylène non réagi $m_{éth,nR}$:

$$m_{éth,nR} = (1 - X_{éth}) * m_{éth} \quad m_{éth,nR} = (1 - 0,96) * 7000 = 280 \text{ kg/h}$$

- Débit d'isobutane (milieu réactionnel) $m_{ib}=7925$ kg/h
- Débit d'hexène $m_{h\acute{e}x}$: $m_{h\acute{e}x}=14.5$ kg/h
- Débit d'hexène non réagi $m_{h\acute{e}x,nR}$:

Taux de conversion d'hexène est $X_{h\acute{e}x}=66\%$

$$m_{h\acute{e}x,nR} = (1 - X_{h\acute{e}x}) * m_{h\acute{e}x}$$

$$m_{h\acute{e}x,nR} = (1 - 0,66) * 14,5$$

$$m_{h\acute{e}x,nR} = 4,93 \text{ Kg/h}$$

- Débit du catalyseur m_{cat} :

$$0,5 \text{ Kg} \longrightarrow 1000 \text{ kg d'éthylène}$$

$$m_{cat} \longrightarrow 7000 \text{ Kg d'éthylène}$$

$$m_{cat} = 3,5 \text{ Kg/h}$$

- Débit du polymère formé :

Débit de polymère = débit d'éthylène réagi + débit d'hexène réagi + quantité de catalyseur

$$\text{Débit de polymère} = 7000 * 0,96 + 14,5 * 0,66 + 3,5$$

$$\text{Débit de polymère} = 6733,07 \text{ Kg/h}$$

$$m_{pol} = 6728,43 \text{ Kg/h}$$

Tableau VII. 2 : Résultats du bilan de matière du réacteur

Composés	Entrée du réacteur		Sortie du réacteur	
	Composition massique	Débit massique kg/h	Composition massique	Débit massique kg/h
Ethylène	0,4684	7000	0.0187	280
Isobutane	0,5303	7925	0.5303	7925
Héxène	0,0001	14.5	0.0003	4,93
Catalyseur	0.0002	3,5	0	0
Polymère	0	0	0.4506	6733,07
Total	1	14943	1	14943

VI.3.2. Bilan de matière de la Chambre de Flash

L'entrée de la chambre de flash est la sortie du réacteur :

Par détente brusque dans la chambre de flash, où la pression chute de 42 kg/cm² à 0,37 kg/cm², les gaz sont séparés du polymère par évaporation. Il faut noter qu'il y a toujours une quantité de la poudre qui est entraînée avec les gaz et qu'il faut encore les séparer, tout comme il faut séparer les quantités de composés non solides se trouvant dans les pores de la poudre qui sort par le fond de la chambre de flash.

VI.3.2.1. Bilan de matière par rapport à l'éthylène

➤ Débit de l'éthylène entrant :

La charge qui entre dans la chambre de flash contient **1,87%** d'éthylène

$$m_{\text{éth.CF}} = m_{\text{éth.nR}} = 280 \text{ kg/h}$$

➤ Débit de l'éthylène sortant de la tête de la chambre de flash :

44,5 % du débit d'entrée monte au sommet de la chambre, et la fraction de l'éthylène dans le courant gazeux de tête de la chambre est de 3,48%

$$m_{\text{têt.CF}} = 0,445 * m_{\text{entré.CF}} = 0,445 * 14943$$

$$m_{\text{têt.CF}} = 6649,635 \text{ Kg/h}$$

$$m_{\text{Eth.têt.CF}} = 0,0348 * 6649,635$$

$$m_{\text{Eth.t}\hat{e}t,\text{CF}} = 231,4073 \text{ Kg/h}$$

➤ Débit de l'éthylène sortant du fond de la chambre de flash

$$m_{\text{Eth.bas,CF}} = m_{\text{Eth,CF}} - m_{\text{Eth.t}\hat{e}t,\text{CF}} = 280 - 231,4073$$

$$m_{\text{Eth.bas,CF}} = 48,5927 \text{ Kg/h}$$

VI.3.2.2. Bilan de matière par rapport à l'isobutane

➤ Débit de l'isobutane entrant :

La charge qui entre dans la chambre de flash contient 53,03 % en isobutane

$$m_{\text{iso,CF}} = m_{\text{iso,sR}} = 7925 \text{ Kg/h}$$

➤ Débit de l'isobutane sortant de la tête de la chambre de flash :

La fraction de l'isobutane dans le courant gazeux de tête est de 93,96 %

$$m_{\text{iso.t}\hat{e}t,\text{CF}} = 0,9396 * m_{\text{t}\hat{e}t,\text{CF}}$$

$$m_{\text{iso.t}\hat{e}t,\text{CF}} = 0,9396 * 6649,635$$

$$m_{\text{iso.t}\hat{e}t,\text{CF}} = 6247,997 \text{ Kg/h}$$

➤ Débit de l'isobutane sortant du fond de la chambre de flash:

$$m_{\text{iso.fond,CF}} = m_{\text{iso,CF}} - m_{\text{iso.t}\hat{e}t,\text{CF}} = 7925 - 6247,997$$

$$m_{\text{iso.fond,CF}} = 1677,003 \text{ Kg/h}$$

VI.3.2.3. Bilan de matière par rapport à l'hexène

➤ Débit de l'hexène entrant :

La charge qui entre dans la chambre de flash contient 0,03 % en hexène

$$m_{\text{hex,CF}} = 4,93 \text{ Kg/h}$$

➤ Débit de l'hexène sortant de la tête de la chambre de flash :

La fraction de l'hexène dans le courant gazeux de tête est de 0,07%

$$m_{\text{hex.t}\hat{e}t,\text{CF}} = m_{\text{t}\hat{e}t,\text{CF}} * X_{\text{hex}} = 6649,635 * 0,0007 = 4,6547 \text{ Kg/h}$$

$$m_{\text{hex.têt,CF}} = 4,6547 \text{ Kg/h}$$

- Débit de l'hexène sortant du fond de la chambre de flash

$$m_{\text{hex.bas,CF}} = m_{\text{hex,CF}} - m_{\text{hex.têt,CF}} = 4,93 - 4,6547 = 0,2753$$

$$m_{\text{hex.bas,CF}} = 0,2753 \text{ Kg/h}$$

VI.3.2.4. Bilan de matière par rapport au polymère

- Débit du polymère entrant :

La charge qui entre dans la chambre de flash contient 55,5 % en polymère

$$m_{\text{pol,CF}} = 6737,986 \text{ Kg/h}$$

- Débit du polymère sortant de la tête de la chambre de flash :

La fraction du polymère dans le courant gazeux de tête est de 2,475%

$$m_{\text{pol.têt,CF}} = m_{\text{têt,CF}} - m_{\text{Eth.têt,CF}} - m_{\text{iso.têt,CF}} - m_{\text{hex.têt,CF}} = 6649,635 - 231,4073 - 6247,997 - 4,6547$$

$$m_{\text{pol.têt,CF}} = 165,576 \text{ Kg/h}$$

- Débit du polymère sortant du fond de la chambre de flash:

$$m_{\text{pol.fond,CF}} = m_{\text{pol}} - m_{\text{pol.têt,CF}} = 6737,986 - 165,576$$

$$m_{\text{pol.fond,CF}} = 6572,41 \text{ Kg/h}$$

Les résultats du bilan de matière sont résumés dans le tableau suivant

Tableau VII. 3 : Résultats du bilan de matière de la chambre de flash

Composés	Entrée de la chambre de flash (100%)		Sortie de la tête de la chambre de flash (44,5%)		Sortie du fond de la chambre de flash (55,5%)	
	Composition massique	Débit massique kg/h	Composition massique	Débit massique kg/h	Composition massique	Débit massique kg/h
Ethylène	0.0187	280	0.0348	231,4073	0.0059	48,5927
Isobutane	0.5303	7925	0.9396	6247,997	0.2020	1677,003
Héxène	0.0003	4,93	0.0007	4,6547	0.0000	0,2753
Catalyseur	0	0	0	0	0	0
Polymère	0.4509	6737.986	0.0249	165,576	0.7920	6572,41
Total	1	14943	1	6649,635	1	8298,281

VI.3.3. Bilan matière de la Colonne de Purification

Le courant gazeux de la tête de la chambre de flash passe par trois filtres successifs (cyclone, filtre à manches, filtre de garde) pour éliminer toute trace de la poudre dans le gaz.

$$M_{\text{pol,CP}} = 0 \text{ Kg/h}$$

Ce filtre, fonctionne avec de l'azote pour leur nettoyage et régénération, donc il y a apparition de l'azote dans le courant gazeux, d'après les valeurs du design le débit d'azote est : $N_2 = 180 \text{ Kg/h}$.

Donc le débit du gaz alimentant la colonne de purification est calculé comme suit :

$M_{\text{gaz,CP}} = \text{Débit de la tête de CF} + \text{Débit d'azote} - \text{la poudre de la tête de CF éliminée par les filtres.}$
 $M_{\text{gaz,CP}} = 6649,635 + 180 - 165,576$

$$M_{\text{gaz,CP}} = 6664,059 \text{ Kg/h}$$

Tableau VII. 4 : Composition du gaz après élimination de la poudre et l'introduction de l'azote

Composition	Alimentation de la colonne de purification	
	Composition massique	Composition massique Kg/h
éthylène	0.0347	231,4073
Isobutane	0.9375	6247,997
Hexène	0.0007	4,6547
Azote	0.0270	180
Polymère	0	0
Total	1	6664,059

VI.3.3.1. Le reflux de la colonne de purification :

Le débit du reflux de la colonne de purification est de :

$$Q_{\text{ref,CP}} = 6200 \text{ Kg/h}$$

La composition de ce reflux est de :

Tableau VII. 5 : Composition du reflux de la tête de la colonne de purification

Composé	Fraction massique	Débit Kg/h
Ethylène	0,0748	463.76
Isobutane	0,9239	5728.18
Azote	0,0013	8.06
Total	1	6200

Donc le débit total qui entre dans la colonne est la somme du débit d'alimentation et du débit du reflux :

$$m_{\text{total,entre,CP}} = m_{\text{alim,CP}} + m_{\text{ref,CP}}$$

$$m_{\text{total,entre,CP}} = 6664,059 + 6200$$

$$m_{\text{total,entre,CP}} = 12864.059 \text{ Kg/h}$$

Le débit de l'éthylène qui entre dans la colonne est la somme de l'éthylène de l'alimentation et l'éthylène du reflux :

$$m_{\text{éthy,entre,CP}} = m_{\text{éthy alim,CP}} + m_{\text{éthy ref,CP}}$$

$$m_{\text{éthy,alim,CP}} = m_{\text{éthy,tête,CF}} = 231,4073 \text{ Kg/h}$$

$$m_{\text{éthy,entre,CP}} = 231,4073 + 463.76$$

$$m_{\text{éthy,entre,CP}} = 695.16 \text{ Kg/h}$$

Et le débit de l'isobutane qui entre dans la colonne est la somme de l'isobutane de l'alimentation et l'isobutane du reflux :

$$m_{\text{iso,entre,CP}} = m_{\text{iso,alim,CP}} + m_{\text{iso,ref,CP}} = 6247,997 + 5728.18$$

$$m_{\text{iso,entre,CP}} = 11976.177 \text{ Kg/h}$$

Et le débit de l'azote qui entre dans la colonne est la somme de l'azote de l'alimentation et l'azote du reflux :

$$m_{\text{N2,entre,CP}} = m_{\text{N2,alim,CP}} + m_{\text{N2,ref,CP}} = 180 + 8.06$$

$$m_{\text{N2,entre,CP}} = 188.06 \text{ Kg/h}$$

Les résultats de calculs de l'alimentation de la colonne de purification sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau VII. 6 : Résultats des calculs de l'alimentation de la colonne de purification

Composés	Alimentation de la colonne de purification venant de CF		Reflux de la colonne de purification		Entrée totale de la colonne de purification	
	Fraction massique	Débit massique kg/h	Fraction massique	Débit massique kg/h	Fraction massique	Débit massique kg/h
Ethylène	0,0350	231,4073	0,0748	463.76	0,0540	695.16
Isobutane	0,9437	6247,997	0,9239	5728.18	0.9310	11976.177
Héxène	0,0009	4,6547	0	0	0.0004	4,6547
Azote	0,0205	180	0,0013	8.06	0.0146	188.06
Total	1	6664,059	1	6200	1	12864.059

VI.3.3.2. Bilan de matière par rapport à l'éthylène

51,22 % du débit total d'entrée monte au sommet de la colonne, 48,62 % de ce débit est soutiré latéralement et 0,16% va au fond de la colonne.

La fraction de l'éthylène est de 10,06 % dans le courant gazeux de tête, 0,68% dans le soutirage et 6,46 % dans le produit du fond de la colonne.

➤ **Débit de l'éthylène sortant de la tête de la colonne :**

- $m_{\text{tête,CP}} = 0,5122 * m_{\text{entre,CP}} = 0,5122 * 12864.059 = 6588.971 \text{ Kg/h}$

$$m_{\text{éthyl,tête,CP}} = 0,1006 * m_{\text{tête,CP}} = 0,1006 * 6588.971 = 662.85 \text{ Kg/h}$$

➤ **Débit de l'éthylène dans le soutirage latéral de la colonne :**

- $m_{\text{soutirage,CP}} = 0,4862 * m_{\text{entre,CP}} = 0,4862 * 12864.059 = 6254.505 \text{ Kg/h}$

$$m_{\text{éthyl,soutirage,CP}} = 0,0068 * m_{\text{soutirage,CP}} = 0,0068 * 6254.505 = 42.53 \text{ Kg/h}$$

➤ **Débit de l'éthylène sortant du fond de la colonne :**

- $m_{\text{fond,CP}} = m_{\text{entre,CP}} - (m_{\text{tête,CP}} + m_{\text{soutirage,CP}}) = 12864.059 - (6588.971 + 6022.952)$

$$m_{\text{fond,CP}} = 252.136 \text{ Kg/h}$$

$$m_{\text{éthyl,fond,CP}} = 0,0646 * 252.136 = 16.29 \text{ Kg/h}$$

VI.3.3.3. Bilan de matière par rapport à l'isobutane**➤ Débit de l'isobutane entrant :**

L'alimentation de la colonne contient 94,13% en isobutane

$$m_{\text{iso,CP}} = m_{\text{iso,tete,CF}} = 11976.177 \text{ Kg/h}$$

➤ Débit de l'isobutane sortant de la tête de la colonne:

La fraction de l'isobutane dans le courant gazeux de tête est de 89,44% :

$$m_{\text{iso,tete,CP}} = 0,8944 * m_{\text{tete,CP}} = 0,8944 * 6588.971 = 5893.17 \text{ Kg/h}$$

➤ Débit de l'isobutane sortant du fond de la colonne :

La fraction de l'isobutane dans le courant liquide du fond est de 19,25%:

$$m_{\text{iso,fond,CP}} = 0,1925 * m_{\text{entre,fond,CP}} = 0,1925 * 252.136 = 48.536 \text{ Kg/h}$$

➤ Débit de l'isobutane dans le soutirage latéral de la colonne :

La fraction de l'isobutane dans le soutirage est de 99,31 %

$$m_{\text{iso,soutirage,CP}} = m_{\text{iso,CP}} - (m_{\text{iso,tete,CP}} + m_{\text{iso,fond,CP}}) = 11976.177 - (5893.17 + 48.536)$$

$$m_{\text{iso,soutirage,CP}} = 6034.471 \text{ Kg/h}$$

VI.3.3.4. Bilan de matière par rapport à l'hexène

Le débit de l'hexène entrant dans la colonne de purification est de 4,6547 kg/h avec une fraction de 0,04 % du débit total. Vu que l'hexène est lourd par rapport aux autres composés à la température et à la pression de fonctionnement de la colonne (110°C, 13,4 kg/cm²_g), il va totalement vers le fond de la colonne avec une fraction dans le débit du : fond de la colonne 6.69 % on a donc

$$m_{\text{hex,tete,CP}} = 0, \quad m_{\text{hex,soutirage,CP}} = 0, \quad m_{\text{hex,fond,CP}} = 4,6547 \text{ Kg/h}$$

VI.3.3.5. Bilan de matière par rapport à l'azote

Le débit de l'azote dans le débit total entrant à la colonne de purification est de 188.06 Kg/h avec une fraction de 1.46 % Etant donné que l'azote est moins dense que les autres composés à la température et à la pression de fonctionnement de la colonne (110°C, 13,4 kg/cm²_g), il va monter totalement vers le haut de la colonne avec une fraction de 0.5 % dans le débit de tête, donc :

$$m_{N_2, \text{tete}, CP} = 0,005 * m_{\text{tete}, CP} = 0,005 * 6588.971 = 32.94 \text{ Kg/h}$$

$$m_{N_2, \text{fond}, CP} = 0$$

$$m_{N_2, \text{soutirage}, CP} = 155.12 \text{ Kg/h}$$

Les résultats du bilan de matière de la colonne de purification sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau VII. 7 : Résultats du bilan de matière de la colonne de purification

Composés	Entrée totale de la colonne de purification		Sortie de la tête de la colonne de purification 51,22%		Soutirage latéral de la colonne 48,62%		Sortie du fond de la colonne de purification 0,16%	
	Fraction massique	Débit massique kg/h	Fraction massique	Débit massique kg/h	Fraction massique	Débit massique kg/h	Fraction massique	Débit massique Kg/h
Ethylène	0,0540	695.16	0,1006	662.85	0.0068	42.53	0.2345	16.29
Isobutane	0,9310	11976.177	0,8944	5893.17	0.9682	6034.471	0.6986	48.536
Héxène	0,0004	4,6547	0	0	0	0	0.0670	4,6547
Azote	0,0146	188.06	0,005	32.94	0.0249	155.12	0	0
Total	1	12864.059	1	6588.96	1	6232.121	1	69.4807

VI.4. Calcul de taux de reflux minimal

Se fait par la formule d'ENDERWOOD

$$(R_f)_{\min} = \Phi \sum \frac{Y_{Di}}{\alpha_{Li} - \Phi}$$

Φ : paramètre conventionnel déterminé par approximation successive, d'une manière générale la valeur de Φ se trouve dans l'intervalle ($\alpha_{iso} \leq \Phi \leq \alpha_{N_2}$)

Etant respectivement les volatilités des clé-volatile et clé-lourd $\alpha_i(\text{clé lourd}) \leq \Phi \leq \alpha_i(\text{clé léger})$

$$\check{\epsilon} = \sum \frac{Y_{Li}}{\alpha_{Li}} - \Phi$$

➤ **Calcul les fractions molaires :**

$$M_{\text{moy}} = \frac{1}{\sum \frac{Y_i}{M_i}} \quad Y'_i = \frac{Y_i * M_{\text{moy}}}{M_i}$$

Tableau VII. 8 : les fractions molaires et massiques des constituants

Constituant	M_i	Y_L	Y'_L	X_R	X'_R	Y_D	Y'_D
Ethylène	28.05	0.0540	0.1042	0.2345	0.3943	0.0550	0.1060
Isobutane	58.12	0.9310	0.8673	0.6986	0.5670	0.9303	0.8656
Hexène	84.16	0.0004	0.0003	0.0670	0.0376	0	0
Azote	28.01	0.0146	0.0282	0	0	0.0147	0.0283
Total	198.34	1	1	1	1	1	1

Tableau VII. 9: le taux reflux minimal

Constituant	α_{Li}	$X'_R \alpha_{Li} / \alpha_{Li} - \Phi$	$Y'_D / \alpha_{Li} - \Phi$	$Y'_{Li} \alpha_{Li}$	$\alpha_{Li} - \Phi$	$Y'_{Li} \alpha_{Li} / \alpha_{Li} - \Phi$
Ethylène	1.7992	1.2538	0.1873	0.1874	0.5658	0.2012
Isobutane	23.31	0.5987	0.0392	20.2168	22.0766	0.8090
Hexène	1	-0.1611	0	0.0003	-0.2334	-0.0013
Azote	40.1	0	7.4149	1.1308	38.1666	0.0196
Total	-	1.6914	7.6414	-	-	1

On a : $\Phi = 1.9334$

Donc : $(R_f)_{\min} = 14.7739$

• **Le taux de reflux optimal :**

$$(R_f)_{\text{opt}} = 1,3 (R_f)_{\min} + 0,03$$

$$(R_f)_{opt} = 19.2361$$

VI.4.1. Calcul du taux de rebouillage minimal

$$(R_b)_{min} = - \sum X'_{Ri} \alpha_{Li} / \alpha_{Li} - \Phi$$

$$(R_b)_{min} = 1.6914$$

- **Le taux de rebouillage optimal :**

$$(R_b)_{opt} = \left[\frac{D'}{R'} (R_f)_{opt} + (1 - \epsilon) \frac{L'}{R'} - 1 \right]$$

$$(R_b)_{opt} = 18.19$$

VI.5. Calcul de nombre de plateaux théoriques

- **Dans la zone de rectification (méthode approximative de Gilliland)**

Le nombre de plateaux théorique dans la zone de rectification est donné par l'équation suivante :

$$N_{R min} = \text{Ln} [Y'_{D hex} X'_{LN2} / Y'_{DN2} X'_{L hex}] / \text{Ln} (\alpha_{Rm iso} / \alpha_{Rm éthy})$$

$$N_{R min} = 7$$

On utilise le diagramme de Gilliland qui donne la relation entre le nombre de plateaux théorique et le taux de reflux : (annexe)

$$(N_R - N_{R min}) / (N_R + 1) = f(R_{f opt} - R_{f min} / R_{f opt} + 1)$$

$$(N_R - N_{R min}) / (N_R + 1) = 0.6$$

$$N_R = 10$$

Donc : $N_{réel} = N_R / \text{Efficacité}$

$$N_{réel} = 10 / 0.6$$

$$N_{réel} = 17$$

- **Dans la zone d'épuisement (méthode approximative de Gilliland)**

$$N_{E \min} = \frac{\text{Ln} [(X'_{LN2} X'_{R \text{ hex}}) / (X'_{L \text{ hex}} X'_{RN2})]}{\text{Ln} (\alpha_{EmN2} / \alpha_{Em \text{ hex}})}$$

$$N_{E \min} = 3$$

Et on a :

$$(N_E - N_{E \min}) / (N_E + 1) = 0,75[1 - (R_{f \text{ opt}} - R_{f \text{ min}} / R_{f \text{ opt}} + 1)0,566]$$

$$(N_E - N_{E \min}) = 0,54 (N_E + 1)$$

$$N_E = 7.69$$

Donc : $N_{\text{réel}} = N_E / \text{Efficacité} = 7.69/0.60$

$$N_{\text{réel}} = 13$$

- **Le nombre de plateaux total sera donc : $N_{\text{total}} = 30$**

CHAPITRE VII :

SIMULATION ET

AMELIORATION DU TAUX DE

RECUPERATION D'IBR

VII.1.Introduction

Le développement de l'informatique dans le domaine de simulation, nous permet de résoudre le problème de calcul manuel long, en utilisant comme outil des logiciels de simulation.

Les simulateurs existants tels que **Aspen Plus**, **ChemCAD**, **Hysim**, **Hysys**, **Pro-II** sont les plus vendus et qui deviennent de plus en plus indispensables pour concevoir de nouvelles unités et pour optimiser les procédés industriels qui fonctionnent parfois loin de leur optimum.

Cela dit, le simulateur HYSYS est l'un des plus performants logiciels de simulation

VII.2.Principes de fonctionnement et rôle des simulateurs

Les simulateurs de procédés utilisés classiquement dans l'industrie, peuvent être considérés comme des modèles de connaissance. Ils sont basés sur la résolution de bilans de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques, ... et sont à même de fournir l'information de base pour la conception. Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement d'appareil, analyse du fonctionnement pour différentes conditions opératoires, optimisation), pour l'optimisation de procédés existants et l'évaluation de changements effectués sur les conditions opératoires. Avant même de parler de modèles d'opération de transformation de la matière, il faut des modèles pour prédire les propriétés physiques de la matière. C'est pourquoi ces simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres des lois de tension de vapeur, ...). Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour des modules suivants :

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD pour Process Flow Diagram).

- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.

Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles. Avec ce type de logiciel, les ingénieurs peuvent à partir de la donnée des corps purs présents dans le procédé et du schéma de procédé, développer un modèle du processus reposant sur la mise en commun des équations décrivant les différentes opérations unitaires, les réactions chimiques, les propriétés des substances et des mélanges, qui puisse aussi communiquer avec d'autres applications comme Excel, Visual Basic et Matlab.

VII.3. Modes de fonctionnement des simulateurs:

Il y a deux modes de fonctionnement dans un simulateur : statique (ou stationnaire) et dynamique.

Les simulateurs statiques résolvent des équations statiques qui traduisent le fonctionnement en régime permanent (à l'équilibre), tandis que les simulateurs dynamiques permettent d'évaluer l'évolution des variables dans le temps à partir de la résolution de systèmes d'équations différentielles. Les simulateurs industriels sur la thermodynamique les plus connus mondialement sont :

- Statiques : ASPEN PLUS (Aspen Technologies), Design II de (WinSim), HYSYS (Hyprotech), PRO/II (Simulation Sciences), PROSIM
- Dynamiques : HYSYS (Hyprotech), ASPEN DYNAMICS (Aspen Technologies), Design II de (WinSim), DYMSYM (Simulation Sciences Inc.)

Selon Winter (Winter, 1992) les simulateurs dynamiques sont en passe de se substituer aux simulateurs en régime permanent. Par exemple, HYSYS (Hyprotech) peut passer de la simulation d'un régime permanent à celle d'un régime transitoire (dynamique) par un seul « click » sur un bouton.

Néanmoins, tout procédé ne peut être simulé à l'aide de ces simulateurs industriels. En effet, dans le cas de la mise au point de nouveau procédé, il est généralement nécessaire de disposer de son propre simulateur. Le concept est le même : sur la base des propriétés thermodynamiques des corps purs impliqués dans l'opération et des modèles thermodynamiques, il y a résolution des équations de bilan de matière et d'énergie et des relations d'équilibre constituant le modèle. La différence vient du fait que généralement seules les propriétés des corps présents dans le procédé chimique considéré ne sont détaillées

et que l'environnement de développement est moins convivial. On parlera de simulateur dédié (spécifique à un procédé donné). Il a l'avantage de pouvoir avoir une totale maîtrise sur la façon d'écrire les équations du modèle et de les résoudre [7].

VII.4. Utilisation de la simulation

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

- Dans la conception (engineering) :
 - La résolution des bilans de matières et d'énergie.
 - Le dimensionnement des équipements.
 - L'évaluation économique du procédé
 - L'optimisation du procédé
- Dans le suivi des procédés :
 - Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas des changements de composition de l'alimentation.
 - Détermination de la performance des équipements [8].

VII.5. Le choix du modèle thermodynamique : [9]

Les logiciels de simulation donnent accès à plusieurs modèles thermodynamiques pour la prédiction de l'équilibre liquide vapeur, d'enthalpie et d'entropie ainsi que les propriétés de transports. La réussite de la simulation dépend du choix du modèle thermodynamique, parce que ce dernier est établi pour une classe de fluide et un domaine de conditions P et T recommandés en utilisant des hypothèses et des suppositions pratiques.

On peut distinguer:

1. Modèles d'activité: [9]

Ces modèles sont surtout utilisés pour les systèmes qui présentent une forte polarité. Parmi ces modèles : le modèle de MARGULES et le modèle UNIQUAC.

2. Modèles hétérogènes:

Ces modèles sont recommandés pour les systèmes de constituants présentant une forte polarité (forte déviation à l'idéalité, azéotropiques). Dans ces modèles les phases vapeurs sont représentées par les équations d'états, et les phases liquides par des corrélations pour le

calcul des coefficients de fugacité. Leurs utilisations restent limitées à cause de la nature empirique des corrélations proposées et qui nécessitent des extrapolations en dehors des conditions expérimentales.

3. Modèles basés sur les équations d'état:

Les modèles thermodynamiques basés sur les équations d'état sont utilisés pour le calcul des systèmes d'hydrocarbure et des systèmes de faible non idéalité [10]. Ils peuvent être utilisés pour calculer des propriétés thermodynamiques telle que: la constante d'équilibre K, l'entropie, l'enthalpie et la densité. Leurs supériorités par rapport aux autres modèles résident dans le fait de l'utilisation des coefficients d'interaction binaires.

4. Equations d'état usuelles:

Les modèles basés sur les équations d'état (RK, SRK, PR, ...) ; sont souvent utilisés pour le calcul des systèmes d'hydrocarbures et des systèmes presque idéaux.

Leurs avantages par rapport aux autres modèles résident dans le fait de l'utilisation des coefficients d'interaction-binaire. En générale les équations d'état permettent de calculer l'ensemble des propriétés des produits par rapport à la température et aux fractions molaire.

5. Equation de PENG-ROBINSON :

L'équation de PENG-ROBINSON diffère de l'équation de SOAVE par l'expression du terme d'attraction. Elle a été introduite en vue d'améliorer les résultats obtenus par l'équation de SOAVE notamment en ce qui concerne le calcul des densités en phase liquide, sans modifier nombre de paramètre :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$$

Les termes $a(T)$ et b sont définis comme suit :

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} a(T_R)$$

Le terme $a(T_R)$ présente la même forme générale que dans le cas de l'équation de SOAVE

$$a(T_R) = [1 + m(1 - \sqrt{T_R})]^2$$

Mais la fonction reliant le paramètre m au facteur acentrique ω est différente :

$$m = 0,37464 \omega + 1,54226 - 0,26992 \omega^2$$

Ces équations sont très largement utilisées dans les modèles de simulation, en production et traitement de gaz. L'équation la plus recommandée pour les systèmes d'hydrocarbures est l'équation de PENG-ROBINSON, car elle résout accord avec les valeurs réelles que les autres équations [8].

6. Les équations les plus utilisées: [10]

- L'équation de BENEDICT, WEBB et RUBIN (BWR);
- L'équation de SBR;
- L'équation de CARNAHAN et STARLING (1969);
- L'équation de BACK présente par CHEN et KREGLEWSKI (1977);
- L'équation de PHCT proposée par BERET et PRAUSNITZ (1975);
- L'équation de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK);
- L'équation de SRK-KABADI-DANNER (SRKKD);
- L'équation de SRK-HURON-VIDAL (SRKH);
- L'équation de SRK-PANAGIOTOPOULOS-REID (SRKP);
- L'équation de SRK-MODIFIED PANAGIOTOPOULOS-REID (SRKM);
- L'équation de SRK-SIMSCI (SRKS);
- L'équation de SRK-HEXAMER (HEXAMER);
- L'équation de PR-HURON-VIDAL (PRH);
- L'équation de PR-PANAGIOTOPOULOS-REID (PRP).

VII.6. Méthode suivie

Tout d'abord, nous confirmons le choix du modèle thermodynamique en utilisant les données du constructeur, une fois que le modèle soit validé on l'utilise pour simuler notre cas réel.

La figure ci-dessous, est une représentation schématique de la simulation de l'unité de purification de l'isobutane de recyclage, obtenue par HYSYS:

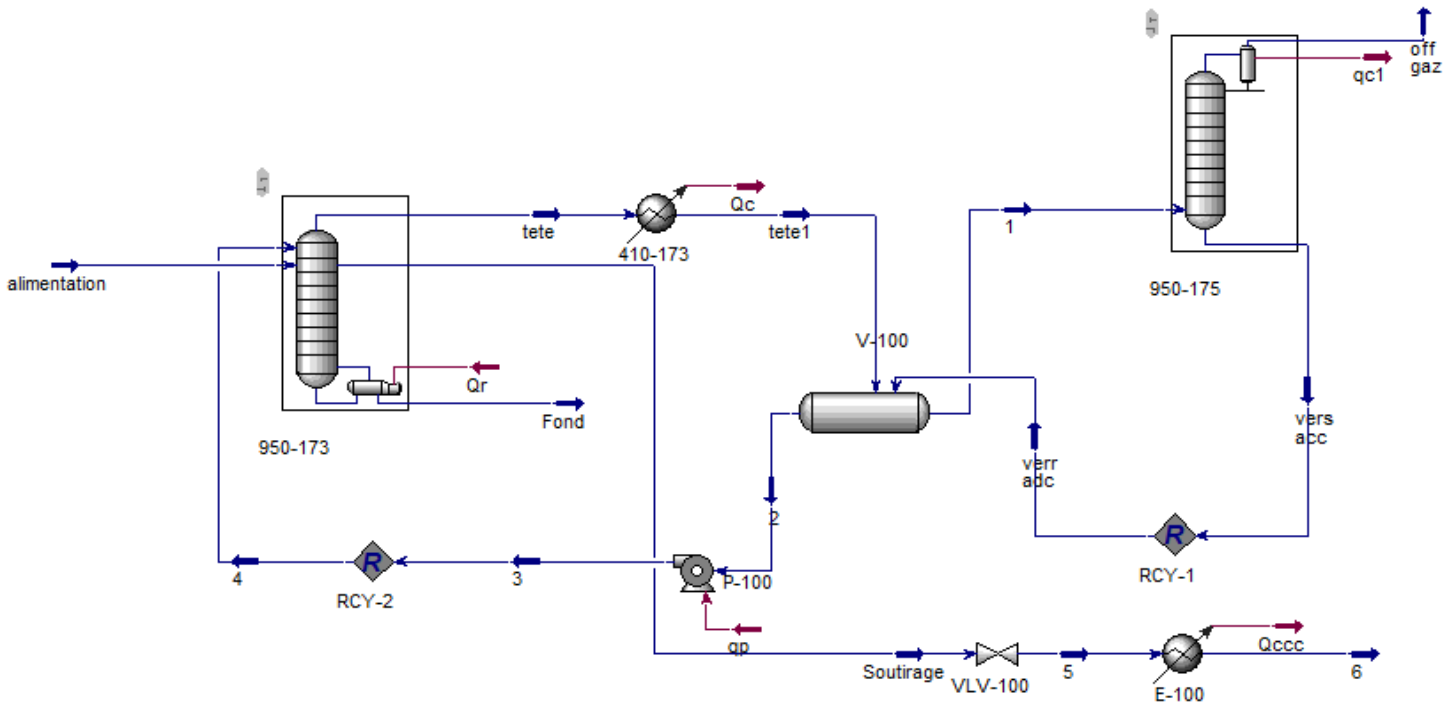


Figure VII.1 : Simulation de l'unité de purification de l'IBR

VII.6.1. Confirmation du modèle thermodynamique (cas design)

Tableau VII.1 : Composition de la charge de la colonne de purification

Composant	Débit massique Kg/h	Fraction molaire
Hydrogène	2.0300	0.0038
Azote	83.7400	0.0111
Méthane	1.6900	0.0004
Ethylène	870.5000	0.1157
Ethane	19.7300	0.0024
Propane	17.4700	0.0015
Isobutane	13061.1300	0.8379
Butane	377.6400	0.0242
Hexène	50.6300	0.0022
Hexane	16.10000	0.0007
Total	14500,660000000	1

Le tableau ci-dessous montre les paramètres de sortie de la colonne de purification calculés par le constructeur et ceux obtenus par HYSYS.

Les résultats de la simulation sont obtenus en utilisant le modèle thermodynamique PR(Peng-robinson)

Tableau VII.2 : Vérification du design de la colonne de purification par HYSYS

Composition massique	Désigne		PR	
	Tête de la colonne	Fond de la colonne	Tête de la colonne	Fond de la colonne
Hydrogène	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000
Azote	0.006	0.0000	0.0053	0.0000
Méthane	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000
Ethylène	0.1129	0.0000	0.1149	0.0000
Ethane	0.0033	0.0000	0.0034	0.0000
Propane	0.0064	0.0000	0.0068	0.0000
Isobutane	0.8580	0.2178	0.8580	0.2020
Butane	0.0150	0.0219	0.0114	0.0375
Hexène	0.0000	0.5678	0.0000	0.5732
Hexane	0.0000	0.1925	0.0000	0.1874
paramètres				
Température °C	68.12	138	67.97	138
Pression Kg/cm ²	14.20	14.40	14.20	14.40
Débit Kg/h	19597.33	32.83	19224,2614	30.91

Les résultats obtenus par simulation indiqués au-dessus, sont très proches de ceux fournis par le constructeur. Donc on peut confirmer que le modèle thermodynamique Peng-Robinson choisi est valide pour notre simulation.

VII.6.2. Simulation du cas réel :

La simulation du cas réel se base sur les données obtenues par calcul, et les paramètres couramment utilisés et qui ont été représentés dans le tableau VII.3.

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux suivant :

Tableau VII.3 : Composition des flux sortants de la section de purification

Composition molaire	<i>fond de la colonne (Purge)</i>	Soutirage	Off gas
Ethylène	0.0000	0.0133	0.7419
Isobutane	0.9994	0.9865	0.0315
Hexène	0.0006	0.0003	0.0000
Azote	0.0000	0.0000	0.2266

Tableau VII.4 : Paramètres des flux sortants de la section de purification

Paramètre	<i>fond de la colonne (Purge)</i>	Soutirage	Off gas
Température (°C)	78.96	75.11	-29
Pression (kg/cm ²)	13.40	13.35	12.45
Débit molaire (kmol/h)	16.13	190.3	29.6
Débit massique (kg/h)	937.6	10990	858.3

❖ Interprétation des résultats :

L'isobutane de recyclage (IBR) obtenu est presque pur, mais contient une quantité minime d'Hexène, mais le fond de la colonne (purge) et la sortie de tête du condenseur de la colonne d'évent d'éthylène 950-175 (l'off-gas) contiennent une quantité considérable d'isobutane qui est généralement envoyée vers torche, ce qui représente une perte importante.

- ❖ Calcul taux de récupération de l'isobutane :

*(Quantité isobutane récupéré / Quantité isobutane entré)*100*

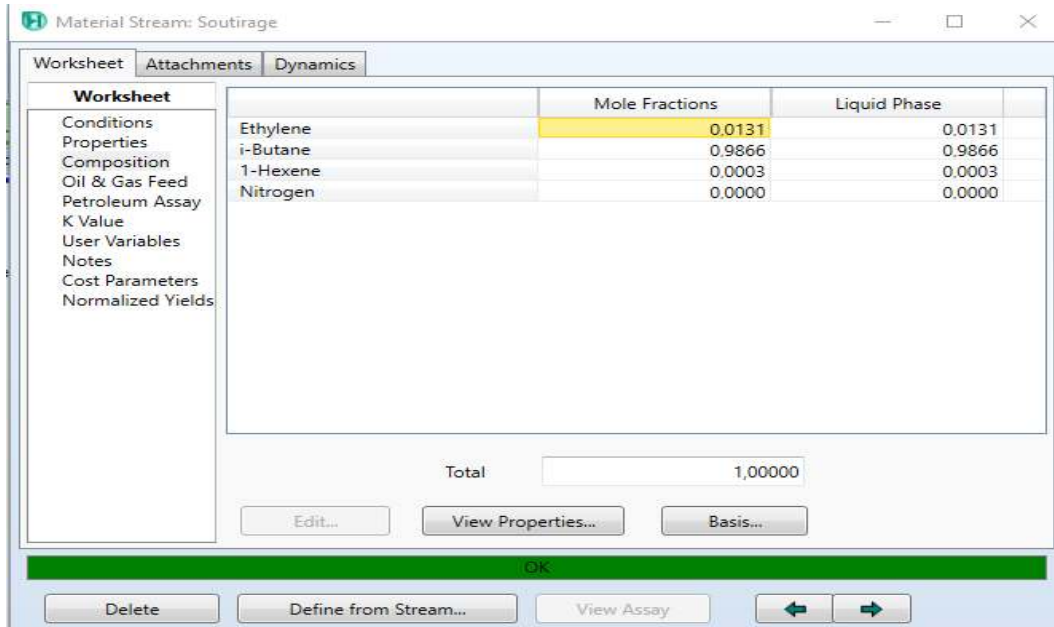


Figure VII.2 : Résultats de la composition du soutirage obtenu par HYSYS

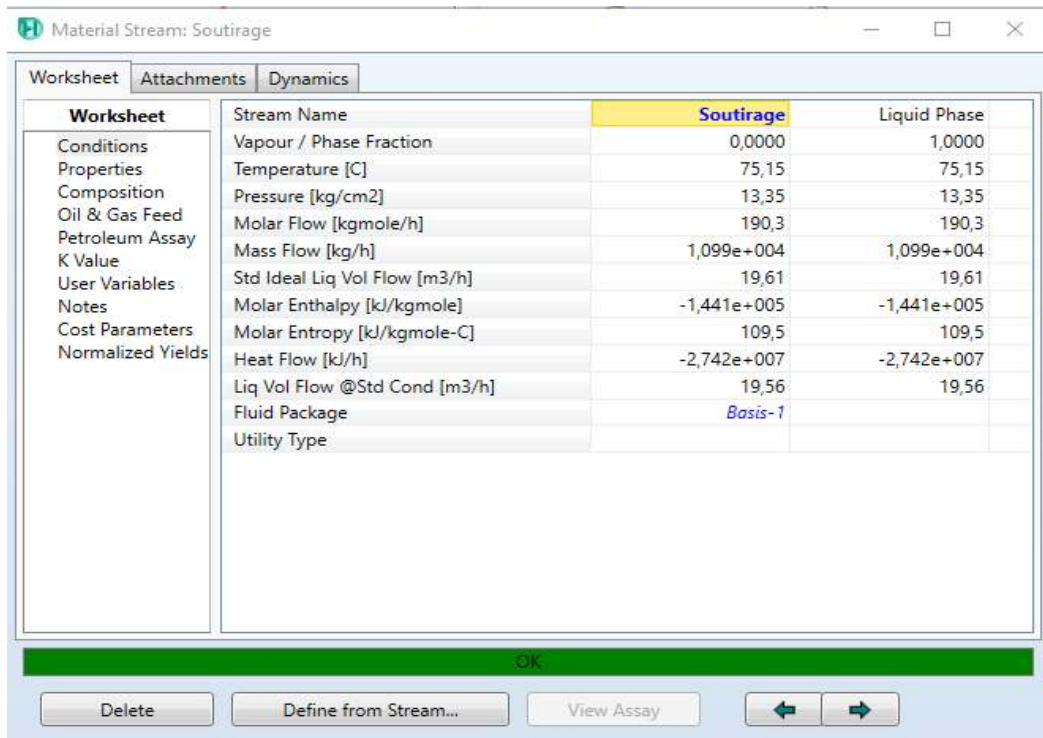


Figure VII.3 : Résultats des paramètres de soutirage obtenu par HYSYS

$$(0.9865*190.3) / (0.8673*237.6) *100=91.10\%$$

Le taux de récupération d'isobutane est de **91.10%**, ce taux est inférieur au taux désigné par les paramètres de design (**98%**), et ceci est principalement dû au changement du débit de la charge utilisée dans le réacteur et au changement des paramètres opératoires dans des diverses locations de l'unité.

VII.6.3. Amélioration du taux de récupération de l'isobutane :

Le but de cette partie est de minimiser les pertes dans l'off-gas et dans la purge de la colonne de purification d'isobutane 950-173 et réduire la teneur en Hexène dans le soutirage afin d'améliorer le taux de récupération de l'Isobutane.

Pour ce faire, on propose de changer deux paramètres : L'augmentation de la température du rebouillage dans l'échangeur 410-172, et la diminution de la température de condensation dans l'échangeur 410-174.

1) Modification des températures de rebouillage T_{reb} et condensation T_{cond} simultanément:

On augmente la température du fond de la colonne 950-173 à l'aide de rebouilleur 410-172 et on diminue la température de tête de la colonne d'évent éthylène à l'aide de condenseur 410-174 simultanément.

Tableau VII.5 : Résultats de changement des deux paramètres T_{reb} et T_{cond}

T_{reb} (°C)	78.96	80	90	100	110
T_{cond} (°C)	-29	-30	-32	-34	-36
$X'_{Ib/fond}$	0.9994	0.9801	0.8086	0.6601	0.5339
$X'_{Ib/Off-gas}$	0.0315	0.0292	0.0256	0.0222	0.0191
$X'_{hex/soutirage}$	0.0135	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
Le taux(%)	91.10	92.35	92.35	92.35	92.35

❖ Interprétation :

-L'augmentation de la température de rebouillage et la diminution de la température de la condensation en même temps résulte en une diminution de la fraction d'isobutane dans la purge et l'Off-gas et la diminution aussi de la fraction d'hexène dans IBR.

-En changeant les températures on a remarqué que à 80°C et plus, le taux de récupération reste constant et n'améliore plus (car $X'_{IB/soutrage}=1.000$) et donc pour qu'on atteigne le taux désiré, on va changer les débits molaires d'isobutane dans le soutirage jusqu'à l'obtention de **98%**.

2) Modification des débits molaires d'isobutane dans le soutirage :

On va changer les débits molaires d'isobutane dans le soutirage et on calcule le nouveau taux de récupération à chaque valeur jusqu'à l'obtention du taux souhaité.

Les résultats obtenus dans le tableau suivant :

Tableau VII.6 : Résultats de changement des débits molaires d'IBR

Débit molaire (kmol/h)	190.30	194.18	198.01	202
Le taux (%)	92.35	94.23	96.09	98.02

Les résultats sont représentés dans les figures ci-dessous :

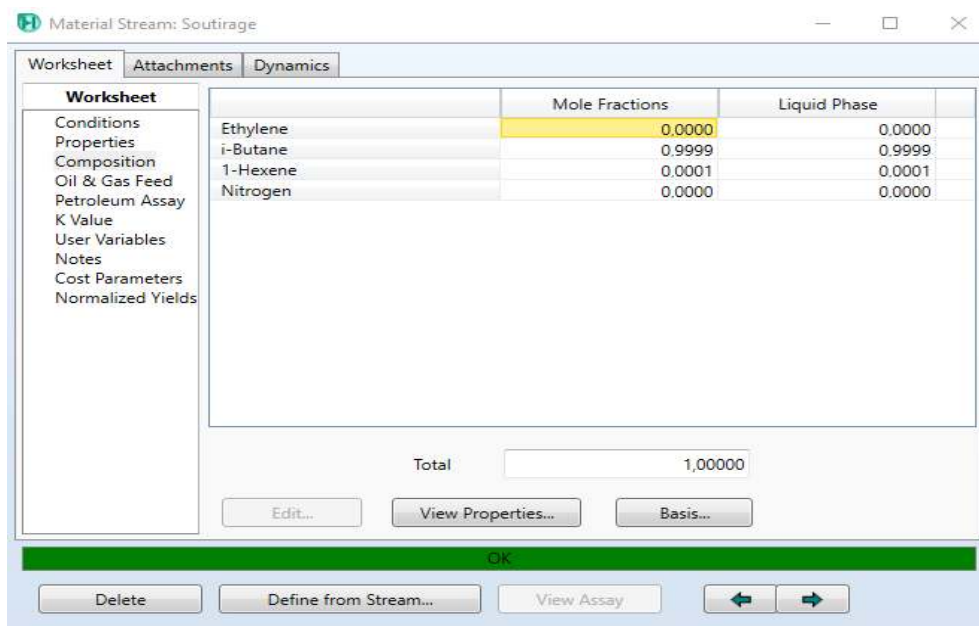


Figure VII.4 : Résultats des paramètres d'IBR obtenu par HYSYS

D'après les figures le **taux de récupération** est :

$$(0.9999*202) / (0,8673*237.6) *100= 98.02\%$$

Le nouveau taux de récupération d'isobutane est de **98.02%** est meilleur que le premier taux de récupération (**91.10%**), et cette différence permet de récupérer une quantité de plus qui est la suivante :

*Le gain en quantité récupéré = Le débit massique d'isobutane récupéré après
l'amélioration - Débit massique isobutane récupéré dans le cas actuel*

$$117407-10990=750\text{Kg/h}$$

✓ Le gain en quantité récupéré est de **750 Kg/h**

VII.7. Conclusion :

Le changement des paramètres opératoires résulte une diminution de la quantité perdue en isobutane dans la purge et l'Off-gas et la diminution de la fraction d'hexène dans le soutirage ce qui augmente le taux de récupération d'isobutane et permet de récupérer une quantité additionnelle de 540 tonnes mensuellement.

Le taux de récupération peut être amélioré si on diminue plus la température de condensation dans l'échangeur 410-174 et augmente la température de rebouillage simultanément et en changeant le débit molaire de l'isobutane dans le soutirage.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Le stage pratique que nous avons effectué au sein de l'unité CP2K de Skikda a été bénéfique vue qu'il nous a permis de vérifier pratiquement certaines connaissances théoriques acquises lors de nos études universitaires. Malgré la période de stage qui n'a pas été suffisante, Le premier contact avec le monde de l'industrie pétrochimique, nous a permis de remarquer deux choses, l'une est l'importance de la partie théorique, dont on doit comprendre l'explication scientifique du problème, et l'autre est l'importance de la pratique, dont on doit gérer les problèmes.

Au cours de ce stage, nous avons mis au point plusieurs problèmes techniques, parmi lesquels le problème de purification d'isobutane de recyclage au niveau de la colonne 950-173 (Colonne d'IBR), et la colonne 950-175 (Colonne d'évent d'éthylène) c'est le problème le plus proche de notre discipline.

Le taux de récupération de l'IBR dans la section de purification est supposé être récupéré à 98%, mais au cours de ces dernières années l'unité CP2K consomme des quantités importantes en isobutane frais. Le calcul du taux de récupération en se basant sur les paramètres de marche actuels a révélé que ce taux a diminué jusqu'à 91.10%.

Dans notre étude on a contribué à la résolution de ce problème par l'amélioration des paramètres de fonctionnement de la section de purification pour avoir une meilleure récupération d'isobutane de recyclage IBR afin d'améliorer la production de PEHD, éviter le bouchage du réacteur et minimiser l'achat de cette matière essentielle.

A l'aide du logiciel de simulation HYSYS, on a modifié les paramètres opératoires de la section en diminuant la température de condensation dans l'échangeur 410-174 de -29°C jusqu'à -36°C , et on a augmenté la température dans le rebouilleur de la colonne de purification 410-172 de 78.96°C jusqu'à 110°C et précisé le débit molaire à 202 Kmole/h pour améliorer la récupération de l'isobutane et diminuer la fraction d'hexène dans le soutirage. Cela nous a permis d'augmenter le taux de récupération de 91.10% jusqu'à 98% (valeur du design). Cette amélioration permet de récupérer 500 tonnes d'isobutane mensuellement, permettant de réduire la consommation d'isobutane frais.

RECOMMENDATIONS

La température du condenseur 410-174 a été diminuée jusqu'à -36°C , mais le condenseur fonctionne à -29°C dans les conditions de design, la révision de la boucle de réfrigération du propane peut permettre à revenir aux paramètres de design et ainsi diminuer les pertes en isobutane dans l'off-gas et augmente le taux de récupération de l'isobutane dans le soutirage.

La charge utilisée en ce moment représente environ 46% de la charge de design (18260 kg/h), ce qui influe sur le fonctionnement des plateaux de la colonne de purification 950-173, en diminuant le taux de récupération, l'augmentation de la charge jusqu'à 60% au minimum de la charge de design permettra d'avoir un fonctionnement optimal des plateaux améliorant le taux de récupération et permettra aussi de démarrer des équipements qui sont actuellement en by-pass, tel que la colonne déhexaniseuse 950-181.

Bibliographie

- [1] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Isobutane>
- [2] : (Congming Li, s.d.) , Journal of Saudi Chemical Society
- [3] : AIDE Mémoire Emilian Kaller (Génie chimique).
- [4] : Calcul technologique et simulation de rectification des gaz M^{elle} MOHAMED SEGHIR Zahira
- [5] : fiche technique de l'unité CP2K.
- [6] : Manuel d'opération, CP2K, INTEDRA.
- [7] : Miles Adel, mémoire de magister, Optimisation des cycles de liquéfaction du Gaz Naturel, université Montouri – Constatine, département de génie mécanique, 2009.
- [8] : Djebbari Abdel basset, mémoire de Master, Simulation d'une unité de production de méthanol à l'aide de l'Aspen HYSYS, Université Mohamed Khider Biskra, département de chimie industrielle, 2014.
- [9] : Varga Viktória « distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification et dans une colonne inverse » these en co-tutelle, 2006
- [10] : R. K. Sinnott « Chemical Engineering Design» VOLUME 6 FOURTH EDITION, Coulson & Richardson's Chemical Engineering, 2005

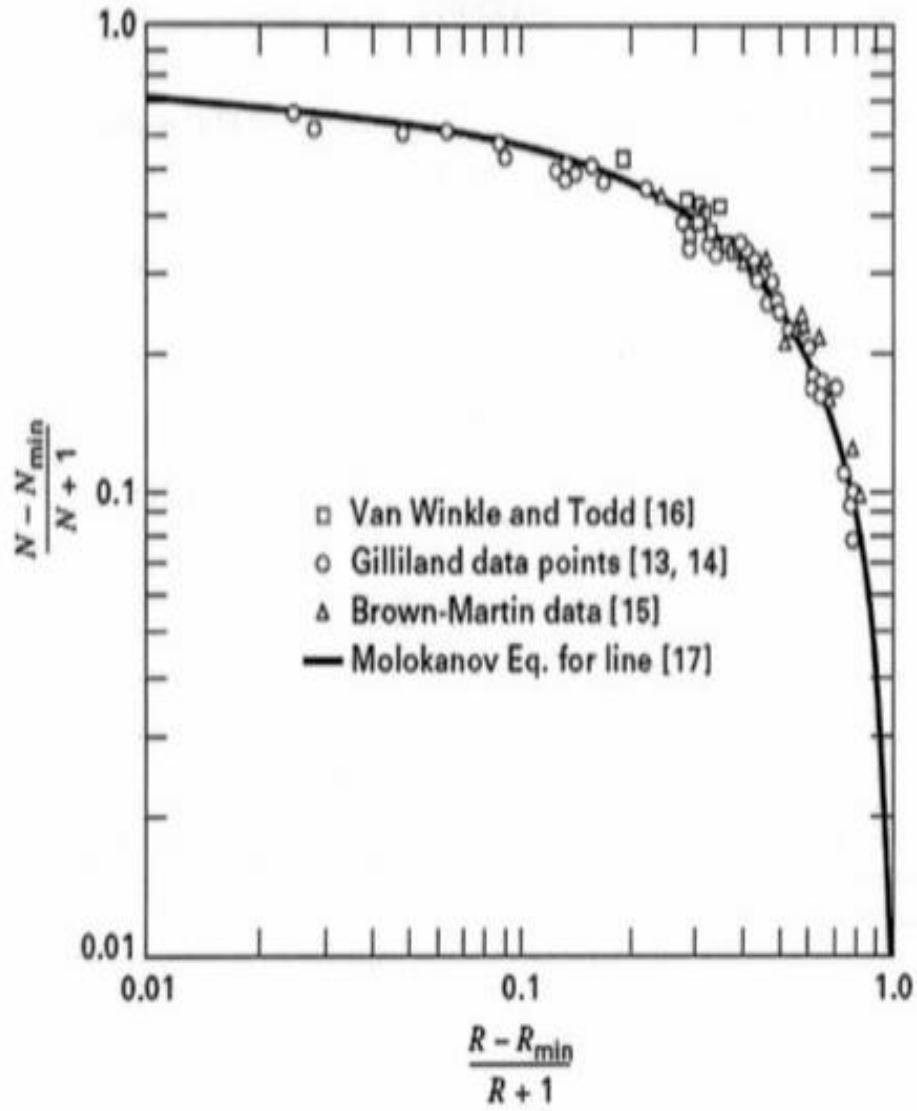
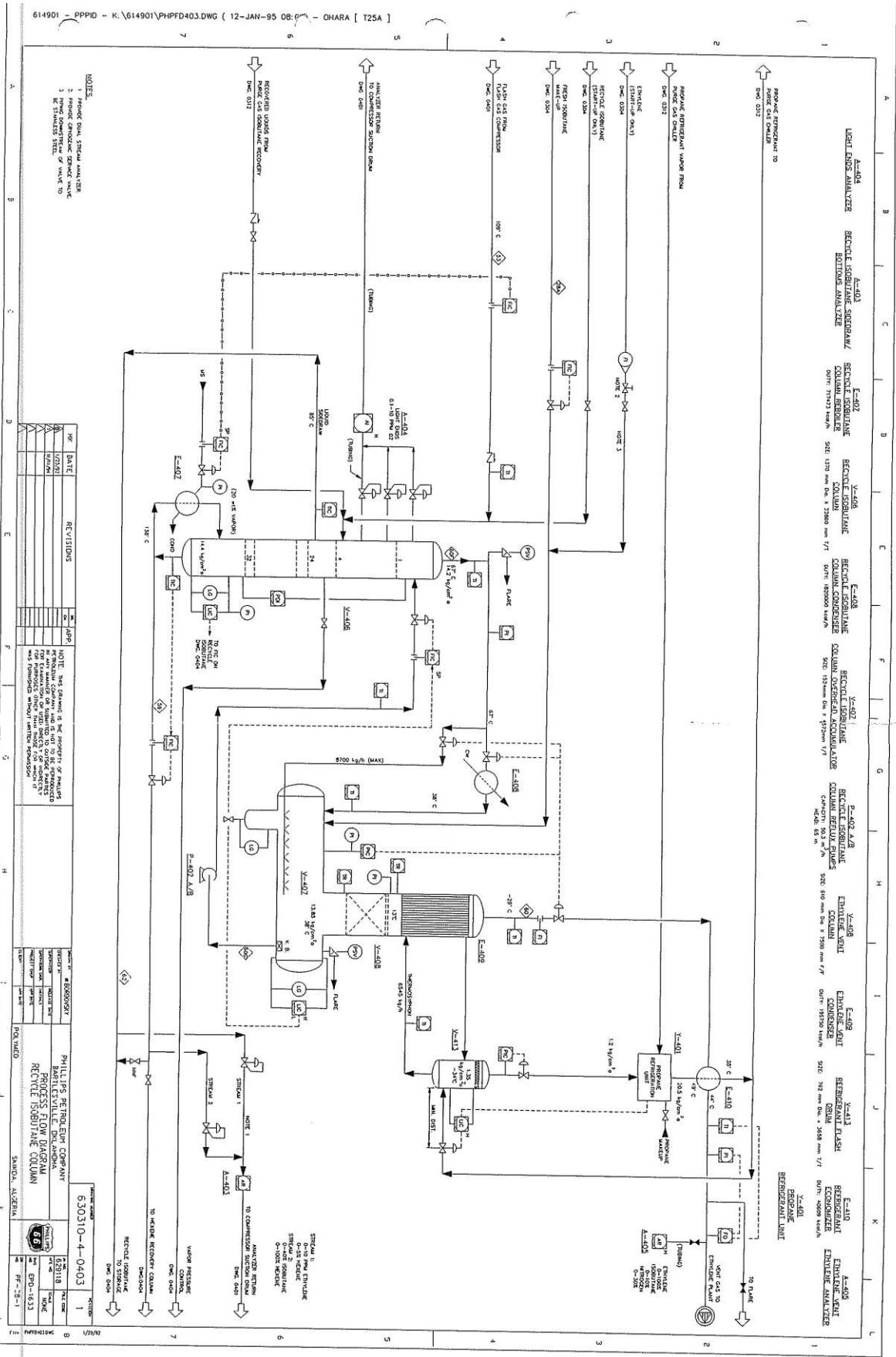


Diagramme de GILLILAND

Annexe



NOTES:
 1. Material Data, Special Analysis
 2. Process Control
 3. Process Control or Valve to
 be Standard Steel

NO.	DATE	REVISIONS	BY	APPD.
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

NOTE: This drawing is the property of Phillips Petroleum Company and is not to be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or by any information storage and retrieval system, without the prior written permission of Phillips Petroleum Company.

PROJECT	DESCRIPTION
PHILLIPS PETROL. UNIT COMPANY	BHILLESVILLE, OKLAHOMA
	RECYLE ISOBUTANE
	RECYLE ISOBUTANE COLUMN

PROJECT	DESCRIPTION
PHILLIPS PETROL. UNIT COMPANY	BHILLESVILLE, OKLAHOMA
	RECYLE ISOBUTANE
	RECYLE ISOBUTANE COLUMN

NO.	DATE	REVISIONS	BY	APPD.
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				


PHILLIPS PETROL. UNIT COMPANY
 BHILLESVILLE, OKLAHOMA
 RECYLE ISOBUTANE
 RECYLE ISOBUTANE COLUMN

614901 - PPPID - K:\614901\PHPPFD403.DWG (12-JAN-95 08:06) - CHARA [T25A]

Annexe

Stream Name	50	50A	51	52	53	59	60	60B	60C	60F
Component	Mole Wt									
Hydrogen	2.016	2.03	2.03	2.03	2.03	0.00	2.03	2.05	0.03	2.23
Nitrogen	28.013	83.74	83.74	83.74	83.74	0.00	100.92	104.20	3.28	119.40
Oxygen	31.999	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Methane	16.043	1.69	1.69	1.69	1.69	0.00	1.69	1.89	0.21	2.49
Ethylene	28.054	870.50	870.50	870.50	870.50	0.00	875.83	1,425.55	549.72	2,213.40
Ethane	30.070	19.73	19.73	19.73	19.73	0.00	19.88	39.39	19.51	65.46
Propane	44.097	17.47	17.47	17.47	17.47	0.00	6.48	37.08	30.60	127.15
n-Butane	58.124	13,061.13	13,061.13	13,061.13	13,061.13	0.72	49.35	742.94	693.59	16,816.71
i-Butane	58.124	377.64	377.64	377.64	377.64	0.00	0.39	5.72	5.33	249.92
1-Hexene	84.160	50.63	50.63	50.63	50.63	18.64	0.00	0.00	0.00	0.47
n-Hexane	86.178	16.10	16.10	16.10	16.10	6.32	0.00	0.00	0.00	0.10
H2O	18.015	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
polymer	28.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
catalyst	1.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mass Flow	kg/h	14,500.64	14,500.64	14,500.64	14,500.64	14,500.64	1,056.57	2,358.84	1,302.26	19,597.33
Molar Flow	kgmole/h	268.18	268.18	268.18	268.18	268.18	37.60	70.70	33.11	383.11
Volume Flow	m3/h	26.49	26.49	26.49	26.49	26.49	2.60	5.40	2.80	36.75
Design Flow	kg/h	18,260.00	18,260.00	18,260.00	18,260.00	18,260.00	1,430.00	3,200.00	1,780.00	24,610.00
Flowing Conditions										
Temperature	C	76.36	123.26	48.90	110.63	109.61	(28.89)	14.08	(28.89)	68.12
Pressure	kg/cm2 a	1.15	3.90	3.54	15.89	14.98	13.60	13.75	13.60	14.20
Energy	kcal/h	1.370E+06	1.680E+06	1.173E+06	1.497E+06	1.497E+06	4.387E+04	1.363E+05	-5.41E+04	1.613E+06
Density	kg/m3	2.13	6.52	7.49	32.41	30.24	21.54	21.75	539.57	32.09
Viscosity	cp	0.0093	0.0107	0.0087	0.0112	0.0111	0.0094	0.0103	0.1420	0.0103
Compressibility		0.98	0.96	0.94	0.81	0.83	0.86	0.87	0.05	0.78
Molecular Weight		54.07	54.07	54.07	54.07	54.07	28.10	33.36	39.34	51.15
Vapor Fraction		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00

Yields shown in this balance are for design only and are not to serve as a basis for any guarantee.
 Note: This drawing is the property of PHILLIPS PETROLEUM COMPANY and is to be reproduced in any manner or submitted to outside parties for examination or used directly or indirectly for purposes other than those for which it was furnished


Design	J. Coffin	11-Nov-94	 Phillips Petroleum Company Bartlesville, Oklahoma
Checked			
App'd	VB	23-Jan-92	
Rev. No. 1	J. Coffin	11-Nov-94	
Rev. No. 2			
Phillips Linear Polyethylene Process Material Balance			
Resin Type	5502	18,315	kg/h
POLYMED - Skikda, Algeria			
J/A	No.:	62-9118	
	Drawing	EPD-1633	
	No.:		
	Sheet	M-2-0	
	No.:		
	Page	6	
	No.:		

Annexe

Stream Name	60G	62	90	91	92	93	95	96	63	64
Component	Mole Wt									
Hydrogen	2.016	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Nitrogen	28.013	18.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxygen	31.999	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Methane	16.043	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ethylene	28.054	1,397.56	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03
Ethane	30.070	45.58	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
Propane	44.097	120.67	11.37	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	11.37	11.37
i-Butane	58.124	16,767.36	13,515.76	7.15	341.68	0.00	7.15	7.15	13,515.76	13,522.91
n-Butane	58.124	249.52	394.39	0.72	34.47	0.00	0.72	0.72	394.39	395.11
1-Hexene	84.160	0.47	40.42	18.64	813.92	1.62	17.03	17.03	40.42	57.44
n-Hexane	86.178	0.10	12.88	6.32	226.56	1.58	4.74	4.74	12.88	17.62
H2O	18.015	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
polymer	28.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
catalyst	1,000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mass Flow	kg/h	18,540.76	13,974.87	32.83	1,416.63	1,387.00	29.64	29.64	13,974.87	14,004.51
Molar Flow	kgmole/h	345.52	240.21	0.43	18.77	18.38	0.39	0.39	240.21	240.60
Volume Flow	m3/h	34.15	24.83	0.05	2.22	2.17	0.05	0.05	24.83	24.88
Design Flow	kg/h	23,190.00	17,100.00	700.00	1,630.00	1,600.00	660.00	660.00	17,100.00	18,100.00
Flowing Conditions										
Temperature	C	37.78	82.62	84.41	105.54	70.10	70.33	38.00	37.78	44.82
Pressure	kg/cm2 a	13.85	14.34	3.30	4.35	4.25	7.35	7.00	6.00	56.94
Energy	kcal/h	-8,944E+03	4,070E+05	1,604E+03	1,373E+05	6,737E+03	1,488E+02	-3,893E+02	-1,110E+04	5,085E+04
Density	kg/m3	516.15	466.46	17.43	12.29	586.09	586.65	622.49	535.32	542.83
Viscosity	cp	0.1295	0.0969	---	0.0086	0.1510	0.1508	0.2012	0.1477	0.1413
Compressibility		0.05	0.06	---	0.89	0.02	0.03	0.03	0.02	0.23
Molecular Weight		53.66	58.18	76.31	75.47	75.47	75.47	75.47	58.18	58.21
Vapor Fraction		0.00	0.00	0.51	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Yields shown in this balance are for design only and are not to serve as a basis for any guarantee.

Note: This drawing is the property of PHILLIPS PETROLEUM COMPANY and is not to be reproduced in any manner or submitted to outside parties for examination or used directly or indirectly for purposes other than those for which it was furnished without written permission.

Design	J.Coffin		Phillips Petroleum Company Bartlesville, Oklahoma
Checked		Phillips Linear Polyethylene Process Material Balance	
App'd	VB		
Rev. No.1	23-Jan-92	Resin Type	5502
	J.Coffin	kg/h	18,315
Rev. No.2	11-Nov-94	POLYMED - Skikda, Algeria	
		Page	7
		Sheet	M-2-0
		Drawing	EPP-1633
		No.:	62-9118
		JA	