

13/89

وزارة التعليم العالي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

1Ex

## ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT G-CHIMIQUE

### PROJET DE FIN D'ETUDES

#### S U J E T

Contribution à l'élaboration  
d'un Logiciel de Simulation  
des procédés de Fabrication  
du Chlorure de Vinyle

Proposé par :

M<sup>r</sup> M. BENIDDIR

Etudié par :

M<sup>r</sup> K. KAFOUFI

Dirigé par :

M<sup>r</sup> M. BENIDDIR .

PROMOTION : Juin 89



III. DESCRIPTION DU LOGICIEL	
III.1.Chaine de Simulation.....	33
III.2.Dessin assisté par ordinateur (D.A.O).....	35
III.3.Description du Logiciel.....	38
A. Flowsheet.....	38
B. Section de Chloration.....	39
C. Section de Craquage.....	41
D. Section d'Oxychloration.....	42
E. Section de Rectification.....	43
III.4.Réalisation des Calculs.....	44
CONCLUSION.....	57



## INTRODUCTION:

Le chlorure de vinyle ou le monochloroethylene ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ), connu depuis le debut du XIX siecle, est employe pour l'essentiel sous forme liquide à la fabrication du polychlorure de vinyle .

Le chlorure de vinyle est prepare industriellement selon trois procédés principaux:

- L'hydrchloration de l'acethylene
- La chloration de l'ethylene suivit de la pyrolyse
- L'oxychloration de l'ethylene combinée à la chloration

Il y a quelques années la construction des unites industrielles s'effectuée à base de calculs et d'essais pratiques qui necessaient enormement de temps et d'efforts.

L'avènement de l'outil informatique a permis à l'homme de surmonter ces inconvenients, de sorte que de nos jours la majorite des installations chimiques ou petrochimiques sont simulées sur ordinateur avant leur construction.

Notre travail consiste à elaborer un logiciel de simulation du procede de fabrication du chlorure de vinyle par combinaison de l'oxychloration et de la chloration de l'éthylene.

Nous distinguons deux grandes parties:

Dans la premiere: une retrospective bibliographique nous a permis d'exposer et de commenter les procedes principaux exploites à l'echelle industrielle.

Dans la seconde partie: nous avons décrit notre logiciel proprement dit en insistant, d'abord sur le graphisme, ensuite les eclarcissement theorique et les calculs enfin.



## I- ETUDE DU PROCEDE

Le procédé que nous allons étudier consiste à obtenir le chlorure de vinyle par combinaison de la chloration et l'oxychloration de l'éthylène.

Dans une première étape il s'agit de produire le 1,2 dichloroethane par deux réactions distinctes (indépendantes) qui sont :

- La chloration de l'éthylène
- L'oxychloration de l'éthylène

Dans une seconde étape, il s'agit d'obtenir le chlorure de vinyle par craquage thermique du 1,2 dichloroethane.

Le principe du procédé peut être schématisé par la fig-1-

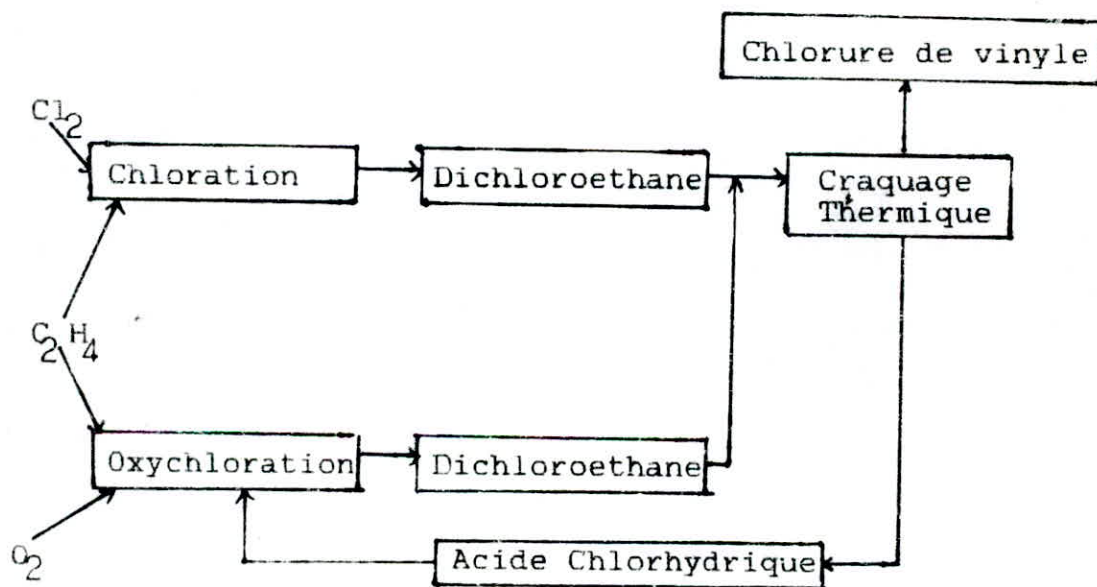


Fig - 1 - Schématisation du Procédé

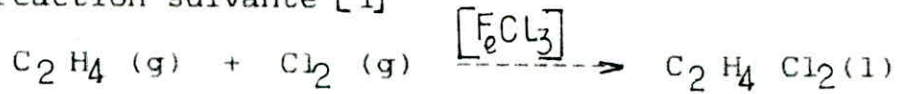
## I-1 ETUDE DES REACTIONS CHIMIQUES

Comme le montre la fig -1- les réactions qui interviennent dans la fabrication du chlorure de vinyle sont :

- La chloration de l'éthylène
- Le craquage thermique du 1,2 dichloroethane
- L'oxychloration de l'éthylène

### I-1.1 CHLORATION DE L'ETHYLENE

La chloration de l'éthylène consiste à additionner le chlore sur l'éthylène en présence d'un catalyseur métallique selon la réaction suivante [1]

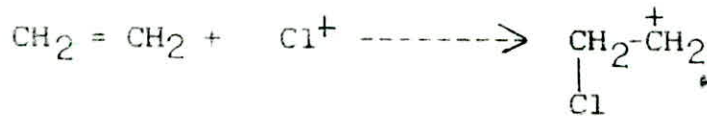


Le mécanisme réactionnel attribué à cette réaction est le suivant

Le catalyseur  $\text{FeCl}_3$  permet la dissociation ionique de la molécule du chlore selon la réaction suivante :

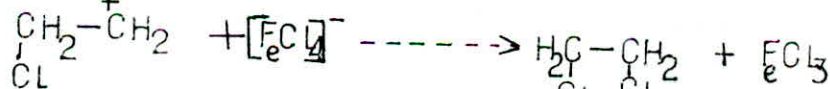


L'ion électrophile  $\text{Cl}^+$  attaque la double liaison de l'éthylène



le carbocation :  $\begin{array}{c} \text{CH}_2^+ - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$  réagit avec l'ion  $[\text{FeCl}_4]^-$

Pour donner le 1,2 dichloroethane et reconstituer le catalyseur



D'après le mécanisme proposé, il s'avère que la chloration de l'éthylène est une réaction d'addition ionique de nature électrophile.

Lorsque cette réaction a lieu en phase liquide, elle fait intervenir une réaction secondaire, qui est la formation du trichloroethane :



Cette dernière est une réaction de substitution radicalaire

I-1.1.1 ASPECT THERMODYNAMIQUE

a - Enthalpie de formation standard :

l'enthalpie standard de formation est définie par :

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{f_{\text{Pds}}}^\circ - \Delta H_{f_{\text{react}}}^\circ$$

ou l'indice "o" indique l'état standard, soit une température de 25°C et une pression de 1 atmosphère

$$\Delta H_{f_{\text{Pds}}}^\circ = \Delta H_f^\circ (C_2H_4Cl_2)$$

$$\Delta H_{f_{\text{react}}}^\circ = \Delta H_f^\circ (Cl_2) + \Delta H_f^\circ (C_2H_4)$$

L'enthalpie de formation standard de chaque constituant est donnée par la littérature : [2]

corps :	$\Delta H_f^\circ$ (Kcal/mol)
Cl <sub>2</sub>	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	12,50
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	-39,49

d'où

$$\Delta H_f^\circ = -39,49 - (12,50 + 0)$$

$$\Delta H_f^\circ = -51,99 \text{ Kcal/mol}$$

b- Variation de l'enthalpie en fonction de la température :

D'après la loi de KIRCHOFF :

$$\Delta H_T = \Delta H_f^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT$$

d'où  $\Delta H_T$  est l'enthalpie de réaction à la température T

Comme la capacité calorifique "Cp" dépend de la température et qu'on peut écrire  $c_p = f(T)$  comme :

$$C_p = a + bT + cT^2 \dots$$



Pour déterminer les coefficients a, b, c il faut connaître trois valeurs de Cp a trois températures différentes :

$(C_{p1}, T_1)$  ;  $(C_{p2}, T_2)$  ;  $(C_{p3}, T_3)$ , qui sont fournies dans le tableau 1-1.

Tel que :

$$c = \frac{C_{p1}}{(T_1 - T_2)(T_1 - T_3)} + \frac{C_{p2}}{(T_2 - T_1)(T_2 - T_3)} + \frac{C_{p3}}{(T_3 - T_1)(T_3 - T_2)} \quad (3)$$

$$b = \frac{C_{p1} - C_{p2}}{(T_1 - T_2)} - c(T_1 - T_2) \quad (4)$$

$$a = C_{p1} - bT_1 - cT_1^2 \quad (5)$$

Selon les données de la littérature, nous déterminons les constantes a, b, c pour chaque constituant (voir tableau-2-)

Dans le tableau -1- sont regroupés les capacités calorifiques du chlore, de l'éthylène et du 1,2 dichloroethane en fonction de la température: [4]

Tableau -1-:  
Capacité calorifique à différentes températures  
en cal/ d°

T° K	Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
298	8,115	10,24	30,90
400	8,44	12,67	22,00
800	8,88	20,03	30,40

La substitution des (Cp,T) dans les équations (3), (4), (5) nous permet de déterminer les coefficients a, b, c qui sont regroupés dans le tableau -2-

Tableau -2-

	Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
a	7,408	4,077	31,3
b	$3,611 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$	0,0653
c	$4,16 \cdot 10^{-6}$	$1,080 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$

Comme  $\Delta C_p$  est définie par :

$$\Delta C_p = C_p(C_2H_4Cl_2) - C_p(C_2H_4) - C_p(Cl_2)$$

$$\Delta C_p = A + BT + CT^2$$

avec :

$$A = a(C_2H_4Cl_2) - a(C_2H_4) - a(Cl_2)$$

$$B = b(C_2H_4Cl_2) - b(C_2H_4) - b(Cl_2)$$

$$C = c(C_2H_4Cl_2) - c(C_2H_4) - c(Cl_2)$$

$$\text{d'où : } \Delta H = \Delta H_f^\circ + \int_{298}^T A \cdot dT + \int_{298}^T BT \cdot dT + \int_{298}^T CT^2 \cdot dT$$

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ + A(T-298) + B/2 (T^2-298^2) + C/3 (T^3-298^3) \quad (6)$$

$$\text{avec : } A = 19,815$$

$$B = +0,043$$

$$C = +2,31 \cdot 10^{-4}$$

Exemple de calcul :

$$\text{à } T = 60 \text{ soit } T = 333 \text{ K}$$

$$\Delta H = -209 \text{ Kj/mol}$$

ou

$$\Delta H = -50,02 \text{ Kcal/mol}$$



### I-1.1.2 ASPECT CINÉTIQUE[5]

La chloration de l'éthylène en phase liquide dans le 1,2 dichlorethane est suivi d'une réaction secondaire qui est la chloration du 1,2 dichlorethane et qui est une réaction de substitution radicalaire.

la chloration de l'éthylène est connue comme étant une réaction d'ordre deux (2), c'est à dire d'ordre un (1) par rapport à chaque réactif:



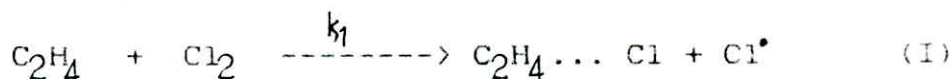
avec:

$$R_1 = k_{R1} [Cl_2] [C_2H_4]$$

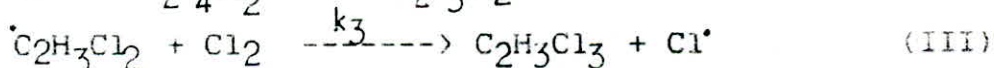
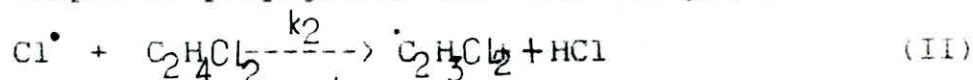
La réaction de substitution du chlore et du dichloroethane suit on mécanisme radicalaire en chaîne



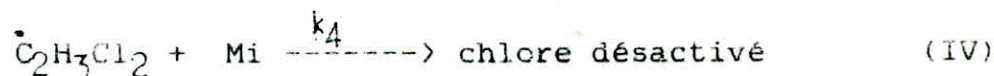
En absence de lumière et de chaleur, l'initiation de la chaîne radicalaire se fait par interaction entre le chlore et l'éthylène :



Les étapes de propagation sont données par :

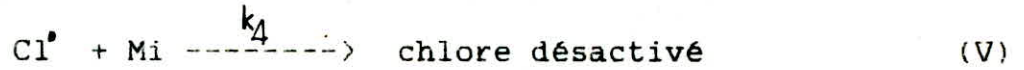


L'étape de terminaison est due soit à la collision entre molécules entourantes, qui désactivent le radical dichloroethyl :



ou Mi représente les molécules entourantes.

soit la terminaison est due à la désactivation du radical chlore:



- cas où l'étape terminale est contrôlée par la réaction (IV)

$$R_2 = \left\{ \frac{k_1 \cdot k_2 [\text{C}_2\text{H}_4 \text{Cl}_2]}{k_4 \cdot \text{Mi}} - k_1 \right\} [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Cl}_2]^2$$

donc la réaction est d'ordre un (1) par rapport à l'éthylène et d'ordre deux (2) par rapport au chlore

soit

$$R_2 = k_{R_2} [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Cl}_2]^2$$

- cas où l'étape terminale est contrôlée par la réaction (V)

donc

$$R_2 = \left\{ \frac{k_1 k_2 \text{C}_2\text{H}_4 \text{Cl}_2}{k_4 \text{Mi}} \right\} \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] [\text{Cl}_2]$$

donc de premier ordre par rapport au chlore et l'éthylène

### I - 1.1.3 ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE : [6]

- Rappel de la théorie des deux films :

Si deux phases fluides I et II, contenant le même constituant  $i$ , dans des concentrations différentes, alors il y aura transfert du composé  $i$  de la phase la plus concentrée vers la phase la moins concentrée.

Nous allons examiner une situation où le transfert du constituant  $i$  se fait de la phase I vers la phase II et où sa concentration est respectivement  $C_i$  et  $C_i^e$ , la loi de transfert la plus simple pour exprimer le flux de matière est :

$$N_i = K_{iI} (C_{iI} - C_{iI}^e) \quad (7)$$

ou

$N_i$  : flux de transfert de matière de la phase I vers la phase II

$C_{iI}^e$  : concentration d'équilibre, c'est la concentration du constituant  $i$  lorsque les deux phases sont en équilibre.

$C_{iI}$  : concentration du constituant  $i$  au sein de la phase I

$K_{iI}$  : coefficient globale de transfert de matière.

Il est également possible d'exprimer le flux de transfert de matière par rapport à la phase II :

$$N_i = K_{iII} (C_{iII}^e - C_{iII}) \quad (8)$$

Il existe une autre expression du flux, si on admet que l'équilibre s'établit à l'interface :

$$N_i = K'_{iI} (C_{iI} - C_{iI}^*) \quad (9)$$

ou par :

$$N_i = K'_{iII} (C_{iII}^* - C_{iII}) \quad (10)$$

ou  $K'_{iI}$  et  $K'_{iII}$  sont appelés coefficients de transfert de films en phase I et II respectivement.



$C_{iI}^*$  et  $C_{iII}^*$  sont appelés concentration à l'interface coté phase I et coté phase II.

La relation d'équilibre entre les concentrations des deux phases sera directement traduite par une courbe dans un graphique  $C_{iI}$  en fonction  $C_{iII}$  comme il apparaît sur la figure-2-

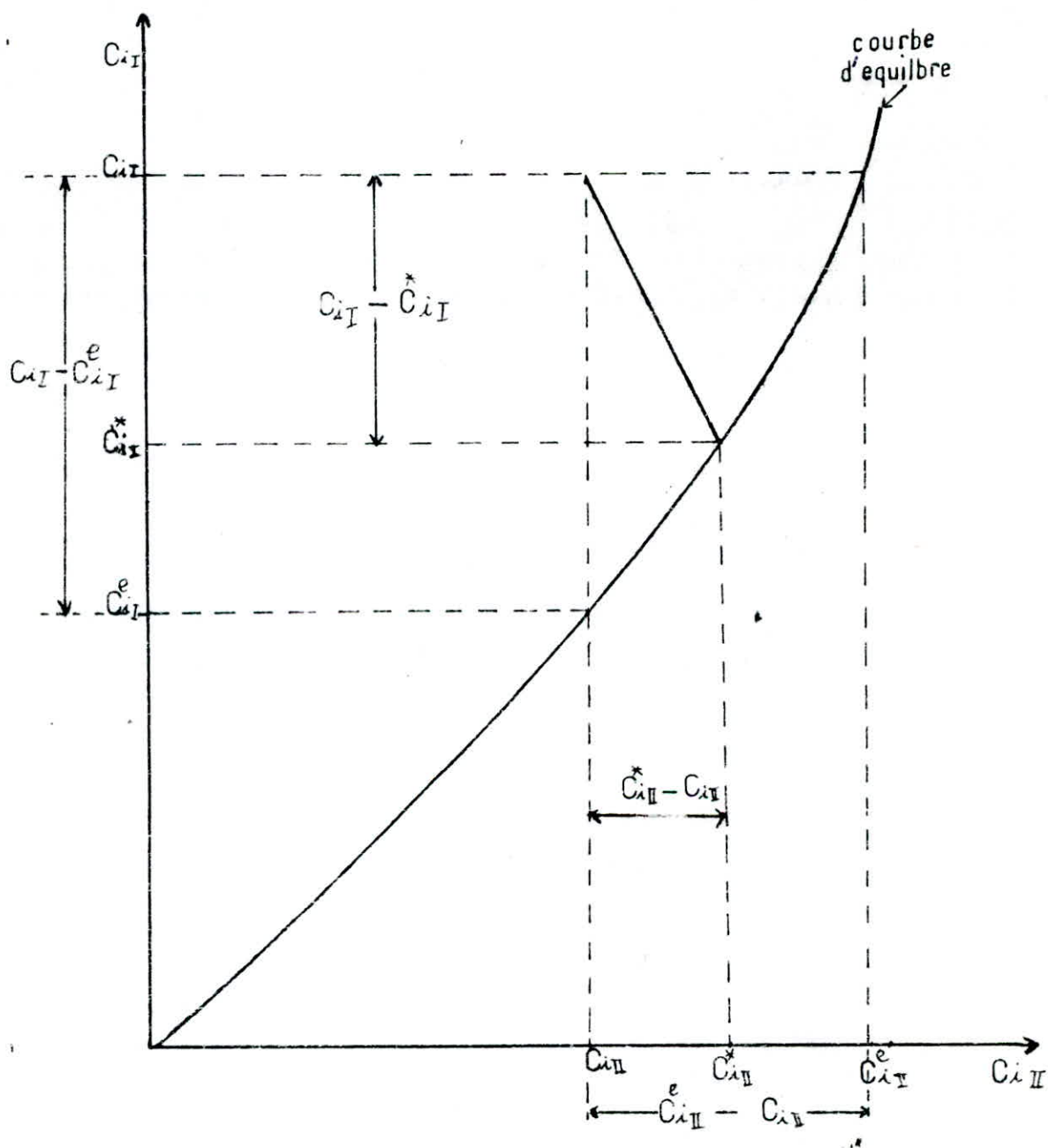


Fig - 2 - écarts à l'équilibre durant un transfert entre deux phase.

avec  $\bar{C}_{iI}^e = m \cdot C_{iII} + P$  (11)

$$C_{iI} = m C_{iII} + P \quad (12)$$

d'où  $\frac{K_{iII}}{K_{iI}} = m$  (13)

et la relation qui lie le coefficient global de transfert au coefficient de film :

$$\frac{1}{K_{iI}} = \frac{1}{K'_{iI}} + \frac{m}{K'_{iII}} \quad (14)$$

$$\frac{1}{K_{iII}} = \frac{1}{K'_{iII}} + \frac{1}{m K'_{iI}} \quad (15)$$

Si les films sont supposés immobiles et d'épaisseur  $x_I$  et  $x_{II}$  par application de la loi de FICK relative au transfert de matière par diffusion moléculaire il vient que :

$$N_i = D_{iI} \frac{C_{iI} - C_{iI}^*}{x_I} = D_{iII} \frac{C_{iII}^* - C_{iI}}{x_{II}} \quad (16)$$

$D_{iI}$  et  $D_{iII}$  étant les coefficients de diffusion moléculaire de  $i$  en phase I et II respectivement de sorte que :

$$K'_{iI} = \frac{D_{iI}}{x_I} \quad (17)$$

$$K'_{iII} = \frac{D_{iII}}{x_{II}} \quad (18)$$

Dans le cas de la chloration d'éthylène, il y a transfert simultané du chlore et de l'éthylène de la phase gazeux vers la phase liquide.

BALASU BRAMANIAN et Co 7 ont proposé un modèle de film représenté en fig -3-

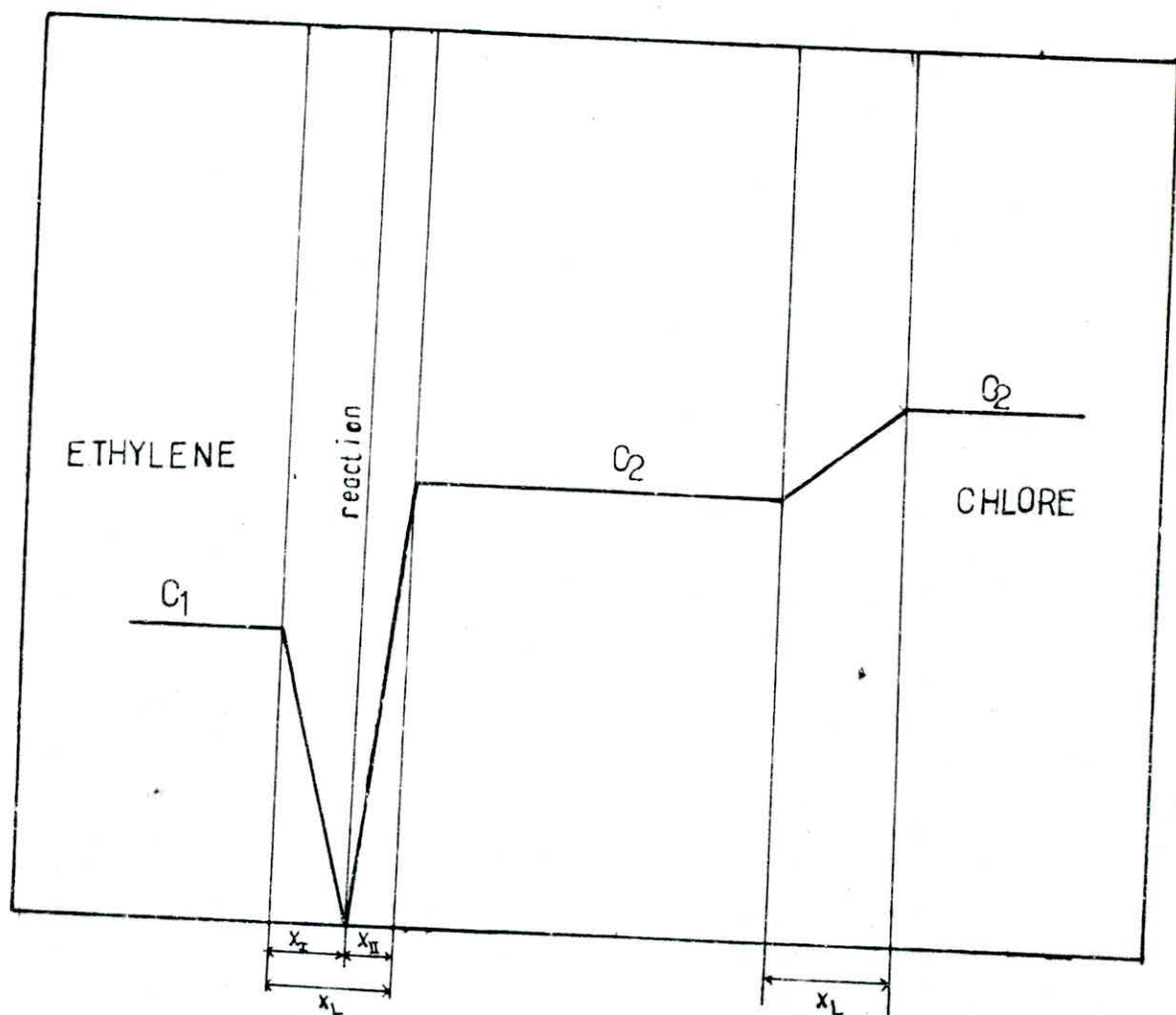


fig - 3 - Modél de film pour la chloration de l'éthylène

est : L'expression du flux de transfert de matiere proposé

$$N_1 = 1/2 K_1' \cdot C_1^e \left( 1 + \frac{D_2 \cdot C_2^e}{D_1 \cdot C_1^e} \right) \quad (19)$$

ou  $C_1^e$ ,  $C_2^e$  sont les concentration de l'éthylène et du chlore à l'équilibre respectivement

A partir de l'équation (19) et de la loi d'Henry :  
 (P = C<sup>e</sup> / H), une expression du nombre de mole gramme  
 (qui reagissent par unité de volume et de temps) R; est donnée par:

$$R = 1/2 K_1' \cdot P_1 \left( \frac{1}{H_1} + \frac{D_2 P_2}{D_1 P_1} \frac{1}{H_2} \right) \quad (20)$$

avec  $k_1' = a \cdot k_1 = 0,16 \cdot v_1^{0,67}$

ou a: est l'aire interfaciale par unité de volume  
 H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>: constantes d'Henry relatives à l'éthylène  
 et au chlore respectivement.

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>: pression partielle de l'éthylène et du chlore  
 v<sub>1</sub>: vitesse linaire de l'éthylène.

[R] = mol.g/cm/h

[K] : h<sup>-1</sup>

[v] : cm/h

[H] : atm . cm<sup>3</sup>/g.mol

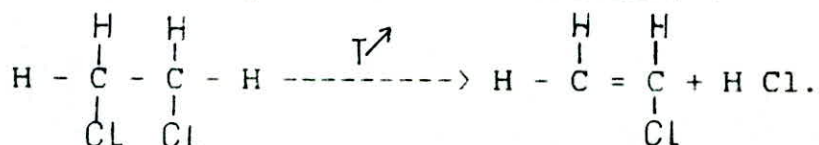
[P] : atm .



I-2 CRAQUAGE DU 1,2 DICHLORETHANE :

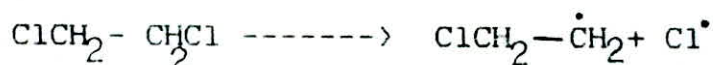
Le craquage thermique est le procédé qui permet la transformation du dichlorethane en chlorure de vinyle par rupture des liaisons C-H et C-Cl du dichlorethane sous l'effet de la chaleur, donc l'énergie fournie doit être plus grande que les énergies de liaisons des molécules C-H et C-Cl.

La réaction globale est la suivante :



Le mécanisme qui a été proposé est le suivant: [8]

- première étape initiation :



Lors de cette première étape il faut fournir une énergie égale à l'énergie de dissociation de la molécule -C-Cl

Etape de propagation :



Le radical  $\text{Cl}^\bullet$  formé lors de l'étape d'initiation réagit avec la dichlorethane pour donner l'acide chlorhydrique et le radical  $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2^\bullet$  qui à son tour donne naissance aux radicaux  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$

- Etape de Rupture :



Lors de cette étape il y a rupture de la chaîne radicalaire par combinaison des radicaux libres, et formation du chlorure de vinyle et d'acide chlorhydrique.

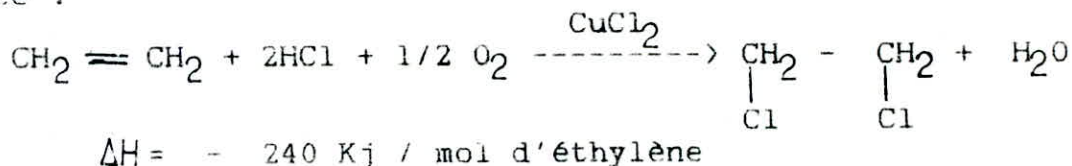
La réaction est du premier ordre par rapport au dichlorethane et, est endothermique caractérisée par un :

$$H = + 71 \text{ kJ/mol.}$$

Lors du craquage du 1,2 dichloroethane, il apparait un grand nombre de sous produits : les uns proviennent de réaction consécutives de chloration du chlorure de vinyle et de ses dérivés obtenus par déshydrochloration (tri, tetra, penta-chlorethane, perchlorethane, dichlorethylène, trichlorethylène, perchlorethylène), les autres, de l'hydrochloration du chlorure de vinyle (dichloro 1-1 ethane), d'autre encore de réactions de décomposition (acétylène, ou de transformation d'impuretés initialement présentes (éthylène, butadiène, benzène...etc).

### I-3- OXYCHLORATION DE L'ETHYLENE [9]

La réaction mise en oeuvre répond à l'équation globale suivante :

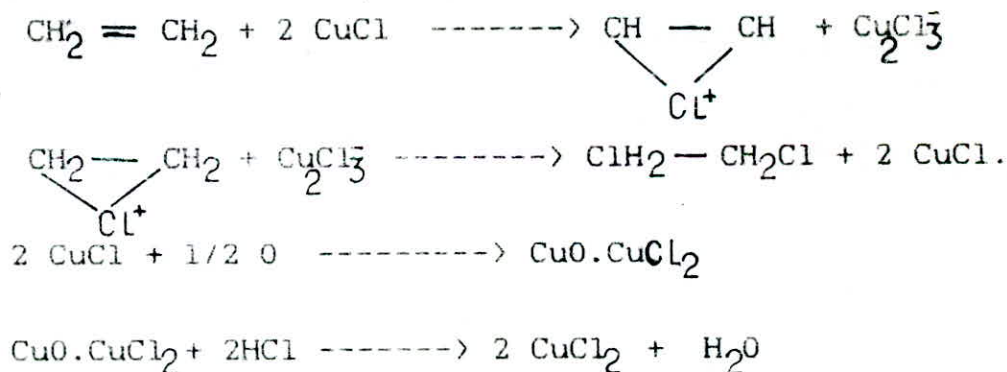


La réaction se déroule normalement vers 300-350°C, sous 1 à 3 atm absolue. Mais à ce niveau de température, elle s'accompagne de la formation d'un grand nombre de sous produits : chlorure d'éthyle (dés 250°C), chlorure de vinyle, chloral, dichlorethylène, trichlorethylène, trichlorethane, chlore de vinylidène, gaz carbonique, oxyde de carbone ...etc.

Les impuretés contenues dans l'éthylène donnent dés 300°C : chlorures de méthyle et de méthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone ...etc).

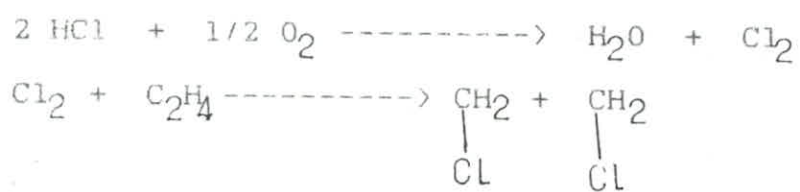
Afin d'opérer à plus basse température et améliorer la sélectivité, on utilise des catalyseurs à base de chlorure de cuivre. Le mécanisme de leur intervention peut s'expliquer par la formation avec l'éthylène d'un complexe, susceptible ensuite de se transformer en dichlorethane.

Dans ces conditions le schéma réactionnel le plus souvent admis se présente ainsi : [10]



Remarque :

Le mecanisme de la réaction reste mal connu par les chercheurs de sorte que d'autres hypothèses ont été faites tel que : [11]





## II-MISE EN OEUVRE INDUSTRIELLE DES REACTIONS CHIMIQUES

### II-1- CHLORATION (Aperçu Général)

La réaction de chloration d'éthylène peut s'effectuer en phase gazeuse ou en phase liquide, mais la totalité des procédés industriels opèrent en phase liquide, par conséquent nous serons amenés à étudier uniquement cette dernière catégorie de procédés.

Les réactifs sont introduits à l'état gazeux dans un réacteur contenant du 1,2 dichlorethane dans lequel est dissoute une faible quantité de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) afin d'assurer une catalyse ionique qui permet d'atteindre une sélectivité sur l'éthylène (rapport molaire du dichlorethane formé et de l'éthylène transformé est approximativement 99%)

Malgré cela, le rendement reste limité par la réaction de substitution radicalaire conduisant au trichlorethane.

#### II 1-1 PROCEDE MUTSUI-TOATSU : (JAPON)

Procédé exploité à SKIKDA.

L'éthylène et le chlore sont introduits dans un réacteur, disposé verticalement, fig-4.a- par l'intermédiaire des conduites (1) et (2) qui distribuent les réactifs dans un système de buses (3) qui à leur tour pulvérisent les réactifs gazeux sous forme de bulles dans la phase liquide cette façon de procéder assure un certain mélangeage de réactifs et une plus grande surface de contact.

La transformation a eu lieu vers  $90^\circ\text{C}$ , c'est à dire une température voisine du point d'ébullition du 1,2 dichlorethane, de sorte à pouvoir soutirer le produit du réacteur sous forme gazeuse.

Un condenseur (E) fig-4b-surmonte le réacteur(R) sert à condenser le dichlorethane soutiré, dont une partie est recyclée dans le réacteur en trois points différents (fig-4a).

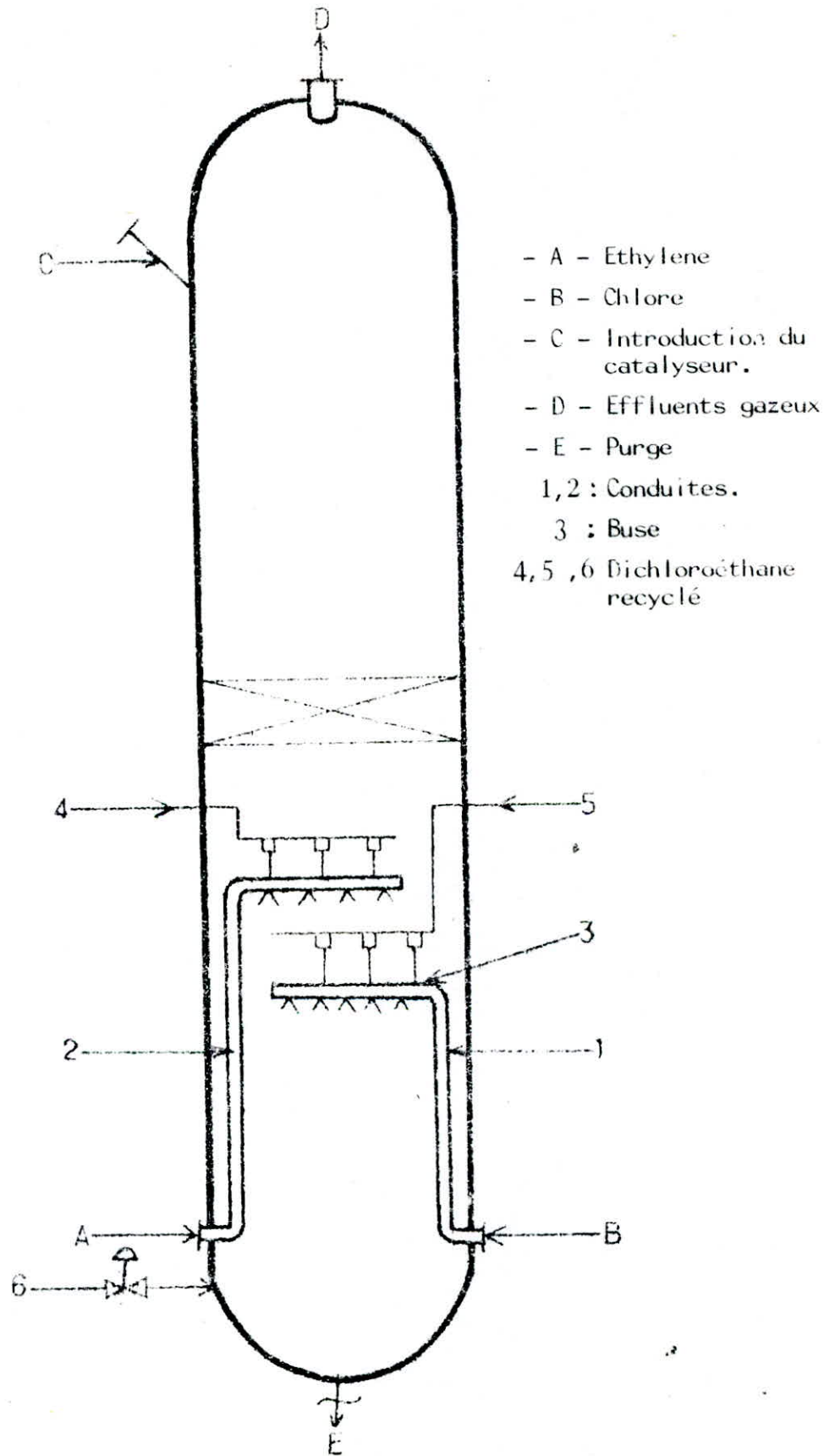
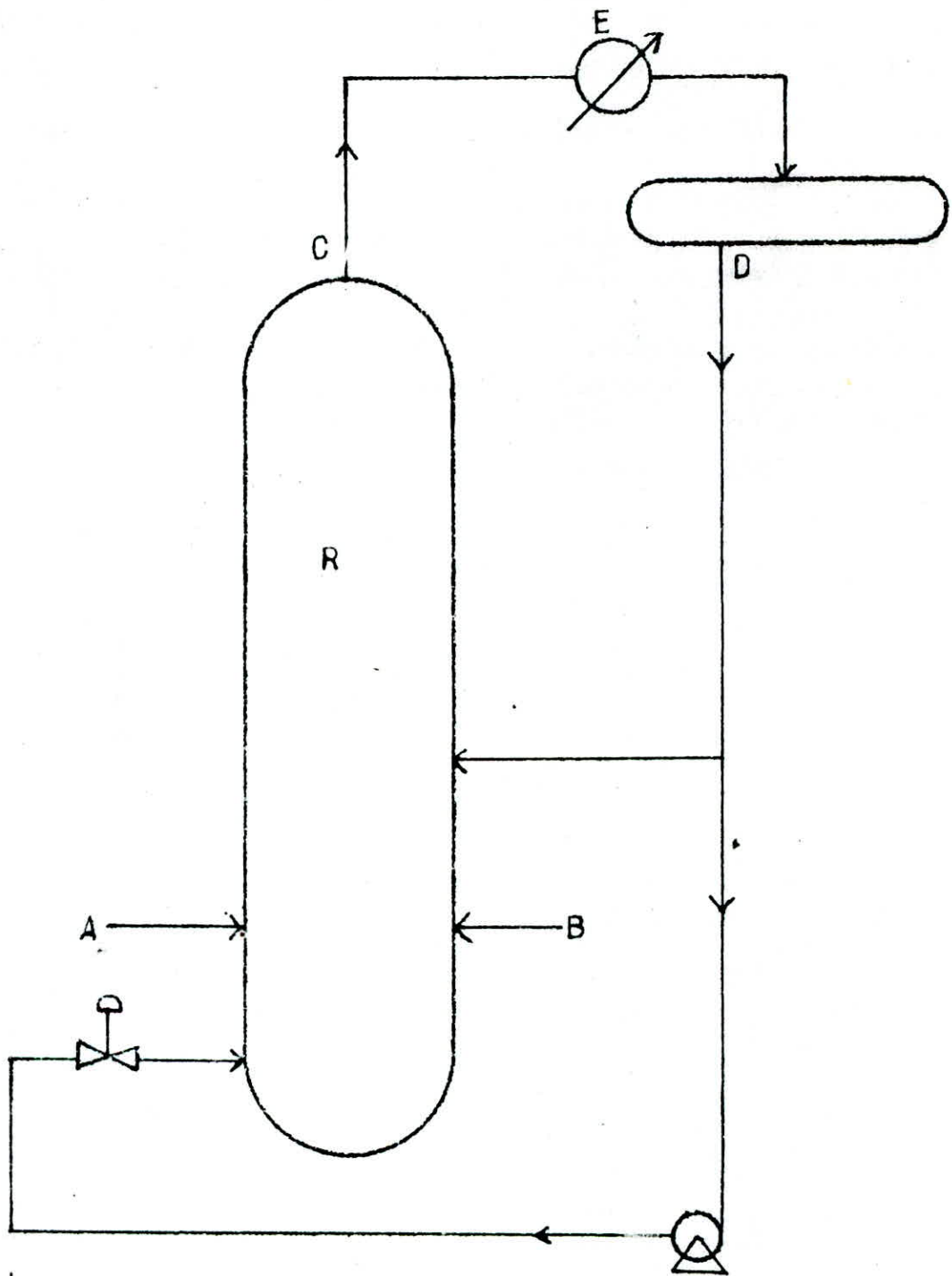


Fig - 4.a - Réacteur de Chloration  
 - Procédé Mitsui - Toatsu.

Fig - 4.b - Réacteur de Chloration  
- Procédé - Mitsui - TOATSU.



- A - Ethylene
- B - Chlore
- C - Dichloroéthane gazeux.
- D - Dichloroéthane liquide
- E - Condenseur.

Le dichlorethane recyclé en (4) et (5) est mélangé aux réactifs , celui qui est recyclé en (6) permet de maintenir la phase liquide (milieu réactionnel) a un niveau stable.

L'autre partie du dichlorethane est envoyée vers la section de purification qui est composée de deux colonnes de distillation (fig-5-) et qui amènent le dichlorethane a une pureté (supérieur à 99,5%) requise pour l'étape de craquage.

La purification consiste à séparer dans une première colonne (D1) le dichloroethane des produits lourds, la deuxième colonne (D2) permet la séparation du dichlorethane qui a été entraîné dans les produits lourds.

Les conditions operatoires sont les suivants :

Temperature du réacteur = 90°C

Pression du réacteur = 1, 17 atm.

Debit d'éthylène = 44 Kmol/h

Debit du chlore = 44,5 Kmol/h

Debit du dichlorethane quittant le reacteur :  
210,6 Kmol/h

Debit du dichloroethane recyclé en (4) : 25,3 Kmol/h

Debit du dichlorethane recyclé en (5) : 25,3 Kmol/h

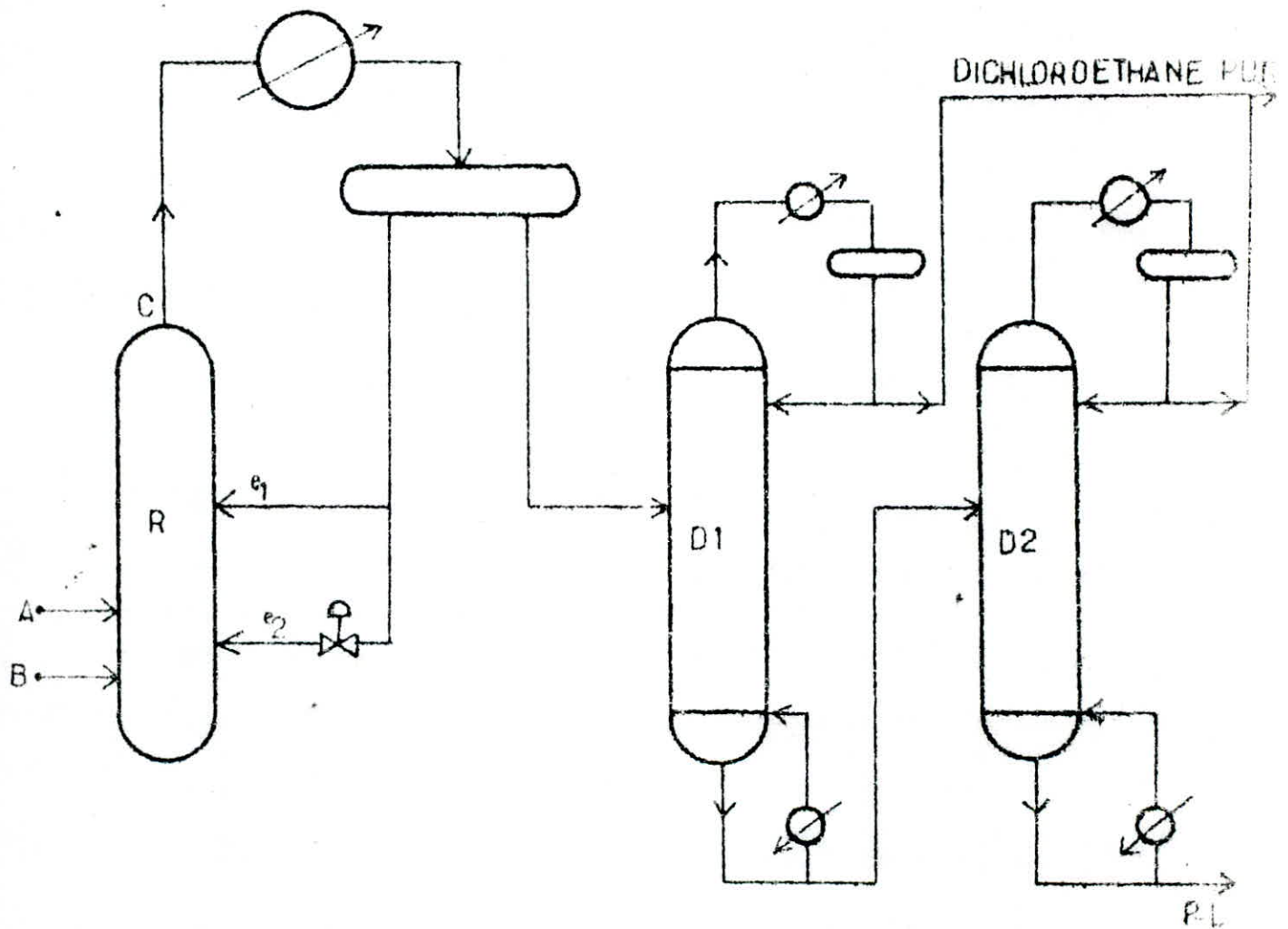
Debit du dichlorethane en (6) : 115 Kmol/h

Concentration du catalyseur : 7,2g/l



Fig - 5 -

Chloration d'éthylène  
( procédé MUTSUI- TOATSU ).



A : Ethylène

B : Chlore

C : Sortie du  
dichloroethane.

e1 , e2 : Dichloroethane  
recyclé.

R : Réacteur de chloration.

D1 , D2 : Colonnes de distillations.

P.L : Produits lourds.

## II. 1-2 PROCEDE CHLOE - CHIMIE (FRANCE) [12]

La préparation du 1,2 dichlorethane pur par chloration de l'éthylène a lieu dans un dispositif comprenant un réacteur et une boucle de recirculation, en présence d'un catalyseur qui est le FeCl<sub>3</sub>.

Le procédé consiste à injecter l'éthylène et le chlore dans un milieu réactionnel en circulation contenant du dichlorethane caractérisé par :

- Le milieu réactionnel dans le réacteur et la boucle est maintenue à une température comprise entre 90 et 160°C sous une pression empêchant la vaporisation du dichlorethane à la température de travail.

- La température du milieu réactionnel est maintenue à la valeur désirée par un échangeur générateur de vapeur permettant de récupérer la chaleur de réaction et son utilisation sur l'usine.

### Principe de Fonctionnement (fig-6-)

Le chlore est injecté dans la boucle de recirculation (1) en amont de la pompe de recirculation (P).

Cette façon de procédé permet une dissolution complète chlore dans le dichlorethane en circulation, c'est à dire dissolution avant la réaction chimique.

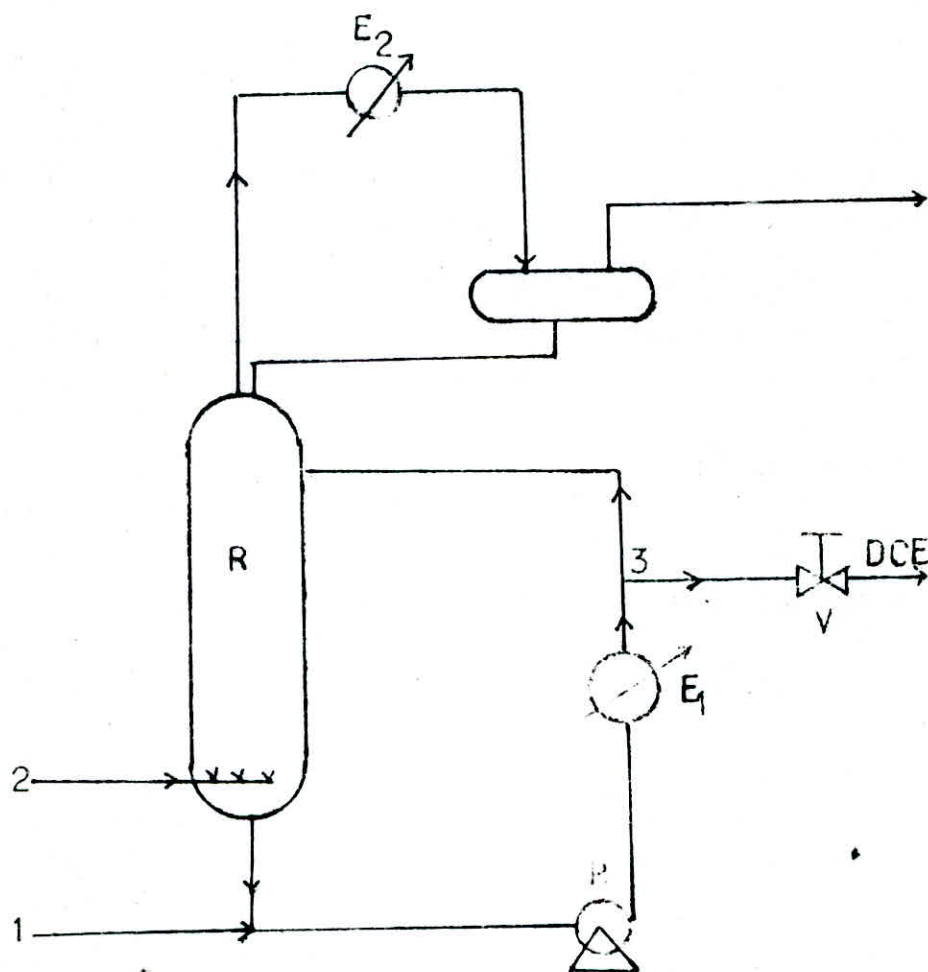
L'éthylène est injecté également à l'état gazeux dans le corps du réacteur (R) en (2) donc il est injecté avantageusement à contre-courant du milieu réactionnel.

L'échangeur thermique (E1) permet de récupérer la totalité de l'enthalpie de la réaction à l'exception des pertes des gaz aux events qui ne représentent qu'au maximum 15% de l'enthalpie de réaction soit 85% de cette enthalpie est récupérée. La vanne (V) permet de maintenir un débit constant du dichlorethane en circulation.

- L'échangeur (E2) permet de condenser partiellement les gaz qui s'échappent du haut du réacteur et de les recycler dans celui-ci.

- Le soutirage du produit se fait en continu sur la boucle de circulation en (3).

Fig - 6 - Réacteur de chloration  
procédé - CHLO - CHIMIE



- 1 - Chlore
- 2 - Ethylène
- 3 - Soutirage du dichloroethane liquide
- E<sub>1</sub> - Echangeur
- E<sub>2</sub> - Condenseur
- DCE Dichloroethane.

Conditions Opératoires :

Température du réacteur R : 120 c°  
Pression : 5 atm  
Debit de l'éthylène en (1) : 15,75 mole/h  
Debit du chlore en (2) : 15,34 mole/h  
Debit du dichlorethane de sortie en (3): 14,8 mole/h

Le rapport du debit de recirculation de la pompe (P) au volume du milieu réactionnel est de 40.

Le rapport molaire de l'éthylène et du chlore est de 1,05.

Composition du catalysuer : 490 mg par lite de mélange réactionnel.

Pour étudier l'influence des paramètre opératoire trois essais ont été effectués et qui sont donnés par le tableau -3-

Commentaire du Tableau -3-

A partir de ces trois essais il s'avère que l'essais (1) est le plus avantageux car dans ces conditions on arrive à récupérer 680 Kcal/h, avec une pureté de dichlorethane de 98,73%.

Le deuxième essai permet de récupérer 700 Kcal/h mais à un taux de pureté du dichloroethane plus faible, qui est de 95,43.

Enfin pour situer ce procédé avec d'autres procédés classiques on l'a comparé avec un procédé témoin dont le principe de fonctionnement est le meme mais à des condition de travail différentes .tableau-3-

Nous pouvons voir que dans le cas du procédé témoin le produit obtenu est le plus pur (99,73), mais sans aucune récupération de calories, meme dans ces conditions le procédé CHLOE-CHIMIE reste préférable car 680 de Kcal/h récupérées, une partie va servir dans la section de purification à porter le dichloroethane à une pureté de 99,99%.



	1	2	3	Proceda tempor.
...	130	140	120	10
...	5	6,5	5	1
...	40	40	40	40
...	1,05	1,05	0,95	1,05
...	0,43	0,43	0,30	0,13
...				
...	0,13	0,07	0,05	0,05
...	0,10	0,10	0,70	0,17
...	0,37	0,10	0,30	0,01
...	0,10	0,10	0,01	0,11
...				
...	30,73	31,44	30,20	30,73
...	100	100	100	100

Adiunsa: ...  
 ...  
 ...

## II. 1-3 ELEMENT DE COMPARAISON DES DEUX PROCÉDES

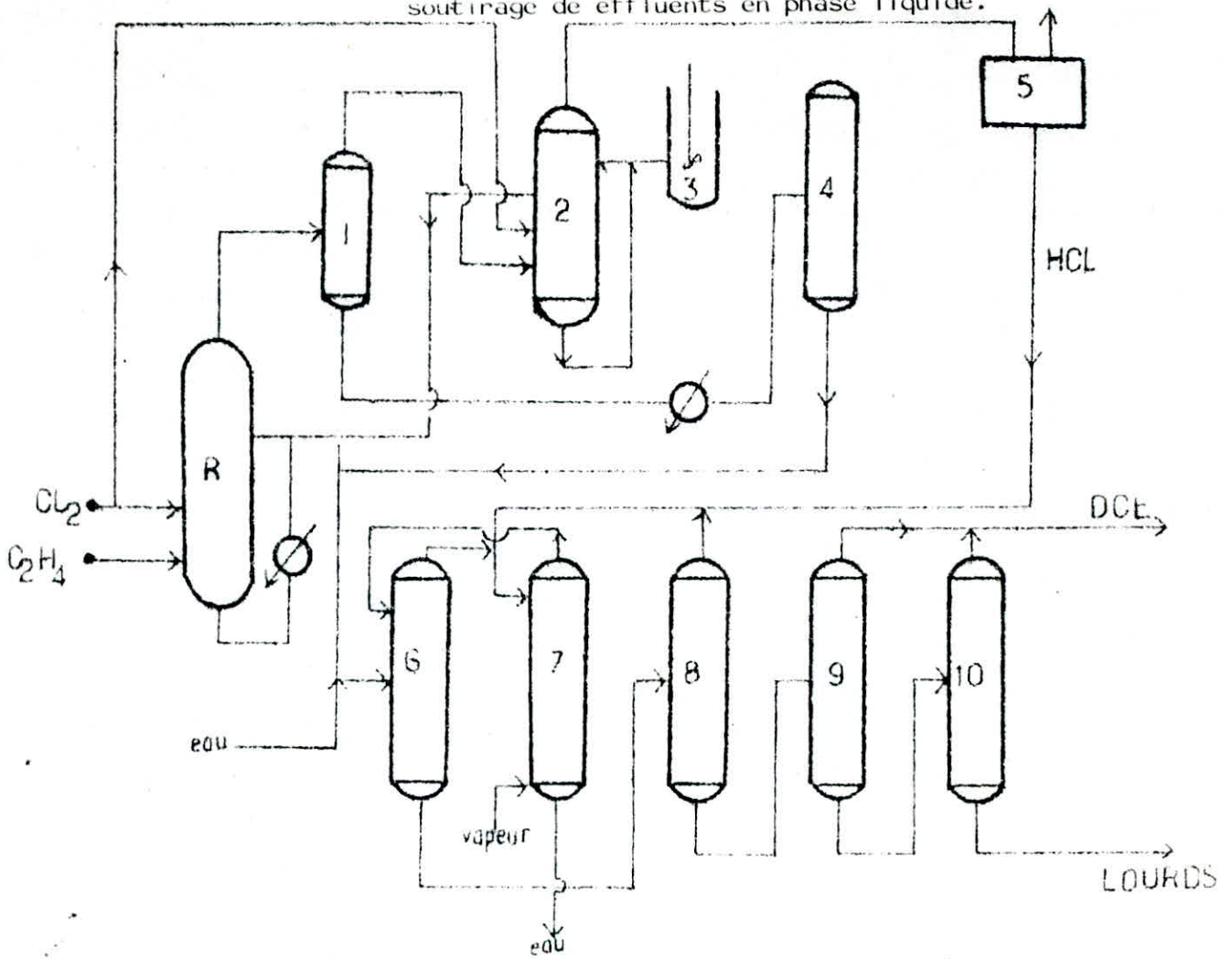
La différence majeure qui existe entre ces deux procédés (MITSUI - TOATSU et CHLO-CHIMI) est l'état de soutirage du 1,2 dichloroethane du réacteur.

Lors du soutirage du produit à l'état liquide, il ya entrainement de catalyseur hors réacteur et par conséquent, une installation très complexe s'impose pour le séparer du dichloroethane et son recyclage dans le réacteur ( fig-7).

Le soutirage du produit à l'état vapeur présente l'inconvénient du à la perte de rendement en dichloroethane de haute qualité lors de la purge du système catalytique.

Dans le tableau -4- nous donnons quelques éléments de comparaison concernant les deux procédés.

Fig - 7 - Chloration de l'éthylène  
soutirage de effluents en phase liquide.



R : Réacteur

1 : Séparateur

2 : Finition

3 : Préparation du catalyseur

4 : Stabilisation

5 : Incineration

6 : Lavage décontant

7 : Entraînement à la  
vapeur.

8 : Déshydratation

9 : Séparation des lourds

10 : Récupération du Dichloroethane  
entraîné dans les lourds.

DCE : Dichloroethane vers chauffage.

Casa.	1	2	3	Procédé témoin
Température (en deg. C)	120	140	120	50
Pression (en atm.)	5	5,5	5	1
Rapport: débit de recirculation volume réactionnel	40	40	40	40
Rapport molaire: $C_2H_4/C_2Cl_2$	1,05	1,05	0,95	1,05
Concentration en $FeCl_3$ (g/l)	0,40	0,30	0,30	0,13
Composition du dichloroéthane: % en poids				
chlorure d'éthyle	0,73	2,07	0,85	0,05
trichloro 1,1,2 éthane	0,10	2,15	0,70	0,10
pentachloroéthane	0,27	0,10	0,00	0,01
autres impuretés	0,17	0,15	0,00	0,11
Pureté du 1,2 dichloroéthane	90,73 %	95,44 %	96,28 %	99,73 %
Récupération de chaleur (°C/h):	600	700	580	0

Tableau 3 Influence des conditions opératoires sur la sélectivité du 1,2 dichloroéthane



	MITSUBI-TOATSU	CHLO-CHIMIE
Soutirage du dichlorométhane	vapeur	liquide
Température du réacteur (en deg.C)	90	120
Pression du réacteur (en atm)	1,75	5
Concentration du catalyseur (g/l)	7,200	0,400
Système d'échange de de chaleur du réacteur	pas d'échange de chaleur	circulation de la masse reactionnelle à travers un échangeur
recuperation de chaleur Kcal/h)	0	500
Caractéristique de l'installation	Simple fig-5-	Complexe fig-7-
Pureté du dichlorométhane	99,2	99,28

Tableau 4. Comparaison des deux procédés pour la chloration

## II.2 CRAQUAGE THERMIQUE

Comme le craquage thermique ne diffère pas beaucoup d'un procédé à un autre et pour la majorité des procédés, il est mis en oeuvre avec la même manière, ce que nous allons appeler craquage thermique classique.

En 1978, une société Allemande (dite KNAPSACK) a pu mettre en oeuvre un procédé beaucoup plus avantageux que le procédé classique.

### II.2.1 CRAQUAGE SELON LE PROCÉDE CLASSIQUE [13]

L'étape de craquage consiste à préchauffer et à vaporiser le 1,2 dichloroéthane aux environs de 220°C qui est alors introduit dans un four tubulaire.

Le four comporte une zone de convection, dans laquelle se fait la mise en température, et une zone de radiation où se produit effectivement la réaction.

Les tubes, où la réaction a lieu, sont chauffés au moyen de brûleurs.

#### Traitement des Produits de Craquage ; (fig-8)

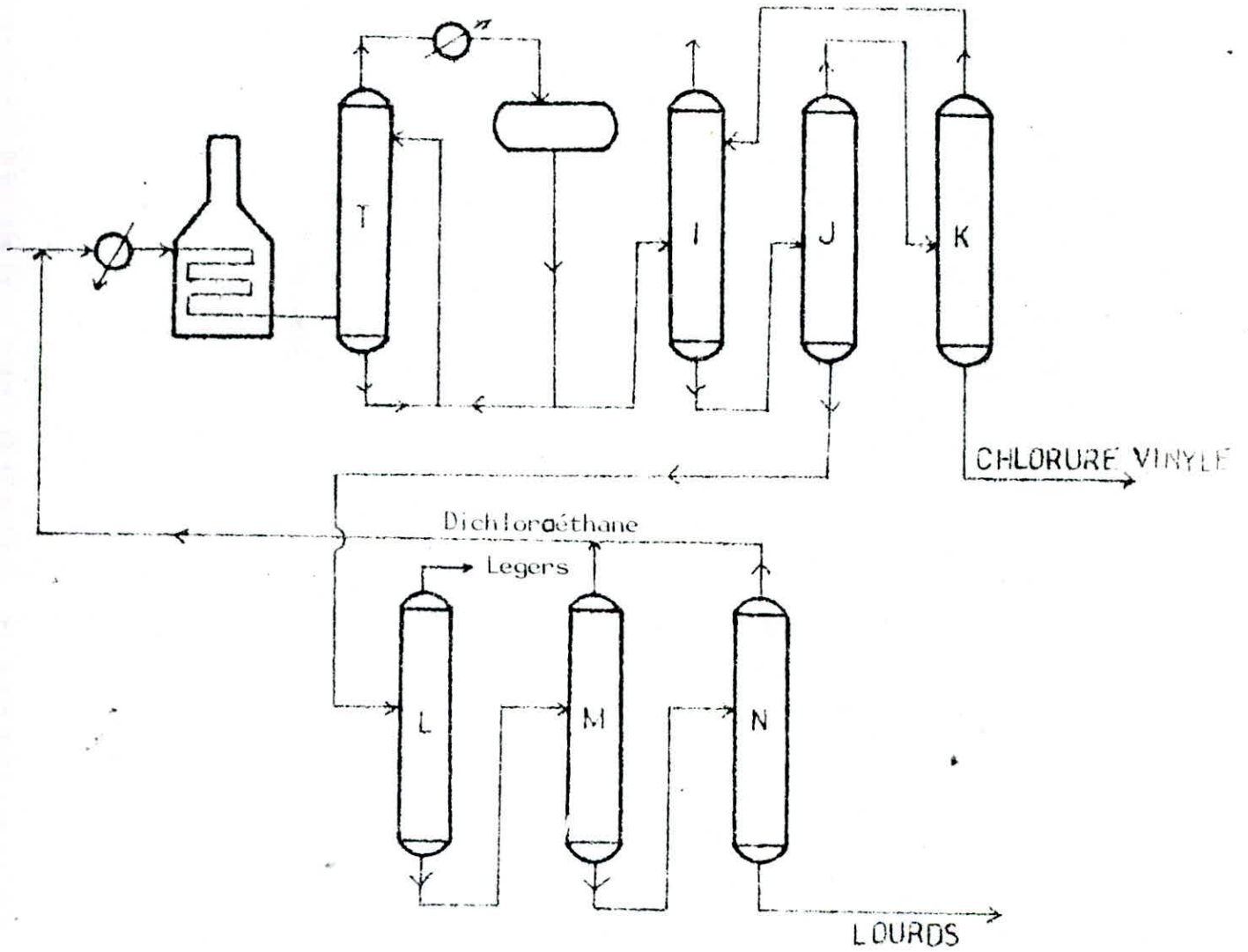
Dès leur sortie vers 500° c, les effluents, sont trempés pour éviter toute évolution ultérieure, par passage dans une tour (T) où circule à contre courant les produits condensés et refroidis à 50° c ainsi leur température est ramenée vers 200°c.

Un refroidissement complémentaire permet de condenser la majeure partie du 1,2 dichloroéthane non transformé, dont une fraction est utilisée comme fluide de trempe.

Après la trempe, les produits sont introduits dans une série de colonnes à distiller qui assurent :

- La séparation de l'acide chlorhydrique (I)
- La séparation du chlorure de vinyle brut (J)
- La purification du chlorure de vinyle (K)
- La récupération du dichloroéthane non transformé et son recyclage dans le four (L,M,N).

Fig - 8 - Craquage du Dichloroéthane



T : Colonne de trempe

I : Séparation de HCL

J : Séparation de Chlorure de vinyle brute.

K : Purification du Chlorure de vinyle .

L : Séparation des legers

M : Séparation des Lourds

N : Récupération du Dichloroéthane.



II.2.2 CRAQUAGE THERMIQUE SELON LE PROCEDE KNAPSACK  
(RFA) : [14]

Lors des procédés classiques, le dépôt du coke sur l'évaporateur et sur le four de craquage est considéré comme l'inconvénient majeur.

Le procédé KNAPSACK a permis d'éliminer cet inconvénient en assurant un effet d'auto-nettoyage par évaporation partielle du 1,2 dichloroethane dans la zone d'évaporation.

Principe de Fonctionnement : (fig-9-)

Le 1,2 dichloroethane est introduit dans la zone d'évaporation (2) où il est évaporé à 50%.

Le mélange gaz-liquide est envoyé dans le séparateur (4). La phase vapeur du 1,2 dichloroethane quitte le séparateur en (A) avant de s'introduire dans la zone de craquage (3).

La partie liquide du 1,2 dichloroethane qui quitte le séparateur en (B) passe à travers un filtre (5) où les produits de cokefaction sont éliminés, pour être ensuite recyclée dans la zone d'évaporation (2)

Condition Opératoires :

Zone D'évaporation :

- Temperature : 240 °C
- Pression : 27 Kg/cm<sup>2</sup>
- Vaporisation du 1,2 dichloroethane à 50%

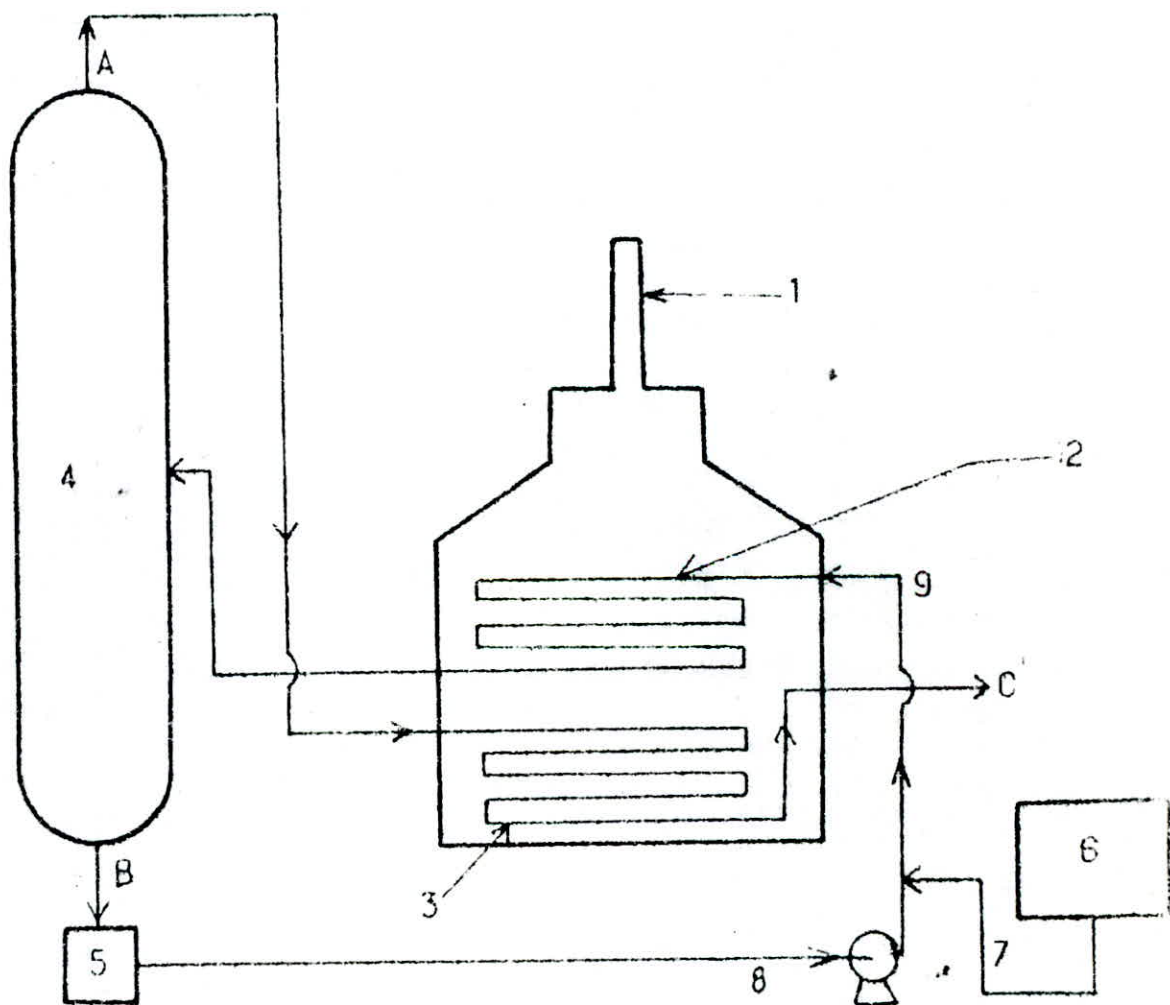
Zone de Craquage :

- Temperature : 500 °C
- Pression : 27 Kg/cm<sup>2</sup>
- Conversion : 50%

Fig - 9 - Craquage thermique  
procédé KNAPSACK

- 1 - Four
- 2 - Zone de vaporisation
- 3 - Zone de craquage
- 4 - Séparateur
- 5 - Filtre
- 6 - Réservoir de stockage.

- 7,8,9 - Dichloroethane
- B - Dichloroethane liquide
- A - Dichloroethane Gazeux
- C - Produits de craquage.



- Débit du 1,2 dichloroethane en (7) : 32400 Kg/h
- Débit du 1,2 dichloroéthane en (8) : 32400 Kg/h
- Débit du 1,2 dichloroèthane en (9) : 64800 Kg/h
- Débit du chlorure de vinyle en (C) : 10000 Kg/h

Selon le tableau -5- nous notons que pour le procédé KNAPSACK un arrêt de deux à quatre jours est suffisant au lieu de 30 jours dans le cas des procédé classiques.

	Procédé KNAPSACK	Procédés classiques(15)
Caractéristique de fonctionnement	Evaporation à 50 % du dichlorethane à l'intérieur du four	Evaporation totale du dichlorethane à l'intérieur du four
Conditions de vaporisation du dichlorethane	T=240 C P= 27 Kg/cm	250 < T < 300 C 20 < P < 35 Kg/cm
Conversion du dichlorethane en chlorure de vinyle(% en poids)	50	30 à 60
Conditions dans la zone de craquage	T=500 C P=27 Kg/cm	450 < T < 650 C 0 < P < 40 Kg/cm
Durée d'arrêt tout les cinq semaines	Pas d'arrêt	36 heures environs
Durée d'arrêt par an	2 à 4 jours	30 jours environs
Composition du chlorure de vinyle (selon les impures) :		
monovinylacetylene	absent	7 ppm
butadiene	10 ppm	25 ppm
isobutene	absent	2 ppm
chlorure de methyl	40 ppm	65 ppm

Tableau-5-Comparaison des procédés classiques avec le procédé KNAPSACK



### II.3 OXYCHLORATION DE L'ETHYLENE: [16]

A l'heure actuelle toutes les unités industrielles opèrent en phase vapeur. La transformation est effectuée vers 180-220°C, sous 15 à 20 atm., en présence d'un système catalytique à base de chlorures cuivriques.

Parmi les nombreuses technologies, il faut distinguer : selon la mise en oeuvre du catalyseur :

- Réacteur à lit fluidisé
- Réacteur à lit fixe

Dans les deux cas l'oxydant utilisé peut-être de l'air ou de l'oxygène

#### a) Technologie en lit fluidisé :

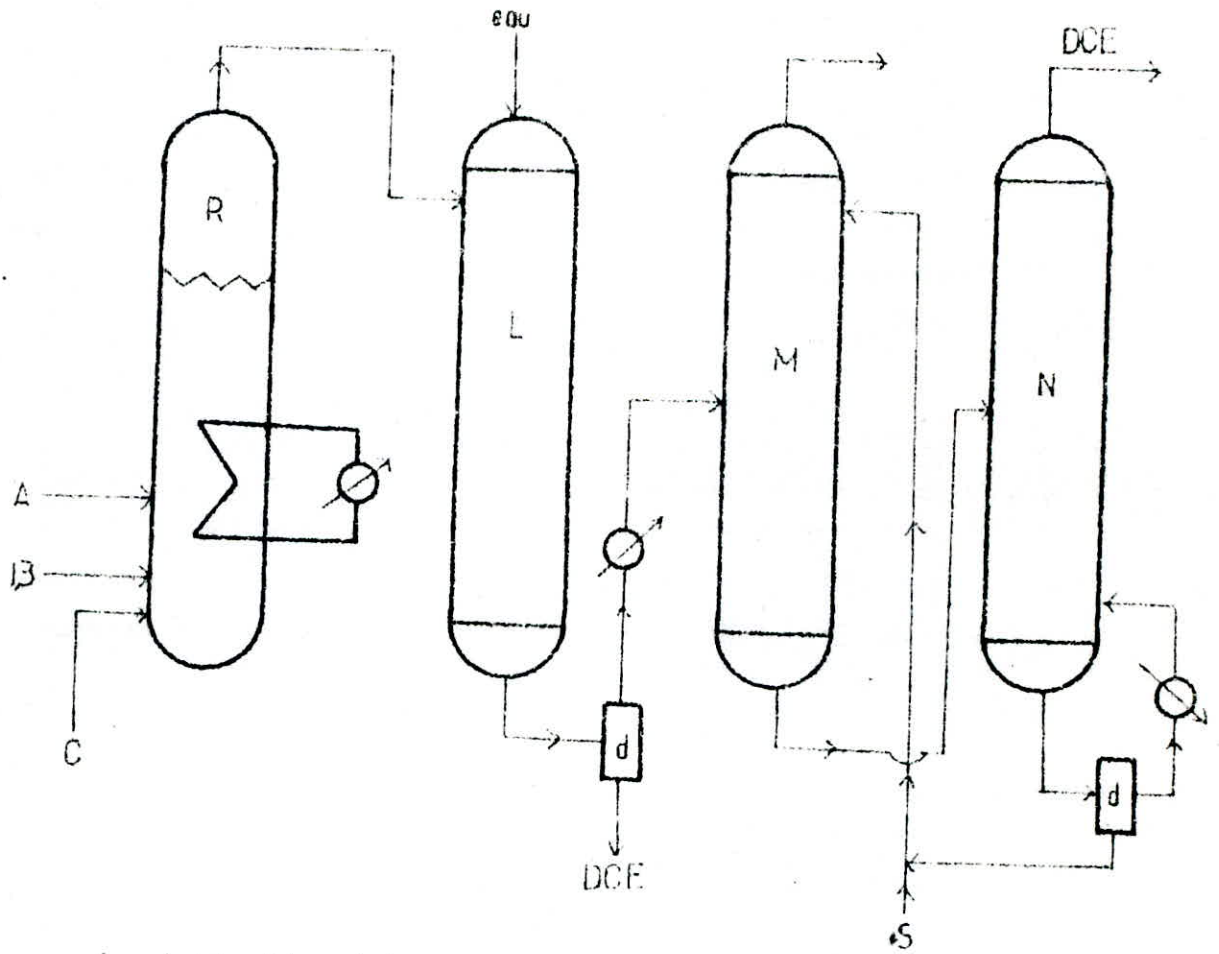
Les réacteurs employés dans ce type de procédés sont des cylindres verticaux, équipés de serpentins internes noyés dans la masse du catalyseur, à même de permettre l'évacuation des calories dégagées par la réaction, en assurant la production de vapeur.

Le lit fluidisé favorise l'homogénéisation du niveau thermique au sein du système catalytique, aux environs de 220-230°C (sous 2 à 6 atm) et évite l'apparition de points chauds propices à la sublimation des phases actives et à un vieillissement prématuré du catalyseur.

Les produits de la réaction sont efficacement refroidis dans une colonne (L) fig-10- de trempe à l'eau. La phase organique recueillée après décantation en (d) est qui essentiellement composé de dichloroethane est envoyée à la section de purification.

La phase gazeuse contenant surtout de l'air approuvi en oxygène est débarassée des composés organiques, qu'elle contient dans un système absorption-désorption par un solvant lourd (M,N), ce qui permet de récupérer une dernière quantité de dichloroethane.

Fig 10-Oxychloration de l'Ethylène.



- A : Acide chlorhydrique
- B : Ethylène
- C : Air
- R : Réacteur en lit fluidisé
- L : Colonne de trempe
- M : Colonne d'absorption
- N : Colonne de désorption
- d : déconteur
- S : solvant lourd
- DCE : dichlorethane.

b) Technologie en Lit fixe :

Les réacteurs utilisés dans ce cas, sont multitubulaires avec circulation de fluide caloporteur coté calandre, afin d'évacuer les calories dégagées par la réaction.

Les tubes verticaux doivent-etre remplis de façon uniforme par le catalyseur, afin d'obtenir des pertes de charges, debit et temps de contact comparables, ce qui évite l'apparition d'une hétérogenéité dans les niveaux thermiques, un abaissement global de la sélectivité, un vieillissement accéléré du système catalytique.

Les conditions opératoires sont plus sévères : le plus souvent, température et pression sont ainsi plus élevées (230 à 300°C, 3 à 15 atm. abs.). Il en résulte des problèmes de corrosion importants.

### II.3.1 OXYCHLORATION ET CATALYSEUR UTILISES :

L'oxychloration d'éthylène s'effectue habituellement en présence de catalyseurs constitués de sels métalliques (chlorure cuivrique) déposés sur supports inertes.

Certains procédés proposent d'incorporer dans les compositions catalytiques d'autres sels métalliques telque les chlorures des métaux alcalins, alcalino-terreux et autre métaux dérivés des terre rares ou lanthanides 16 .

On a maintenant trouvé des composition catalytiques à base de cuivre et de magnesium permettant de produire le 1,2 dichloroethane avec une activité et un rendement optimaux [17]



### III 1. CHAÎNE DE SIMULATION :

lors de cette dernière décennie, la conception assistée par ordinateur (C.A.O) a connu d'importants progrès dans les différents domaines de la technologie.

25% des appareils existants sont conçus par ordinateur et ce pourcentage atteindra 50% en 1990 [19].

De nos jours, la majorité des installations chimiques ou pétrochimiques sont simulés sur ordinateur avant leur construction.

Une chaîne de simulation comporte selon le schéma de la fig-11- :

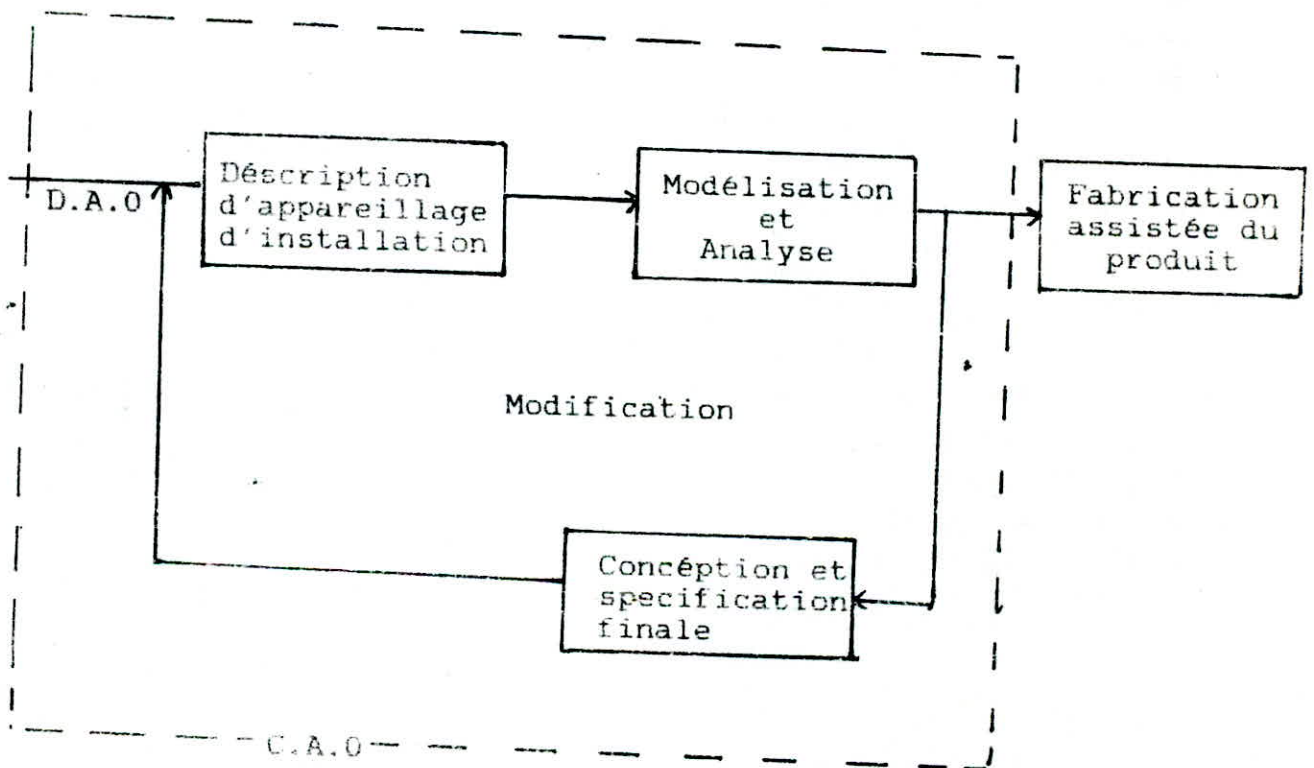


fig -11- schéma de la chaîne de simulation

Le point de départ d'une chaîne de simulation comme le monte la (fig-11-) est le dessin assisté par ordinateur (D.A.O), qui permet de donner une première description de l'appareillage de l'installation.

L'établissement d'un modèle mathématique relatif à l'installation consiste à modéliser chaque appareil.

La modélisation permet d'effectuer une analyse sur l'appareillage conçu et de porter une décision concernant sa modification.

Ces différentes étapes consistent en ce qu'on appelle la conception assistée par ordinateur (C.A.O).

Notre travail consiste à contribuer à la simulation du procédé de fabrication du chlorure de vinyle.

### III.2. LE DESSIN ASSISTE PAR ORDINATEUR (D.A.O):

Le dessin assisté par ordinateur consiste à créer des dessins en deux et trois dimensions, moyennant un langage microsoft.

Il existe deux types de techniques pour la création de dessins sur ordinateur :

- Celles qui font appel à des logiciels de graphisme (de dessin).

- Celles qui s'appuient sur la programmation microsoft.

Le premier type de technique consiste à activer l'écran d'image, mais une fois que l'ordinateur est éteint, toute mémoire est effacée et par conséquent, l'image créée se perd, ce qui pose un problème pour le stockage d'image en mémoire et sa restitution. Par contre ce type de techniques facilite énormément la tâche.

L'autre type de technique consiste à créer un programme écrit en langage microsoft, qui lors de son exécution réalise l'image.

Le stockage de l'image en mémoire et sa restitution devient automatique.

C'est pour cette dernière technique que nous avons opté.

Le langage microsoft que nous avons utilisé est le GW.basic, et l'ordinateur utilisé est le HP 150.

Avant de décrire le travail réalisé, nous donnerons quelque définitions pour faciliter la compréhension de notre exposé :

- L'image :

L'image est l'état de l'écran à un instant donné, il peut s'agir d'un dessin, d'un texte, ou d'une courbe.

- Le pixel :

Le pixel est la plus petite zone adressable d'une image sur écran, c'est à dire le plus petit point que l'on puisse activer sur écran, un pixel est caractérisé par deux paramètres de position :

L'abscisse et l'ordonnée sur l'écran (on parlera aussi de numéro de ligne et de colonne).

En effet l'écran est toujours rapporté à un repère dont l'origine se situe en haut à gauche. (fig-12-).

La position d'un pixel se déduit de cette origine en comptant le nombre de colonnes (abscisse  $x$ ) et le nombre de ligne (ordonnée  $y$ ) qui le sépare de cette dernière (fig-12-).

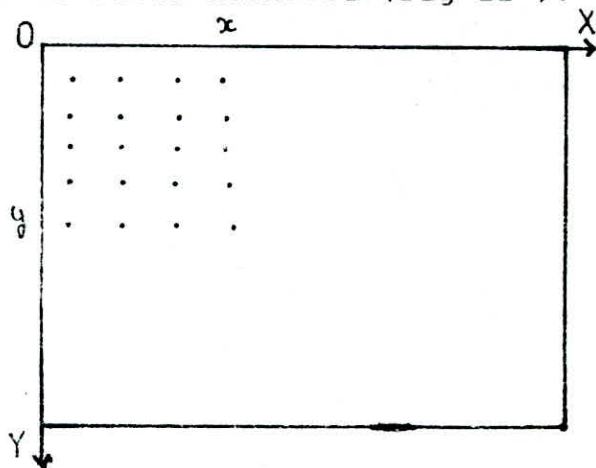


fig -12- coordonnées du pixel sur écran

L'écran du HP 150 se compose de 390 pixels (en ligne) sur 512 pixels (en colonne) ce qui fait  $390 \times 512 = 199680$  pixels.

Le logiciel que nous avons conçu, consiste en une série d'instructions graphiques, qui font référence à la position du pixel sur l'écran, combinées à des manipulations sur les images créées.



### III.3. DESCRIPTION DU LOGICIEL

Le logiciel est composé principalement de cinq sections:

- Flowshéet
- Chloration de l'éthylène
- Craquage du dichlorethane
- Oxychloration de l'éthylène
- Réctification.

Chaque section est composé de plusieurs options, l'accès à ces différentes sections se fait à partir d'un menu principal ou d'un flowsheet complet du procédé sur lequel sont visualisées les différentes sections du procédé :

#### A-FLOWSHEET

Le programme que nous avons écrit pour la réalisation du flowsheet est donné en annexe - -

L'exécution de ce programme fait apparaître sur l'écran le flowsheet avec les différentes sections, et la manière d'effectuer leur sélection (fig-13-).

Les quatre sections peuvent être sélectionnées à partir du clavier en tapant simplement sur la touche 1, 2, 3 ou 4.

Si par accident le manipulateur effectue des entrées erronées, alors l'ordinateur ne répond pas et reste figé jusqu'à ce que l'entrée convenable soit exécutée.

## B-Section de Chloration

Le programme relatif à cette section est donné en annexe- -

Lorsque cette section est sélectionnée, la page de menu de la figure -14- apparaît sur l'écran.

Si par exemple l'option "procédé Mitsui-Toatsu" est sélectionnée l'écran apparaît comme le montre la figure - 15 - et de nouveau il peut y avoir s'élection d'option relatif à ce procédé.

Le schéma de la fig - 16 - indique la composition de la section de chloration.

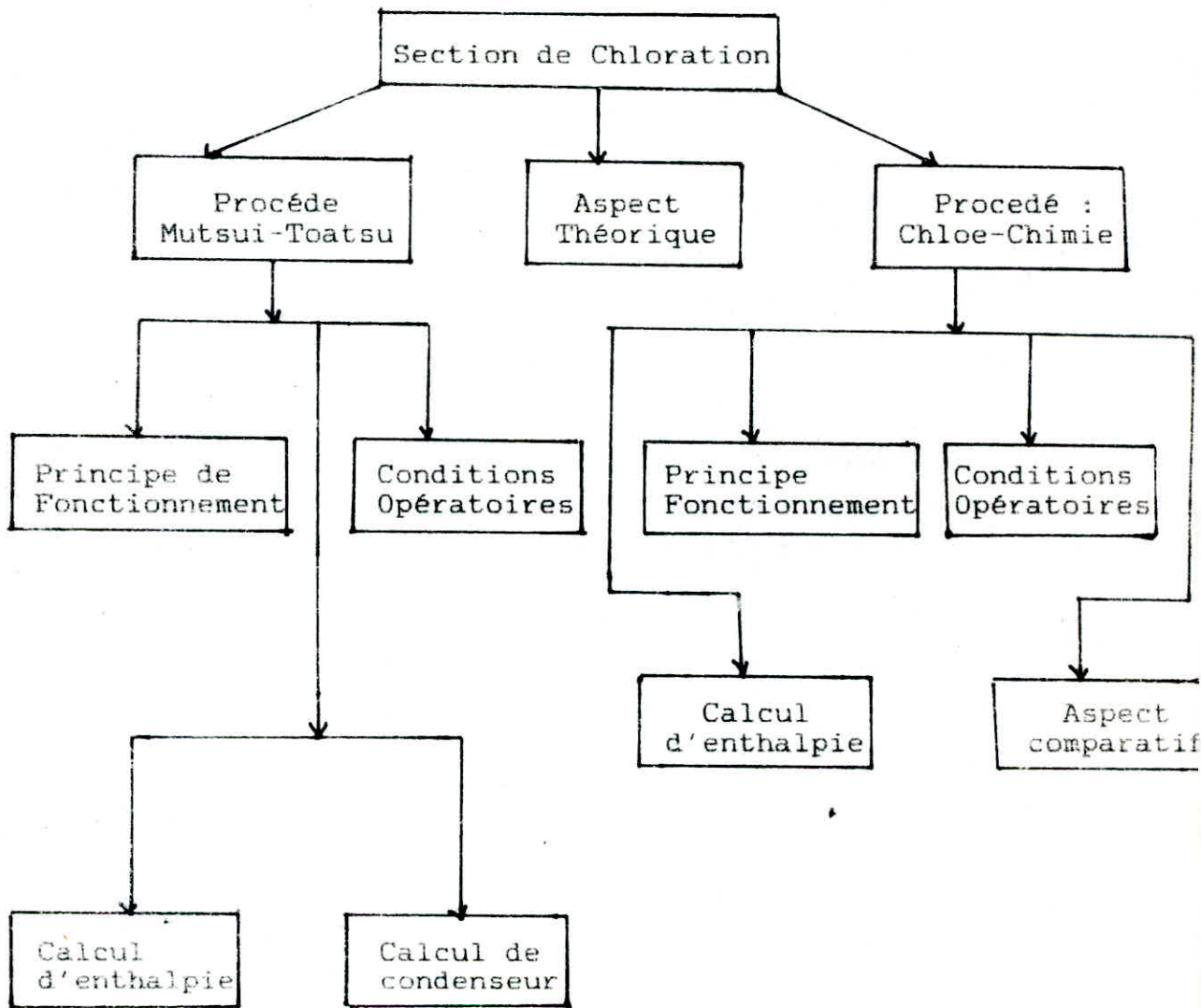


fig -16-Description de la section de chloration

-C-Section Craquage :

L'exécution de ce programme (annexe - -) fait apparaître sur l'écran une page de menu relative à cette section.

Cette section décrit le craquage thermique selon le procédé KNAPSACK, cette option est donnée en fig-17-.

Le contenu de cette section est décrit par le schéma de la figure-18-.

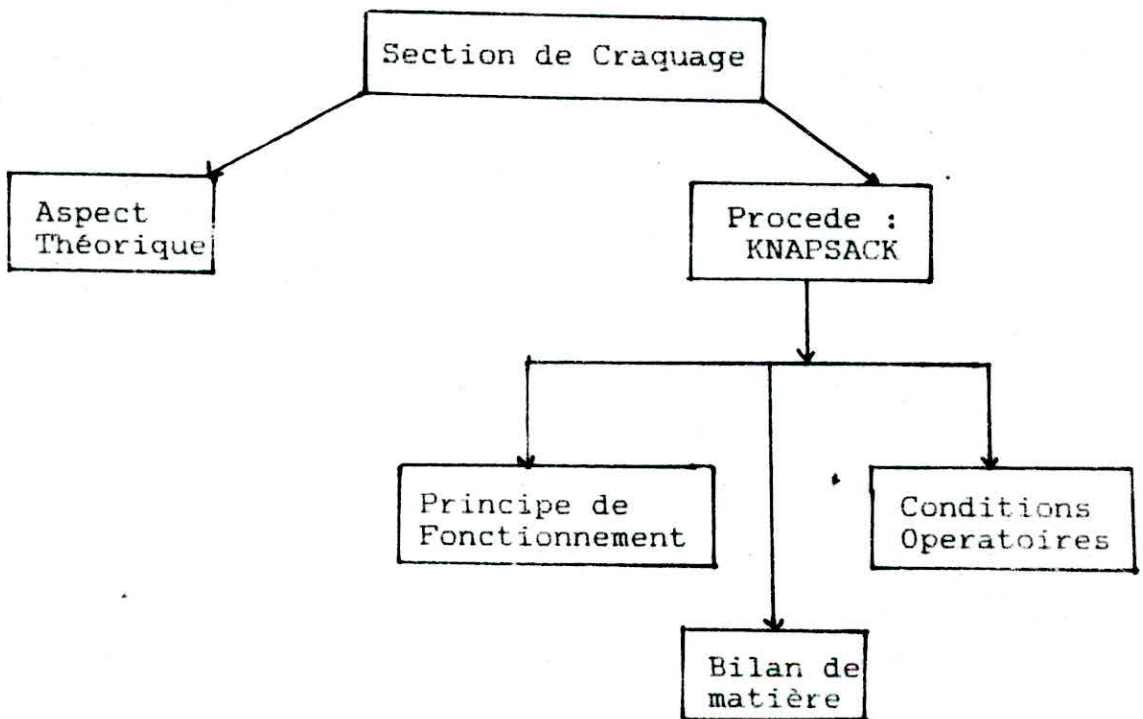


fig-18- Description de la section de craquage.

D-Section d'Oxychloration :

L'exécution du programme de l'annexe - - permet la description de la section d'oxychloration.

En plus de l'aspect théorique de la réaction, cette section décrit le procédé "SOLVAY" qui lors de sa sélection l'écran apparaît comme le montre la fig-19-.

Le schéma de la figure -20- montre la composition de cette section :

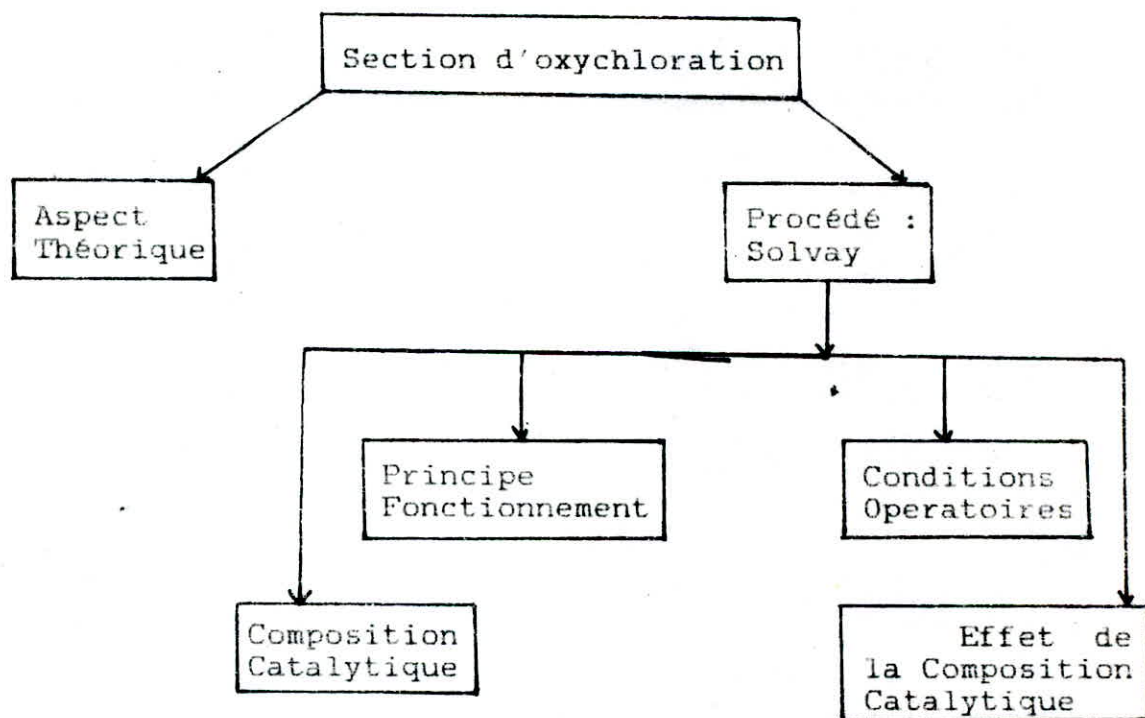


fig -20- Description de la section d'oxychloration



### E-Section de Réctification

Le programme relatif à cette section est donné en annexe - -.

La section de réctification donne, la purification du dichloréthane (produit de la chloration) (fig-21) et le traitement des produit de craquage (fig-22-).

Le contenu de la section de réctification est schématisé en fig -23-.

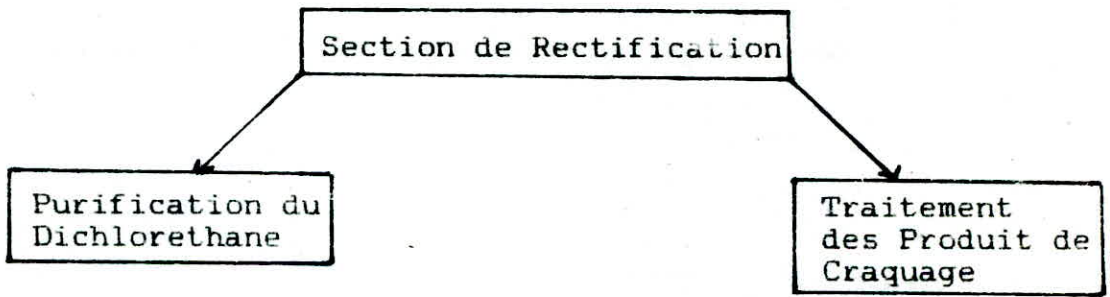


fig-23- Description de la Section de Rectification.

### III.4. REALISATION DES CALCULS:

En plus de la description du procédé de fabrication du chlorure de vinyle, le logiciel permet au manipulateur d'effectuer des calculs sur certains appareils de l'installation :

- Calcul d'enthalpie au niveau de la section de chloration.
- Bilan de matière sur le four de craquage.
- Calcul de condenseur.

#### ACalcul d'Enthalpie

Ce calcul consiste à donner l'enthalpie ( $\Delta H_T$ ) de la réaction de chloration de l'éthylène en fonction de la température, l'expression de  $\Delta H_T = f(T)$  que nous avons établit (équation (6) page 9) a été introduite dans l'ordinateur par le programme de la fig - 24 -.

#### Explication du Programme :

Après que la température T est introduite, l'ordinateur effectue un teste sur la valeur de T en ligne 3035, puis affecte les constantes A, B, C (ligne 3040) pour enfin calculer l'enthalpie de la réaction - H -

Le branchement effectuée en ligne 3110 vers la ligne 5000 indique la fin du calcul.

B Bilan de Matière :

Le calcul est effectué dans la section de craquage, il permet de donner le débit du chlorure de vinyle et de l'acide chlorhydrique à la sortie du four de craquage.

Le déroulement du calcul est donné par l'organigramme de la fig -25 -

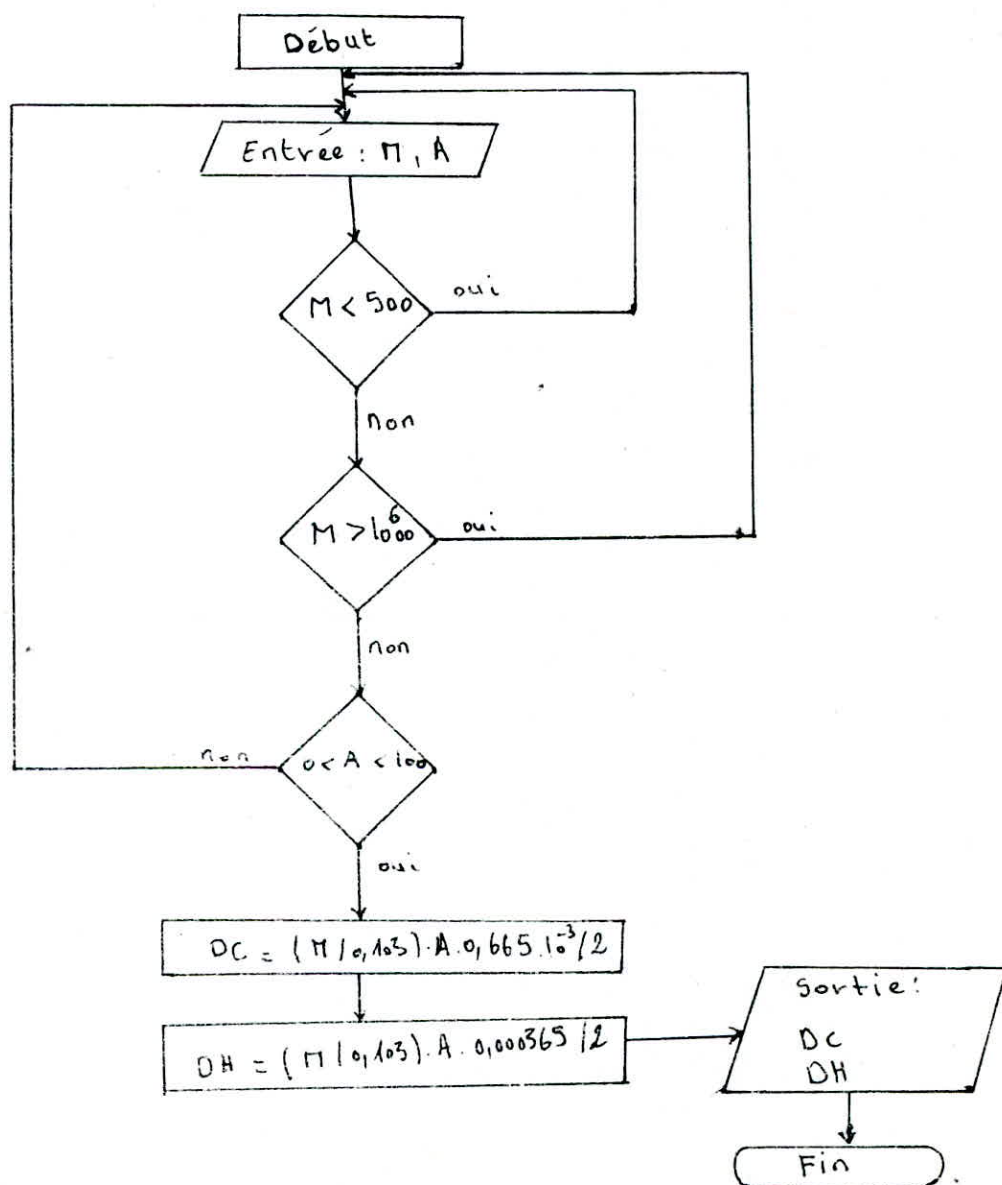


FIG-24-

ou :

M : débit massique (kg/h) du dichloroethane à l'entrée du four

A : taux de conversion de la réaction

DC: débit du chlorure de vinyle à la sortie du four

DH: debit de l'acide chlorhydrique à la sortie du four.

Le programme est donné en fig - 26 -

C Calcul du Condenseur :

Le calcul s'effectue sur un condenseur ; il permet de donner :

- Le coefficient global de transfert de chaleur
- La surface globale d'échange
- La perte de charge
- La résistance d'encrassement.

- Coefficient de transfert global sal :

$$U_S = \frac{1}{h_i} \cdot \frac{D_o}{D_i} + \frac{D_o - D_i}{\lambda_t} + \frac{1}{h_c} + R_S \quad (\text{III.1})$$

- Expression de  $h_i$  :

deux cas de figure se présentent :

- Cas où le fluide réfrigérant (eau) circule à l'intérieur des tubes :

-  $Re_t < 2100$  :

$$h_i = \frac{900 \cdot (1,352 + 0,02 T_c) U_t^{0,8}}{D_i^{0,2}} \quad (\text{III.2})$$

-  $Re_t > 2100$

$$h_i = 1,615 \cdot \frac{\lambda_e}{D_i} \left( \frac{D_i}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{C_{pe} \mu}{\lambda_e} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{U_t D_i \rho_e}{\mu} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.3})$$

- Cas où les fluides réfrigérant (eau) circule à l'extérieur des tubes :

$$h_i = 0,22 \frac{\lambda_e}{D_o} \left( \frac{D_o G_c}{\mu} \right)^{0,6} \left( \frac{C_{pe} \mu}{\lambda_e} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.4})$$

$$G_c = \sqrt{G_{ci} G_{ct}} \quad (\text{III.5})$$

$$G_{ci} = \frac{M_c}{A_{ci}}$$

$$G_{ct} = \frac{M_c}{A_{ct}}$$



- Expression de  $h_c$  :

$$h_c = C \cdot \left( \frac{\lambda_v \cdot l \cdot g}{\mu} \right)^{1/3} \cdot \left( \frac{4 \cdot G}{\mu} \right)^{1/3} \quad (\text{III.6})$$

$$G = \frac{M_v}{a N^b}$$

Les constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  dépendent de la disposition du condenseur et de la circulation de la vapeur :

- Condenseur vertical :

Vapeur coté calandre :

$$a = 3,14 \cdot D_o \quad (\text{III.7})$$

$$b = 1$$

$$c = 1,5$$

- Condenseur horizontal :

Vapeur coté calandre :

$$a = 1 \quad (\text{III.8})$$

$$b = 2/3$$

$$c = 1,5$$

Vapeur coté tubes :

$$a = 1 \quad (\text{III.9})$$

$$b = 1$$

$$c = 0,644$$

Comme les propriétés de la vapeur sont prises à la température de la paroi du tube, alors un calcul itérative s'impose :

estimé de  $h_c$

$$\rightarrow T_t = T_v - \frac{h_{i0}}{h_{i0} + h_c} \cdot (T_v - T_c) \quad (\text{III-10})$$

$$T_f = 0,5(T_v + T_t)$$

déterminer les propriétés à  $T_f$

calculer  $h_c$  par l'équation (III-6)

controle de l'hypothèse sur  $h_c$  jusqu'à convergence.

- Calcul de perte de charge :

perte de charge coté tube :

-  $Re_t < 2100$

$$G_t = \frac{M_t}{A_t}$$

$$A_t = \frac{N_t \cdot \pi \cdot D_i^2}{N_{pt} \cdot 4} \quad (\text{III.11})$$

$$f = 32 / Re_t \quad (\text{III.12})$$

$$\Delta P_t = N_{pt} G_t \cdot \left( \frac{f \cdot L}{D_i} + 2 \right) \quad (\text{III.13})$$

-  $Re_t > 2100$

- tubes lisses :

$$f = 0,028 + 0,25 \cdot Re_t^{-0,32} \quad (\text{III.14})$$

- tubes riveux :

$$f = 0,007 + 0,528 \cdot Re_t^{0,42} \quad (\text{III.15})$$

perte de charge coté calandre

perte de charge longitudinale :

$$\Delta P_{cl} = \frac{G_{cl}^2}{f_c} \quad (\text{III.16})$$

perte de charge transversale :

$$-Re_c < 2100$$

$$f_{ct} = \frac{30 \cdot D_o}{(P \cdot D_o) \cdot Re_c} \quad (\text{III} \cdot 17)$$

$$Re_c > 2100$$

$$f_{ct} = 1,5 \cdot \left( \frac{D_o}{(P \cdot D_o) \cdot Re_c} \right)^{0,2} \quad (\text{III} \cdot 18)$$

$$\Delta P_{ct} = \frac{(D_c - H) \cdot f_{ct} \cdot G_{ct}^2}{P \cdot \int_c} \quad (\text{III} \cdot 19)$$

la perte de charge totale est définie par :

$$\Delta P_c = \Delta P_{cl} + (N_{pe} + 1) \cdot \Delta P_{ct} \quad (\text{III} \cdot 20)$$

$$Re_c = \frac{D_i \cdot G_c}{\mu_c} \quad (\text{III} \cdot 21)$$

$$Re_c = \frac{D_o \cdot G_{ct}}{\mu_c} \quad (\text{III} \cdot 22)$$

surface d'échange :

$$A = \frac{Q}{U_S \text{DTLM}}$$

bilan thermique :

$$Q = M_e C_{pe} (T_{e2} - T_{e1})$$

DTLM :

$$\Delta T_1 = 83,5 - T_{e2}$$

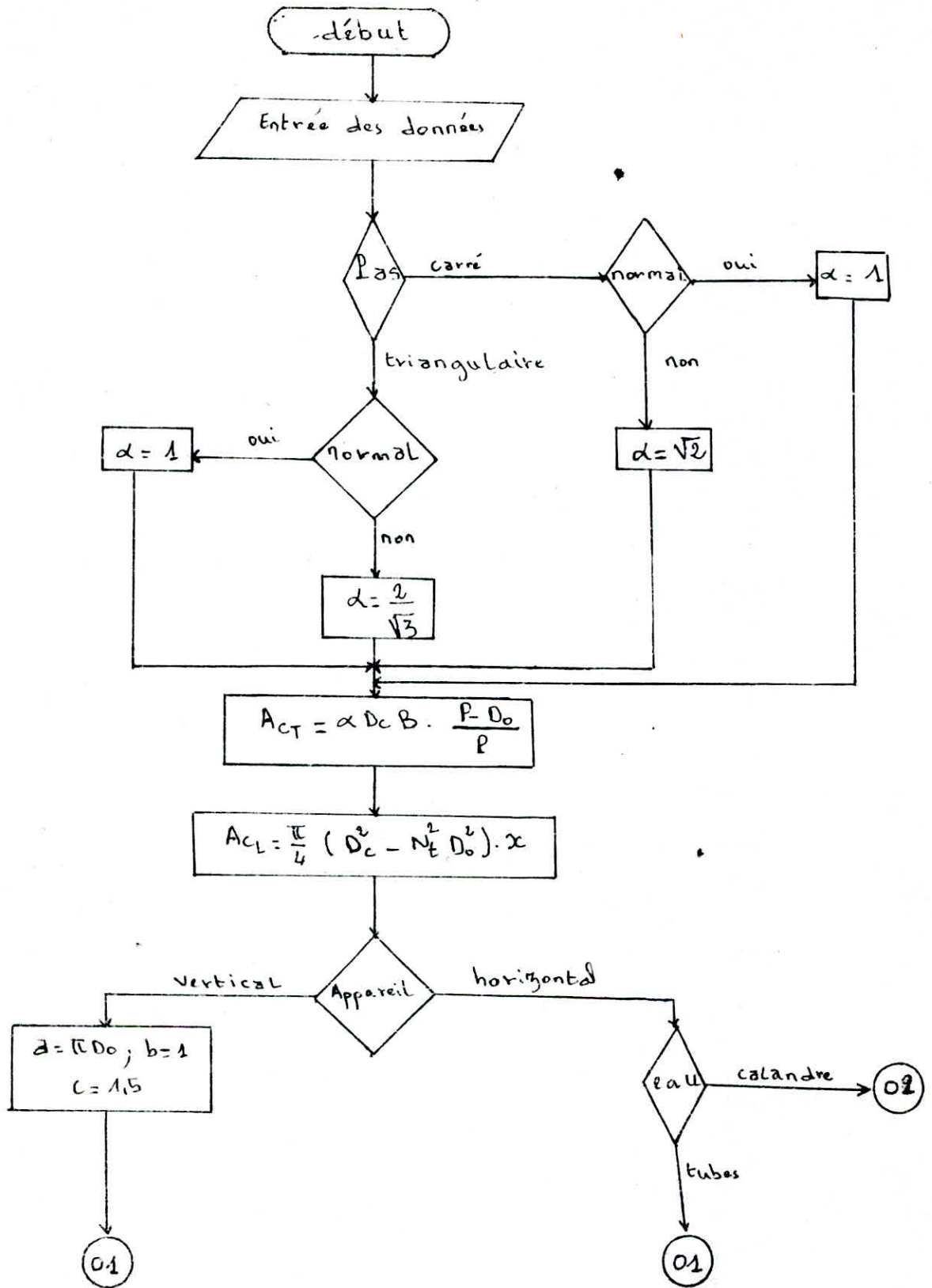
$$\Delta T_2 = 83,5 - T_{e1}$$

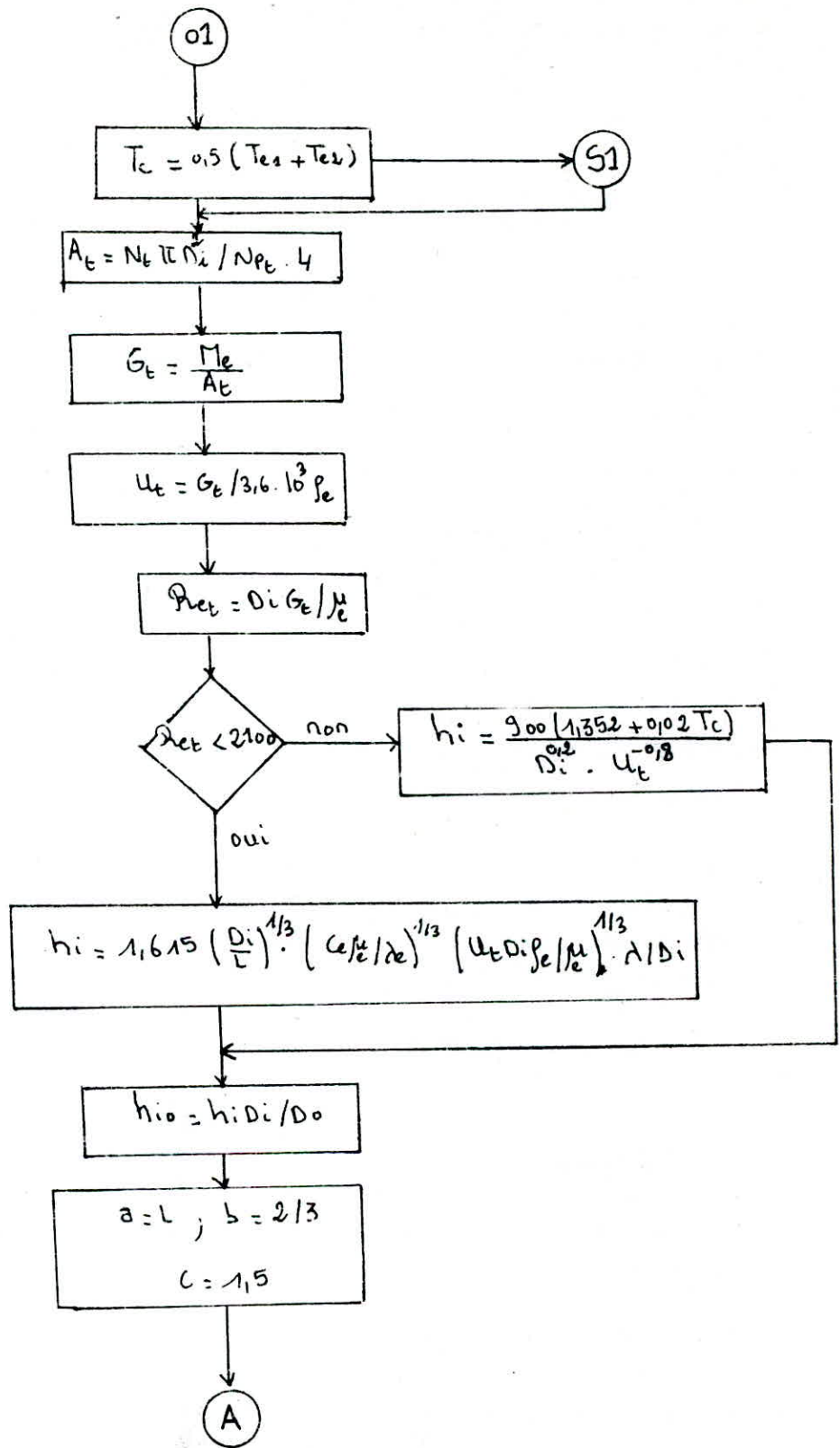
$$\text{DTLM} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}}$$

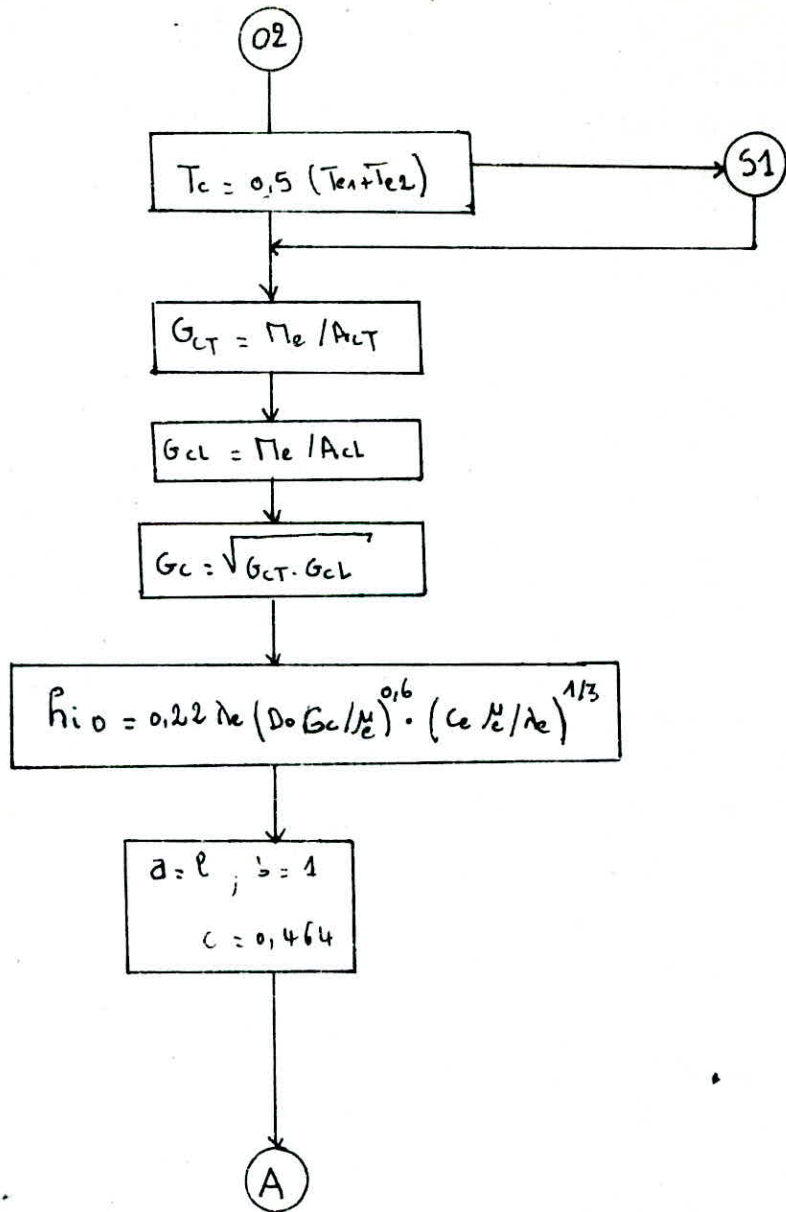


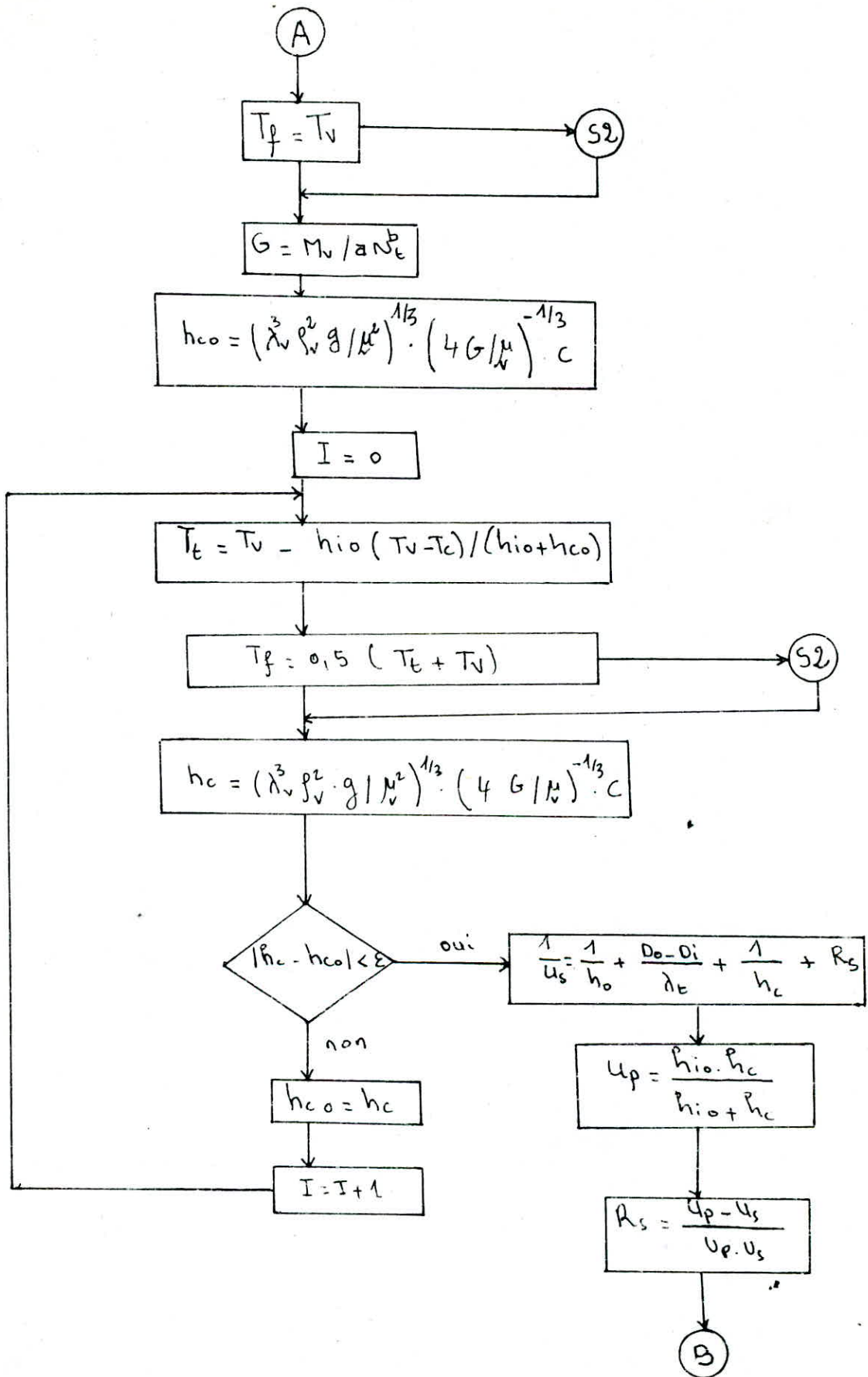
L'organigramme relatif au calcul du condenseur est  
donne en fig - -.

Le programme est donne en annexe- -.

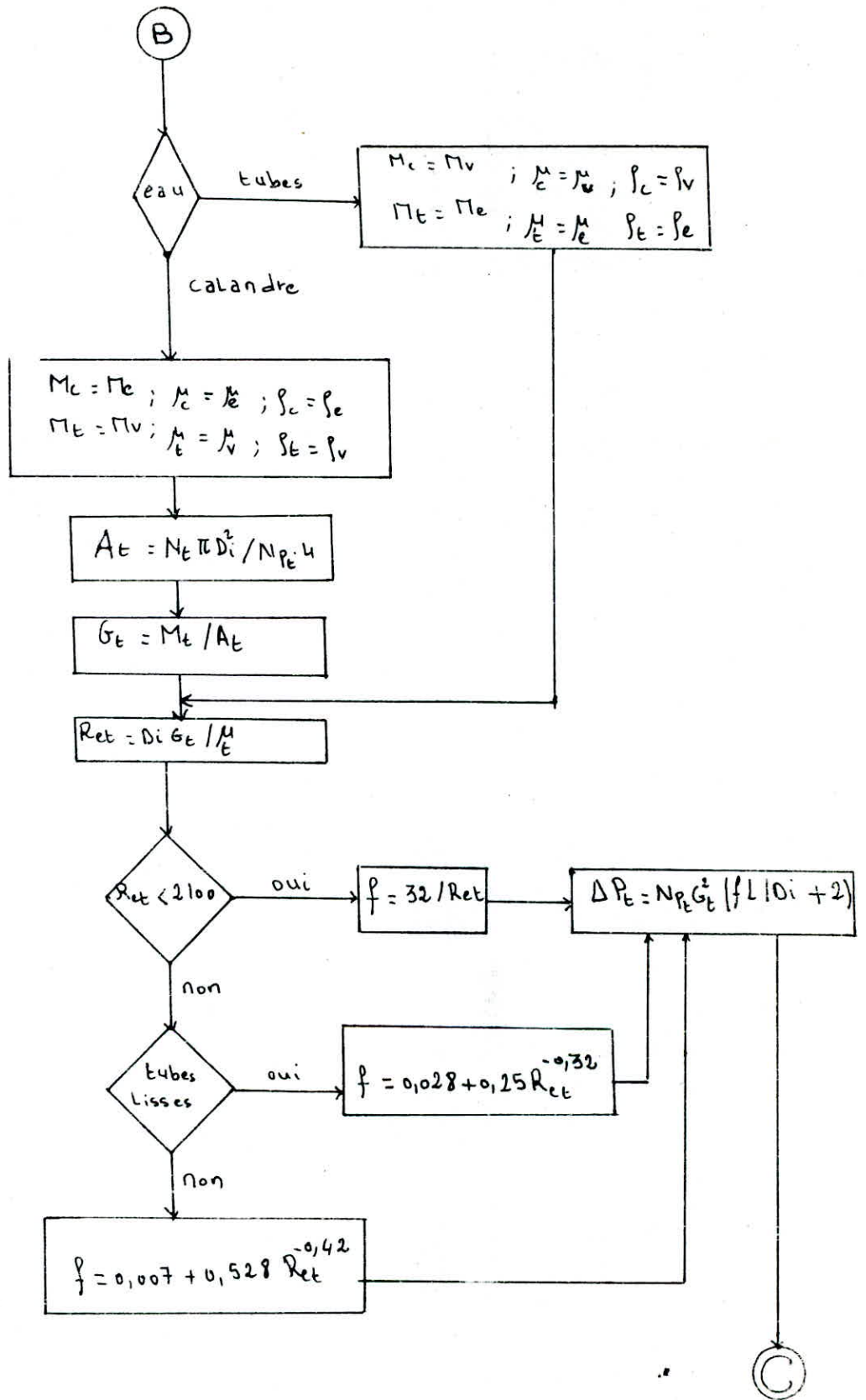


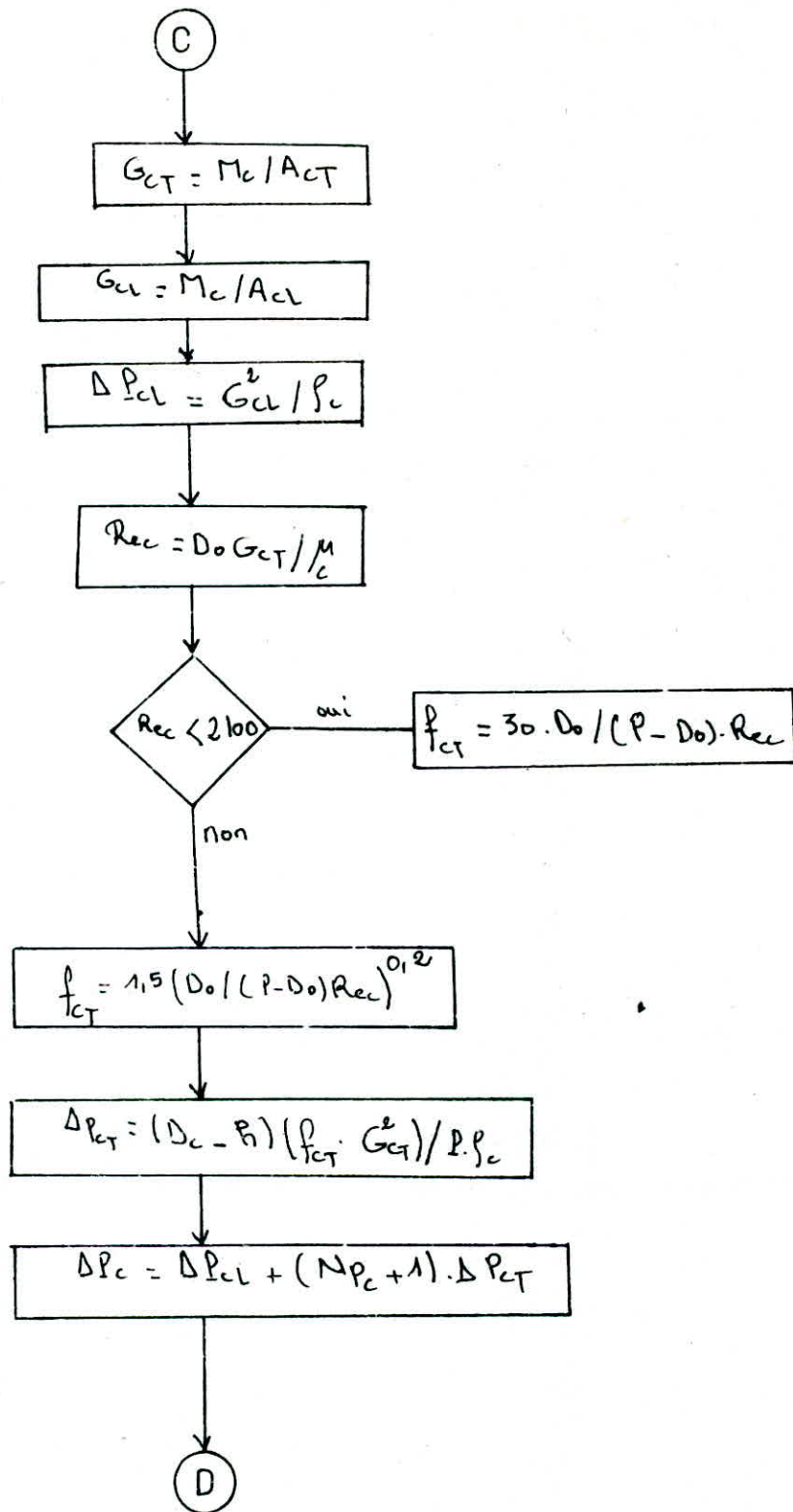


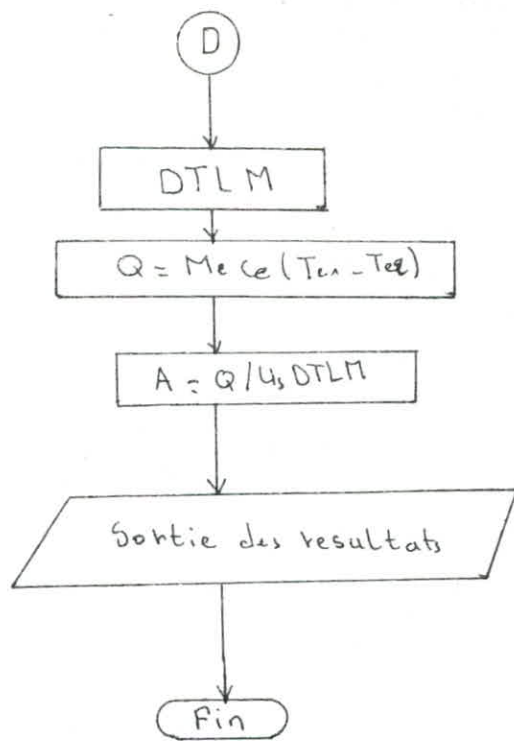












S1

$$T = T_c ; T_k = T + 273$$

$$\mu_e = \text{Exp}(1,2348 \times (20 - T) - 0,001467 \times (T - 20)^2)$$

$$C_e = 1 ; p_e = 1$$

$$\lambda_e = 0,10153 \cdot p_e^{4/3} / T_k$$

S2

$$T = T_p$$

$$p_v = 1,3216 (576 - T) / 576 - 83,7$$

$$\mu_v = 0,401 \text{Exp}(20,73 / T)$$

$$T_k = T + 273$$

$$C_v = 31,3 - 0,653 \cdot T_k + 2,16 \cdot 10^{-4} \cdot T_k^2$$

$$\lambda_v = 0,917 \cdot C_v^{1/4} \cdot p_v / T_k$$

## NOMOCLATURE (Condenseur)

Symbols	Unite(M K H) !
Acl : aire de passage sous chicane-----	m <sup>2</sup>
Act : aire de passage entre deux chicanes-----	m <sup>2</sup>
At : section par passe-----	m <sup>2</sup>
B : espacement entre chicanes-----	m
Dc : diametre interieur de la calandre-----	m
Do : diametre exterieur du tube-----	m
Di : diametre interieur du tube-----	m
G : debit du condensat par unite de longueur du tube -----	Kg/h
Gc : vitesse massique moyenne-----	Kg/h.m <sup>2</sup>
Gcl : vitesse massique longitudinale-----	Kg/h.m <sup>2</sup>
Gct : vitesse massique transversale-----	Kg/h.m <sup>2</sup>
H : hauteur sous chicane-----	m
hi : coefficient de film interne-----	Kcal/h.m <sup>2</sup> .°c
ho : coefficient de film externe-----	Kcal/h.m <sup>2</sup> .°c
L : longueur du tube-----	m
Me : debit d'eau-----	Kg/h
Mv : debit de vapeur-----	Kg/h
Mc : debit dans la calandre-----	Kg/h
Mt : debit dans les tubes-----	Kg/h
Nc : nombre de passes cote calandre	
Nt : nombre de tubes	
Npt : nombre de passe cote tube	
P : pas(espace entre tubes)-----	m
Rs : resistance d'encrassement-----	h.m. <sup>2</sup> .°c/Kcal
Tc : temperature calorique 0.5(Tel+Te2)-----	°c
Tt : temperature de la paroi du tube-----	°c
Tv : temperature de vapeur à l'entrée-----	°c
Ut : vitesse lineaire d'ecoulement-----	m/h
x : rapport de l'aire du segment libre à la section interieur de calandre	
Pc : perte de charge cote calandre-----	Kg/cm <sup>2</sup>
Pcl : perte de charge longitudinale-----	Kg/cm <sup>2</sup>
Pct : perte de charge transversale-----	Kg/cm <sup>2</sup>
Pt : perte de charge cote tube-----	Kg/cm <sup>2</sup>



(suite nomenclature du condenseur)

$\rho$  : masse volumique ----- Kg/m<sup>3</sup>  
 $\mu$  : viscosité dynamique -----  
 $\lambda$  : conductivité thermique ----- Kcal/h.m<sup>2</sup>.°c

notation en indice

e : eau  
v : vapeur  
c : calandre  
t : tube  
f : fluide

REFERENCE DES EQUATIONS UTILISEES (calcul du condenseur)

Equation	Auteur	Page	Equation de reference
II-1	WUITHIER	1170	V-1.32
II-2	WUITHIER	1071	V-1.32
II-3	WUITHIER	302	II-4.36
II-4	WUITHIER	1076	V-1.28
II-5	WUITHIER	1076	
II-7	WUITHIER	1118	U-1.133
II-8	WUITHIER	1118	V-1.135
II-9	Mc. ADAMS		
II-10	WUITHIER	1111	
II-11	WUITHIER	1125	
II-12	WUITHIER	1085	V-1.57
II-13	WUITHIER	1086	V-1.64
II-14	WUITHIER	1085	V-1.59
II-15	WUITHIER	1085	V-1.59
II-16	WUITHIER	1087	V-1.68
II-17	WUITHIER	1087	V-1.70
II-18	WUITHIER	1087	V-1.71
II-19	WUITHIER	1087	V-1.73
II-20	WUITHIER	1088	V-1.74

## CONCLUSION

Notre travail consistait à contribuer à l'élaboration d'un logiciel de simulation du procédé de fabrication du chlorure de vinyle.

Une bibliographie laborieuse a fait ressortir que la catégorie des procédés MITSUI-TOATSU (Skikda ALGERIE), CHLOE-CHIMIE (France), KNAPSACK (RFA) et SOLVAY (Belgique) sont les plus exploitées dans le monde.

Nous avons décrit le procédé de fabrication du chlorure de vinyle, du point de vue théorique et la mise en œuvre des réactions chimiques à l'échelle industrielle.

Nous avons insisté sur l'avantage conversationnel qu'offre l'ordinateur pour établir le flowsheet du procédé, citer, rappeler les parties principales et effectuer les calculs inhérents.

Les résultats modestes obtenus nous laissent entrevoir plusieurs perspectives entre autres celle de faire des calculs d'équilibre, des calculs technico-économique et de confronter les différentes conclusions des différentes méthodes instantanément.

Le chemin à parcourir reste assez long mais les résultats sont assez intéressants dans le domaine de la recherche fondamentale, la transposition au domaine industriel est évidente.

## BIBLIOGRAPHIE

\*\*\*\*\*

- 1- A.CHAUVEL, G.LEFEVRE - Procédes de petrochimie - 2,174,Technip -(1986)
- 2- J.DEAN -Lange's handbook of chemistry - 9.71 Mc.Graw.Hill -(1985)
- 3- J.DEAN -Lange's handbook of chemistry - 9.103 Mc.Graw.Hill -(1985)
- 4- J.DEAN -Lange's handbook of chemistry - 9.141 Mc.Graw.Hill -(1985)
- 5- S.WACHI & H.MORTKAWA -journal of chemical engineering of Japan -  
19-437-(1986)
- 6- TRANBOUZE - Reacteurs chimiques - 197- Technip (1984)
- 7- SN,BALASUBRAMANIAN, DN,RIHANI & KL.DORAISMARMAY Ind.eng.chem. fundamentals  
-5-184-(1966)
- 8- S.FRAUVEL, G.LEFEVRE - Procédes de petrochimie -2,178,Technip-(1986)
- 9- A.CHAUVEL, G.LEFEVRE -Procédes de petrochimie -2,173,technip-(1986)
- 10- A.CHAUVEL, G.LEFEVRE -Procédes de petrochimie -2,189,Technip-(1986)
- 11- J.MARFISOLY & R.COMMANDEUR -Procédes chimiques unitaires -  
Techniques de l'ingenieur, J.5610
- 12- Brevet d'invention No: 2538803 - France (1982)
- 13- A.CHAUVEL, G.LEFEVRE -Procédes de petrochimie - 2,181,technip-(1986)
- 14- Brevet d'invention No: 2221420 - R.F.A (1974)
- 15- Brevet d'invention No: 1252426 - R.F.A  
Brevet d'invention No: 2724006 - U.S.A
- 16- A.CHAUVEL, G.LEFEVRE -Procédes de petrochimie -2,190,Technip- (1986)
- 17- brevet d'invention No: 2600643 - (Belgique)
- 18- LAWRENCE B.EVANS -Computer aided design - JHON WHILLY & SONS (1987)

