

UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA BOUMERDÈS
FACULTÉ DES HYDROCARBURES
ET DE LA CHIMIE



Mémoire de fin d'études en vue d'obtention du diplôme du Master en :

Filière : Science Technologie des Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Option : Technologie de la Pétrochimie

Thème

Etude et Calcul d'une installation de production du MTBE

Fait et Présenté par :
TRABELSI Abd Elmouine
Et
BENRAMDANE Imane

Devant les jurys :

Mr. HAMADA	Boudjema	Prof	UMBB	Encadrant
Mr. SAOUD	Abdesselam	MCA	UMBB	Président
Mr. KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Examineur

Année universitaire: 2022/2023

Dédicaces

Pour la vaillance d' **Allah**, le courage, qui m'a procuré pour accomplir ce modeste travail.

À mes chers parents aimants, **TRABELSI Miloud et SELOUM Souad**, votre confiance inébranlable en moi et vos encouragements constants ont été la force motrice derrière mes réalisations. Merci de m'avoir transmis une soif de connaissance et d'avoir créé un environnement propice qui m'a permis de poursuivre mes rêves.

À mes chers frères et sœurs, merci d'avoir été mes compagnons de toute une vie et mes sources d'inspiration. En particulier, j'aimerais adresser une reconnaissance spéciale à mon frère **Bourhane eddine**. Votre soutien indéfectible, vos conversations éclairantes et votre curiosité intellectuelle ont joué un rôle essentiel dans la formation de mes aspirations académiques.

À ma famille, votre amour, vos encouragements et votre croyance inébranlable en moi ont été inestimables. Merci d'avoir toujours été là pour célébrer mes succès et me réconforter dans les moments difficiles.

À mes chers amis, en particulier à **ZERARA Aymen, BOUGHEDIRI Slimene, YABRAM Aymen, DOUCHA Aïssa** votre amitié, vos rires et vos expériences partagées ont apporté de la joie et de l'équilibre à mon parcours académique. Votre soutien indéfectible et votre croyance en mes capacités représentent énormément pour moi.

Aux membres du **Chemical Engineering Club**, merci d'avoir favorisé un environnement de curiosité intellectuelle, de collaboration et de croissance.

À chaque personne mentionnée ci-dessus et à tant d'autres qui ont eu un impact sur mon parcours académique, je vous remercie de votre soutien indéfectible, de votre croyance et de votre inspiration. Cette thèse vous est dédiée.

TRABELSI Abd elmouine

Dédicaces

Pour la vaillance d' **Allah**, le courage, qui m'a procuré pour accomplir ce modeste travail.

Pour mes parents qui étaient une source d'inspiration et de motivation pour moi, un pur bonheur qui me comblait chaque jour davantage, je n'oublierai jamais leur soutien et l'amour qu'ils m'ont prodigués, je ne leur saurais jamais assez reconnaissante pour leurs sacrifices et leur bienveillance pour toutes difficultés qu'ils ont dû affronter pour m'assurer une bonne éducation. C'est grâce à eux que je suis arrivée là où je suis et je ne saurai jamais les remercier assez.

Pour ma très chère et unique grande mère **AICHA**, ma seconde mère et mon appui, aucune dédicace ne saurait exprimer le respect, l'amour et la reconnaissance que je vous dois. Merci d'avoir toujours été là pour moi.

Pour mon adorable frère **ADEM** et mes douces sœurs **AIDA** et **HADJER** pour leurs encouragements permanents, leur soutien moral ainsi que pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent, je vous aime éperdument.

Pour mon très cher et unique oncle **BRAHIM**, mon second père et mon une source d'inspiration inépuisable et un guide précieux tout au long de mon parcours académique.

Pour ma tante et à son mari, pour leur soutien indéfectible, leurs conseils bienveillants et leur amour inconditionnel tout au long de mon parcours académique.

À mon cher ami **ZEROUALI NABIL**, Ta présence, ton soutien indéfectible et ton esprit d'équipe ont été précieux tout au long de cette aventure académique. Je tiens à te remercier pour ton engagement, tes idées brillantes et tes encouragements constants. Notre amitié a été une source d'inspiration et de motivation. Merci d'avoir été à mes côtés et d'avoir rendu cette expérience inoubliable.

Je dédie ce travail à la personne qui a passé avec moi le tunnel de travail, de dépression, de fou rire, d'espoir, de patience et des larmes, Je suis vraiment reconnaissante pour ton soutien, travailler avec toi a été une expérience précieuse et enrichissante.

Pour les âmes qui travaillent sans cesse d'espoir que ce pays sera beaucoup mieux insh'Allah.

BENRAMDANE Imane

Remerciements

Nous exprimons notre gratitude à **Allah**, le Tout-Puissant et Miséricordieux, de nous avoir maintenus en bonne santé et de nous avoir accordé l'opportunité de vivre des moments significatifs tout au long de notre parcours académique. Ses bénédictions nous ont dotés de motivation et de persévérance pour mener à bien ce modeste travail.

Ensuite, nous souhaitons adresser nos sincères remerciements à notre encadrant, **M. HAMADA BOUDJEMA**, pour ses efforts et son dévouement envers nous. Ses précieux conseils, ses avis éclairés, son encouragement constant et son soutien indéfectible ont joué un rôle essentiel dans la préparation de notre projet de fin d'études.

Nous tenons également à exprimer notre gratitude à **M. BELMOUKHTAR IMAD EDDINE** pour son aide inestimable, ses explications pertinentes et le temps qu'il nous a généreusement accordé.

Nos sincères remerciements vont au personnel du complexe pétrochimique d'Arzew CP1Z, en particulier à l'équipe MTBE, pour leur accueil chaleureux et leur professionnalisme qui ont enrichi notre expérience lors de notre stage d'un mois. Nous sommes particulièrement reconnaissants envers **M. Zemali** et **M. Belmokhtar** pour leur immense contribution à la réalisation de notre thèse. Leur encouragement constant, leur honnêteté, leur expertise et leur sens du devoir ont profondément influencé notre travail et nous ont aidés à surmonter les défis rencontrés tout au long de ce projet.

Nous souhaitons également exprimer notre gratitude à l'ensemble de la Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, plus spécifiquement au **Département de Génie des Procédés** pour leur soutien constant et leur encadrement tout au long de notre formation universitaire. Ils ont veillé à ce que notre apprentissage soit de la plus haute qualité tout en nous inculquant les valeurs propres à une profession aussi noble.

Enfin, nous adressons nos chaleureux remerciements à toutes les personnes qui nous ont accompagnés et soutenus, directement ou indirectement, dans l'élaboration de ce travail.

Resumé

Le méthyl tert-butyl éther (MTBE) est principalement utilisé dans le mélange d'essence comme un additif offrant une combustion plus efficace des hydrocarbures et présentant des caractéristiques d'octane souhaitables. De plus, le MTBE se distingue par sa faible pression de vapeur et sa capacité à être mélangé à d'autres carburants sans séparation de phase, ce qui en fait un choix technique attractif parmi les oxygénés disponibles. Des technologies particulièrement pertinentes conçues pour la production du méthyl tert-butyl éther (MTBE). Une attention particulière est portée sur le procédé ETHERMAX développé par UOP.

Dans l'ensemble, ce mémoire fournit une évaluation techno-économique complète du projet de production de MTBE, en mettant en évidence les aspects techniques, économiques et liés à l'hygiène, à la sécurité et à l'environnement (HSE). Les résultats de cette étude fournissent une base solide pour la prise de décisions éclairées dans la mise en œuvre du projet et pour promouvoir une industrie pétrolière plus durable en Algérie. Des considérations importantes en matière de santé, sécurité et environnement sont également abordées, garantissant que le projet est conforme aux normes et réglementations en vigueur.

Mots clé : méthyl tert-butyl éther (MTBE), les essence, additif, combustion, pression de vapeur, les oxygénés, le procédé ETHERMAX, UOP, Reaction with Distillation (RWD), industrie pétrolière.

Abstract

Methyl tert-butyl ether (MTBE) is primarily used as an additive in gasoline blends, offering more efficient combustion of hydrocarbons and desirable octane characteristics. Additionally, MTBE stands out due to its low vapor pressure and ability to be blended with other fuels without phase separation, making it an attractive technical choice among available oxygenates. This study focuses on the evaluation of specific technologies designed for MTBE production, with particular attention given to the ETHERMAX process developed by UOP.

Overall, this dissertation provides a comprehensive techno-economic assessment of the MTBE production project, highlighting technical, economic, and health, safety, and environmental (HSE) aspects. The findings of this study serve as a solid foundation for making informed decisions in the project implementation and promoting a more sustainable oil industry in Algeria. Important considerations regarding health, safety, and environmental factors are also addressed, ensuring compliance with relevant standards and regulations.

Keywords: methyl tert-butyl ether (MTBE), gasoline, additive, combustion, vapor pressure, oxygenates, ETHERMAX process, UOP, Reaction with Distillation (RWD), oil industry.

ملخص

يستخدم الميثيل تيرت بيوتيل إيثر في الغالب كمضاف في مزيج البنزين، مما يوفر احتراقًا أكثر كفاءة للهيدروكربونات وخصائص أوكتان مرغوبة. بالإضافة إلى ذلك، يتميز الميثيل تيرت بيوتيل إيثر بضغط بخار منخفض وقدرته على الاختلاط مع وقود آخر دون انفصل في الطبقات، مما يجعله خيارًا فنيًا جذابًا من بين المواد المحسنة المتاحة. تركز هذه الدراسة على تقييم التقنيات المصممة لإنتاج الميثيل تيرت بيوتيل إيثر، مع إيلاء اهتمام خاص لعملية إيثرماكس الخاصة بشركة UOP.

بشكل عام، توفر هذه الدراسة تقييمًا شاملاً لمشروع إنتاج الميثيل تيرت بيوتيل إيثر، مع التركيز على الجوانب التقنية والاقتصادية والبيئية. تعتبر نتائج هذه الدراسة أساسًا قويًا لاتخاذ قرارات مستنيرة في تنفيذ المشروع وتعزيز صناعة النفط المستدامة في الجزائر. يتم أيضًا تناول الاعتبارات المهمة المتعلقة بالصحة والسلامة والبيئة، وضمان الامتثال للمعايير والتشريعات ذات الصلة.

الكلمات المفتاحية: ميثيل تيرت بيوتيل الإيثر ، البنزين، مضاف، احتراق، ضغط البخار، مؤكسدات، عملية إيثرماكس، صناعة النفط.

Tableaux de matière

Dédicaces	I
Remerciements	III
Resumé.....	IV
Tableaux de matière.....	VI
Liste des tableaux.....	XI
Liste des figures.....	XII
Liste des abréviations.....	XIV
Introduction	1
I. Généralités sur les essences	2
I.1. Introduction.....	2
I.2. Aperçu et définitions	2
I.3. Les propriétés de l'essence.....	3
I.4. Spécifications de l'essence	4
I.4.1. La définition des propriétés cibles	4
I.4.2. Propriétés physiques.....	5
I.4.3. Propriétés chimiques	6
I.4.4. Propriétés antidétonantes	8
I.5. Généralité sur les composés oxygénés	10
I.5.1. Introduction	10
I.5.2. Aperçu et définitions.....	10
II. Généralités sur le MTBE.....	14
II.1. Introduction.....	14
II.2. Aperçu et définitions	14
II.3. Les propriétés de MTBE.....	16
II.3.1. Propriétés physiques.....	16

II.3.2.	Propriétés chimiques	17
II.4.	Application de MTBE	18
II.4.1.	Utilisation de MTBE en tant qu'additive de carburant.....	18
II.5.	Effet de MTBE sur les propriétés de carburant	18
II.5.1.	Indice d'octane	18
II.5.2.	La pression de vapeur	19
II.5.3.	La distillation	20
II.5.4.	Stockage et stabilité thermique	21
II.5.5.	La tolérance à l'eau	21
II.5.6.	Effet sur les émissions de gaz d'échappement.....	21
III.	Production du MTBE	22
III.1.	Introduction	22
III.2.	Méthodes de synthèse du MTBE	22
III.2.1.	Réaction de production d'éther	22
III.2.2.	Réaction de production du MTBE	23
III.2.3.	Mécanisme réactionnel	25
III.2.4.	Catalyseur.....	26
III.2.5.	Désactivation de catalyseur	29
III.2.6.	Thermodynamique et cinétique des réactions de production du MTBE.....	29
III.3.	Processus de synthèse du MTBE	37
III.3.1.	Processus de production d'éthers.....	37
III.3.2.	Processus conventionnel de production du MTBE	37
III.3.3.	Différents voies d'obtention d'isobutylène pour la production de MTBE.....	38
III.4.	Comparaison des différents processus de production de MTBE.....	42
III.4.1.	Réaction et matière première	42
III.4.2.	Catalyseurs	42
III.4.3.	Flexibilité de fonctionnement	43
III.5.	Technologies commerciales de synthèse du MTBE.....	44
III.5.1.	Processus d'éther de HULS.....	44

III.5.2.	Ethermax UOP	45
III.5.3.	Processus ABB LUMMUS.....	47
III.6.	MTBE et l'environnement.....	48
III.6.1.	Méthodes de traitement conçues pour l'élimination du MTBE :.....	48
IV.	Projet MTBE Algérie	50
IV.1.	Introduction.....	50
IV.2.	Présentation de projet.....	50
IV.2.1.	Objective du projet	50
IV.2.1.	Utilisation de MTBE.....	51
IV.2.2.	Planification et avancement pour le projet MTBE CP1Z	52
IV.2.3.	Site d'implémentation	53
IV.3.	Aspect technologique du projet MTBE Algérie CP1Z	55
IV.3.1.	Introduction	55
IV.3.2.	Objectifs	55
IV.3.3.	Alimentation.....	55
IV.3.4.	Diagramme du flux de projet	56
IV.4.	Etude et évaluation quantitative des risques :.....	60
IV.4.1.	Risque des installations du projet MTBE situées dans la zone procédée CP1Z :	61
IV.4.2.	Risque du stockage de MTBE dans RA1Z :	62
IV.4.3.	Risque du pipeline de butane ZIA	63
V.	Unité de synthèse de MTBE	64
V.1.	Équipements de processus.....	64
V.1.1.	Bac tampon d'alimentation en oléfine.....	64
V.1.2.	Traiteur de méthanol	64
V.1.3.	Réacteurs.....	64
V.1.4.	Colonne de butène.....	64
V.1.5.	La colonne de lavage à l'eau du raffinat.....	65
V.1.6.	La colonne de dépropanisation et la colonne de méthanol	66
V.2.	Diagramme de flux de processus	66

V.2.1.	Section d'alimentation	67
V.2.2.	Section du réacteur	68
V.2.3.	Section de la colonne de butène	69
V.2.4.	Section de lavage de raffinat / colonne de méthanol	71
V.2.5.	Section du dépropaniseur	72
V.3.	Conditions de fonctionnement du processus	73
V.3.1.	Température de réacteur	73
V.3.2.	Catalyseur.....	74
V.3.3.	Ratio molaire de méthanol à isobutène	74
V.3.4.	Rapport de recyclage sur l'alimentation	74
VI.	Partie calcul	76
VI.1.	Premier réacteur.....	76
VI.1.1.	Bilan matière	76
VI.1.2.	Bilan thermique.....	84
VI.2.	Deuxième réacteur	85
VI.2.1.	Bilan matière	85
VI.3.	Colonne de butène RWD	89
VI.4.	Étude économique :.....	90
VI.4.1.	Capex.....	90
VI.4.2.	Opex	90
VI.4.3.	Flux de trésorerie	90
VI.4.4.	Valeur actualisée nette	91
VI.4.5.	Temp de récupération	92
VI.4.6.	Indice de rentabilité	92
VII.	Partie technologique.....	93
VII.1.	Introduction	93
VII.2.	Aperçu de la programmation.....	93
VII.3.	Kotlin.....	93
VII.4.	Module de Calcul du Bilan Matière et Thermique	94

VII.5. Conception du réacteur	100
VII.6. Validation de programme	101
Conclusion générale.....	104
Bibliographie	105
Annexe 1.....	108

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Les aromatiques et les oléfines dans l'essence[1]	2
Tableau I-2 : Propriétés d'essence[2]	3
Tableau I-3 : Propriétés d'essence EURO V [3].....	3
Tableau I-4 : Résumé des normes ASTM pertinentes pour les carburants essence[4].....	4
Tableau I-5 : Effet des variables sur les spécifications en octane[1]	9
Tableau I-6 : Contribution des alcools à l'indice d'octane de l'essence	10
Tableau I-7 : Propriétés des alcools primaires, des éthers et de l'essence[8]	11
Tableau I-8 : Les avantages et les inconvénients des additifs améliorateurs d'octane.[8]	12
Tableau II-1 : Identification du MTBE[10]	15
Tableau II-2 : propriétés chimiques et physiques du MTBE[10]	17
Tableau II-3 : TVR de MTBE et des mélanges MTBE - essence.....	19
Tableau III-1 : Propriétés de l'Amberlyst 15 [20].....	26
Tableau III-2 : Comparaison des performances de résines dans la préparation de MTBE[15]	28
Tableau III-3 : Constantes d'équilibre à partir de certaines expressions proposées.	32
Tableau III-4 : Différentes approches cinétiques de la synthèse de MTBE en phase liquide.....	36
Tableau III-5 : Composition typique du flux C4 % en poids.....	41
Tableau III-6 : Comparaison entre les technologies commerciales de production de MTBE	47
Tableau IV-1 : La composition de la charge du butane d'alimentation	55
Tableau IV-2 : La composition de la charge du méthanol d'alimentation.....	56
Tableau IV-3 : Propriétés et composition de produit MTBE.....	56
Tableau V-1 : Conditions de fonctionnement normales pour une unité typique de MTBE.....	75
Tableau VI-1 : Prix du MTBE dans différentes régions en 2023.	91

Liste des figures

Figure I-1 : Plage typique de PIONA pour les carburants essence, Pitz et al.[4].....	7
Figure I-2 : Structures moléculaires représentatives dans les essences, Sarathy et al.[4]	7
Figure II-1 : Formule moléculaire et structurale du MTBE[12]	16
Figure II-2 : Sensibilité du carburant sur les indices d'octane de mélange du MTBE	19
Figure II-3 : Effet du MTBE sur la distribution de la plage d'ébullition de l'essence	20
Figure III-1 : Schéma du système de réaction MTBE considéré.[18].....	25
Figure III-2 : Microscopie électronique à Balayage de la résine Amberlyst-15.....	27
Figure III-3 : Résine d'échange ionique à base de polystyrène macroréticulaire[20].....	27
Figure III-4 : Variation d'enthalpie de la réaction de MTBE en fonction de la température.....	30
Figure III-5 : Comparaison des constantes d'équilibre[15]	32
Figure III-6 : Processus conventionnel du MTBE	38
Figure III-7 : différentes voies pour obtenir de l'isobutylène pour la production de MTBE	39
Figure III-8 : Les réactions d'obtention d'isobutylène.....	40
Figure III-9 : Voies de réaction du TBA vers le MTBE.	41
Figure III-10 : Étapes de production de MTBE à partir de TBA	41
Figure III-11 : Processus Hulls MTBE, ETBE et TAME.....	45
Figure III-12 : Processus ETHERMAX[1].....	46
Figure III-13 : Diagramme de flux du processus CDTECH.....	47
Figure IV-1 : Localisation des différents sites du projet.	51
Figure IV-2 : Planification de réalisation de projet MTBE CP1Z	52
Figure IV-3 : Schéma simple de l'installation et du processus du projet MTBE.	54
Figure IV-4 : Les procédés MTBE/ETBE et TAME dans le cadre de la raffinerie.[26].....	54
Figure IV-5 : Schéma simplifier de procédé production MTBE CP1Z	57
Figure IV-6 : Unité d'isomérisation BUTAMER	58
Figure IV-7 : Unité de déshydrogénation OLEFLEX.....	59
Figure IV-8 : LSIR pour la zone procédée au sein de CP1Z	61
Figure IV-9 : LSIR pour le transfert et le stockage de MTBE au sein de RA1Z	62
Figure IV-10 : LSIR pour la zone procédée au sein de CP1Z.	63
Figure V-1 : Colonnes RD de MTBE avec conditions de base	65
Figure V-2 : Diagramme de flux du processus du projet MTBE	67
Figure V-3 : Diagramme de flux du processus de la section d'alimentation	68
Figure V-4 : Diagramme de flux du processus de la section du réacteur	69
Figure V-5 : Diagramme de flux du processus de la section de la colonne de butène	70

Figure V-6 : Diagramme de flux du processus de la section de lavage du raffinat	72
Figure V-7 : Diagramme de flux du processus de la section du dépropaniseur.....	73

Liste des abréviations

MTBE	Méthyle tert-butyle éther
ETBE	Ethyl tert-butyl éther
DIPE	Diisopropyl éther
TAAE	Tert-Amyl Ethyl Ether
TAME	Tert-Amyl Methyl Ether
TBA	Tert-Butyl Alcohol
DME	Diméthyléther
DIB	Diisobutylène
IO	Isooctylene
PTE	Plomb Tétraéthyle
PIONA	Paraffines, Isoparaffines, Oléfines, Naphtènes, Aromatiques
ASTM	American Society for Testing and Materials
ON	Octane number
MON	Motor octane number
RON	Research octane number
VOM	Valeur d'octane de mélange
AC	Allumage commandé
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
TVR	Tension de vapeur Reid
A15	Amberlyst 15
A35	Amberlyst 35
ZSM-11	Zéolite Socony Mobil-11
ZSM-5	Zéolite Socony Mobil-5
K_s	Constante de vitesse de réaction en surface
K_A	Constante d'adsorption à l'équilibre pour A
K_C	Constante d'adsorption à l'équilibre pour C

K	Constante d'équilibre pour la réaction globale
r	Vitesse de la réaction de surface
C	Concentration d'isobutylene
C	Concentration de méthanol
C	Concentration de MTBE
R	Constante des gaz, 8,314 J/mol.K
T	Température
E	Énergie d'activation
CAG	Charbon actif granulaire
UOP LLC	Universal Oil Products LLC
FCC	Fluid catalytic cracking
CSP	Complete saturation process
ORU	Oxygenate removal unit
RWD	Reaction with distillation
CPA1Z	Complexe pétrochimique d'arzew
GP2Z	Complexe du gaz pétrolier d'arzew
RA1Z	La raffinerie d'arzew
ZIA	Pipeline de transport du butane vers CP1Z
EPC	Ingénierie, Approvisionnement et Construction
LSIR	Lost-Time Injury Severity Rate
MeOH	Méthanol
G	Débit, quantité de matière
ES01	Entrée de système Réacteur 01
ER01	Entrée de Réacteur 01
SR01	Sortie de Réacteur 01
SS01	Sortie de système Réacteur 01
ER02	Entrée de Réacteur 02
SR02	Sortie de Réacteur 02
i	Composant réactif limitant

j	Composant réactif en excès
y	Composant non réagis
z	Composant produit
S	Sélectivité
X	Conversion
Q_r	Chaleur de réaction
Q_{abs}	Quantité de chaleur absorbée par le système
x	Fraction molaire
M\$	Million dollar
TR	Temp de récupération
IR	Indice de rentabilité
VAN	Valeur actualisée nette

Introduction

Dans ce secteur dynamique et en constante mutation de l'industrie chimique, de nouvelles configurations de processus émergent régulièrement, offrant des opportunités d'optimisation des ressources, d'augmentation de la rentabilité et de réduction de l'impact environnemental. Ces évolutions requièrent une expertise technique pointue et une adaptabilité aux demandes du marché, afin de rester compétitives dans un environnement en constante évolution. Les avancées technologiques continues ouvrent la voie à de nouvelles approches, permettant d'améliorer l'efficacité des procédés chimiques, de réduire les coûts et de minimiser l'impact sur l'environnement.

Au fil des décennies, les préoccupations environnementales ont pris une place prépondérante dans les processus industriels. C'est dans ce contexte que la production de l'éther méthylique de tert-butyle (MTBE) a suscité un grand intérêt en tant que composé de substitution aux polluants organo-plombés générés par l'essence commerciale.

La production de MTBE peut être réalisée à travers de nombreux procédés industriels qui consistent en la combinaison d'isobutylène et de méthanol. Cette réaction exothermique et hautement sélective sur l'isobutylène.

UOP, l'une des principales entreprises de l'industrie chimique, a mis au point une méthode de production à grande échelle du MTBE, appelée Ethermax, qui repose sur un procédé intensifié.

Le procédé Ethermax pour la production de MTBE intègre la technologie Reaction with Distillation (RWD) de Koch Engineering dans la colonne de fractionnement en aval du système de réacteur à lit fixe. Cela permet une conversion améliorée de l'isobutène en éliminant la limitation d'équilibre.

La mise en place d'une nouvelle unité de production de MTBE dans le complexe CP1/Z de SONATRACH a pour objectif de répondre à la demande croissante de MTBE et de commercialiser de l'essence sans plomb, tout en réduisant la dépendance aux importations de MTBE. Ce projet comprendra plusieurs unités clés pour assurer la production efficace du MTBE.

Ce projet de fin d'études vise à fournir une analyse complète du projet de production de MTBE, mettant en évidence les aspects techniques, économiques et hygiènes et sécurités HSE. Il démontre la faisabilité du procédé ETHERMAX et met en évidence les avantages potentiels de substituer le plomb tétraéthyle par le MTBE, notamment en termes de réduction des émissions nocives et d'amélioration de la qualité de l'air. Les résultats de cette étude peuvent servir de base solide pour prendre des décisions éclairées concernant la mise en œuvre du projet et pour promouvoir une industrie pétrolière plus durable en Algérie

GENERALITE SUR LES ESSENCES

GENERALITES SUR LES ESSENCES

I. Généralités sur les essences

I.1. Introduction

L'essence, carburant essentiellement utilisé pour alimenter les moteurs à combustion interne, est un mélange complexe d'hydrocarbures obtenus à partir de la distillation et du traitement du pétrole brut, en constante évolution, l'essence moderne subit des transformations poussées et peut contenir des composants synthétiques ajoutés afin d'améliorer ses performances et de répondre aux exigences des moteurs avancés d'aujourd'hui. Parmi ces composants, on peut citer les additifs destinés à optimiser les propriétés spécifiques du carburant final, tels que les composés oxygénés ou les alcools. Dans cette perspective, ce chapitre vise à examiner en détail les propriétés physiques et chimiques des essences automobiles, ainsi que les spécifications qui leur sont associées. Parallèlement, nous aborderons les spécifications des essences, qui sont définies par des normes et des réglementations pour garantir leur qualité, leur compatibilité avec les moteurs et leur impact environnemental réduit.

I.2. Aperçu et définitions

L'essence est principalement constituée d'hydrocarbures obtenus par distillation fractionnée du pétrole brut, auxquels sont ajoutés divers additifs dans le but d'améliorer ses propriétés, dont les plages d'ébullition typiques allant de **38 à 205°C**, tel que déterminé selon la méthode de la Société américaine pour les essais et les matériaux **ASTM**.^[1]

L'essence est principalement utilisée comme carburant dans les moteurs à allumage commandé. Par ailleurs, en raison de sa haute volatilité, elle trouve également des applications comme solvant.

Composant de mélange	Mélange %	Aromatiques %	Oléfines %
Essence reformée	27.2	63	1
Naphte LSR	3.1	10	2
Isomérate	3.7	1	0
Naphte FCC	38.0	30	29
Naphte de cokerie légère	0.7	5	35
Naphte de distillation légère	2.4	4	0
Alkylate	12.3	0.4	0.5
Polymère	0.4	0.5	96
n-butanes	3.1	0	2.6

Tableau I-1 : Les aromatiques et les oléfines dans l'essence^[1]

GENERALITES SUR LES ESSENCES

I.3. Les propriétés de l'essence

Propriété	Valeur
Poids moléculaire moyen	80-118
Couleur	Incolore à brun clair, teinté pour l'identification
État physique	Liquide
Point d'ébullition initial	26-49 °C
Point d'ébullition final	171-233 °C
Densité	Varie de 0,70 à 0,80 kg/l
Point d'éclair	35-40 °C
Point de fusion	38-46 °C
Limite inférieure d'explosivité LIE	1,4%
Limite supérieure d'explosivité LSE	7,4%
Température d'auto-inflammation	Minimum de 354 °C
Pression de vapeur	5 -100 kpa

Tableau I-2 : Propriétés d'essence[2]

Propriété	Valeur
RON	97.5
MON	86.6
AKI Indice d'octane	92.05
Densité kg/m³	715 - 770
Pouvoir calorifique inférieur MJ/kg	42.4
H/C mole/mole	1.78
Carbon pds%	85.62
Hydrogène pds%	12.66
Oxygène pds%	2.7
Éthanol vol%	4.7
MTBE vol%	N/A
Aromatiques vol%	35
Oléfines vol%	10
Pression de vapeur kPa	59.8
<u>Profil de distillation</u>	
Volume récupéré distillat %	T(K)
10	321
50	373
90	434

Tableau I-3 : Propriétés d'essence EURO V [3]

GENERALITES SUR LES ESSENCES

I.4. Spécifications de l'essence

Le carburant dérivé du pétrole, à savoir l'essence, est actuellement le combustible le plus largement utilisé pour la propulsion des moyens de transport. La conception et le fonctionnement des carburants à base d'essence sont régis par des propriétés **physiques et chimiques** spécifiques.

I.4.1. La définition des propriétés cibles

Les propriétés de l'essence sont mesurées selon des méthodes d'essai normalisées, le **Tableau I-4** fournit un aperçu des méthodes ASTM importantes.

Code ASTM	Description
D4814	Standard de qualité pour les carburants des moteurs à allumage commandé
D2699	Indice d'octane de recherche
D2700	Indice d'octane de moteur
D4953, D5191	Pression de vapeur
D86	Distillation
D4052	Densité
D240	Chaleur de combustion et pouvoir calorifique inférieur
D6730, D1319	Analyse détaillée des hydrocarbures
D5291	Teneur en carbone et en hydrogène
D4815, D5599	Teneur en oxygénates
D5580	Teneur en composés aromatiques
D6550	Teneur en oléfines

Tableau I-4 : Résumé des normes ASTM pertinentes pour les carburants essence[4]

GENERALITES SUR LES ESSENCES

Étant donné que chaque propriété a un impact sur le processus de combustion, la relation entre la propriété cible et la performance de combustion doit être prise en considération. Les propriétés cibles sont classées en propriétés **physiques** et **chimiques**.

Par exemple :

Les propriétés physiques, telles que la volatilité du carburant, ont un impact sur la formation de spray, qui à son tour influence la performance de combustion.

Les propriétés chimiques, telles que le nombre d'octanes a un impact sur les conditions de fonctionnement limitées par le cliquetis.

La sélection des propriétés cibles est étroitement liée à l'application motrice dans laquelle le carburant essence est utilisé. Bien que les carburants essence soient utilisés dans les applications de moteurs à allumage commandé **(AC)**. [4]

I.4.2. Propriétés physiques

La pression de vapeur du carburant :

Est exercée par la vapeur en équilibre thermodynamique dans la phase liquide condensée, c'est un paramètre important qui régit l'évaporation du carburant et affecte le démarrage à froid, les émissions et l'efficacité de combustion.

La pression de vapeur de l'essence commercialisée varie en fonction des conditions de température saisonnière. Des carburants à faible volatilité sont utilisés à des températures plus élevées pour minimiser le blocage de la vapeur et les émissions de vapeur de carburant, tandis qu'une plus grande volatilité est souhaitable dans des conditions plus froides. La pression de vapeur typique de l'essence varie de **48 à 103 kPa**. [4]

Le profil de distillation (ou courbe de distillation) de l'essence :

Mesure la quantité de carburant distillé en fonction de la température. Des centaines de composants hydrocarbonés et oxygénés, de différents poids moléculaires et de différentes structures moléculaires, sont contenus dans l'essence. Les points d'ébullition des différents hydrocarbures dans le mélange varient, de sorte que le mélange d'essence est distillé sur une plage de températures.

Les composés avec des points d'ébullition plus bas sont distillés en premier, et ceux avec des points d'ébullition plus élevés sont distillés plus tard. Ce profil de distillation a un impact sur les performances du moteur à essence.

GENERALITES SUR LES ESSENCES

Les exigences de pression de vapeur et de profil de distillation pour les carburants essence destinée aux moteurs automobiles sont spécifiées selon l'**ASTM D4814**. [4]

La densité et la viscosité spécifiques :

Sont des propriétés physiques importantes qui peuvent avoir un impact sur les processus de formation et de rupture des gouttelettes de carburant. La densité spécifique (le rapport de la densité du carburant à celle de l'eau) est une quantité sans dimension, et mesurée selon l'**ASTM D4052**.

La plage typique de la densité spécifique dans les spécifications **ASTM D4814** est comprise entre **0,72** et **0,77** ce qui garantit une densité énergétique suffisante. [4]

I.4.3. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques de l'essence ont une incidence sur le processus de combustion, car l'oxydation du carburant et de l'air est contrôlée par la structure moléculaire du carburant.

Un certificat d'analyse de l'essence fournit généralement des informations toutes déterminées par diverses méthodes normalisées **ASTM**.

Pouvoir Calorifique Inférieur PCI :

Le PCI de l'essence est un indicateur de son contenu énergétique, mesuré comme la chaleur produite par la combustion d'une quantité prescrite de carburant dans des proportions stœchiométriques avec de l'air, dans certaines conditions de température et de pression initiales, et mesurées selon la norme **ASTM D240**.

Composition chimique de l'essence :

Une propriété importante de l'essence est sa composition chimique, qui détermine toutes les propriétés chimiques ultérieures (nombre d'octane, rapport H/C, PCI, etc.) et les propriétés physiques (courbe de distillation, densité, etc.).

En plus des composants hydrocarbonés, les carburants à base d'essence peuvent également contenir divers additifs oxygénés tels que le méthyle tert-butyle éther (**MTBE**), l'éthyle tert-butyle éther (**ETBE**), le tert-amyl méthyle éther (**TAME**), le diisopropyl éther (**DIPE**), le **méthanol**, l'**éthanol** et le **tert-butanol** ont été ajoutés à l'essence pour améliorer sa qualité antidétonante.

GENERALITES SUR LES ESSENCES

La composition chimique exacte des carburants à base d'essence peut être déterminée par la norme **ASTM D6730**.

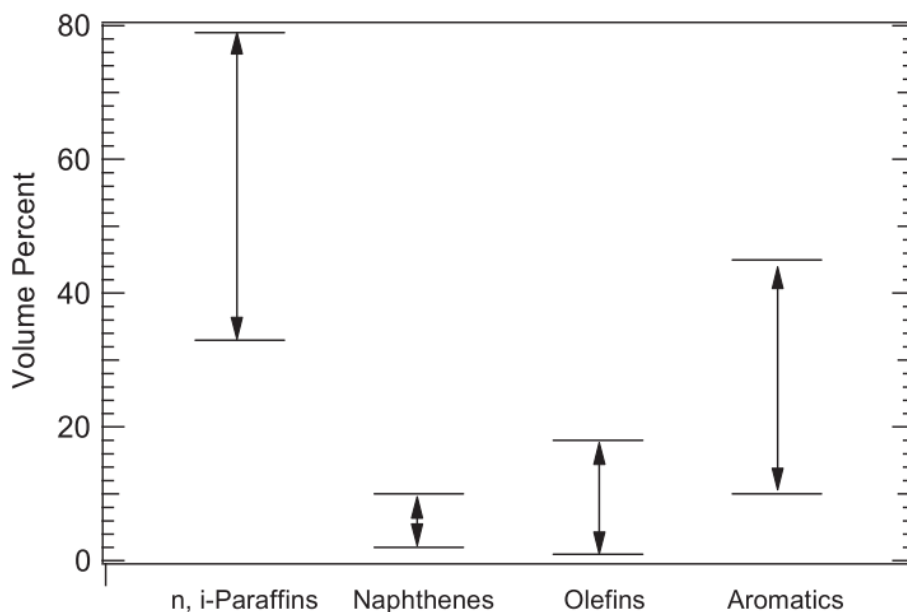


Figure I-1 : Plage typique de PIONA pour les carburants essence, Pitz et al.[4]

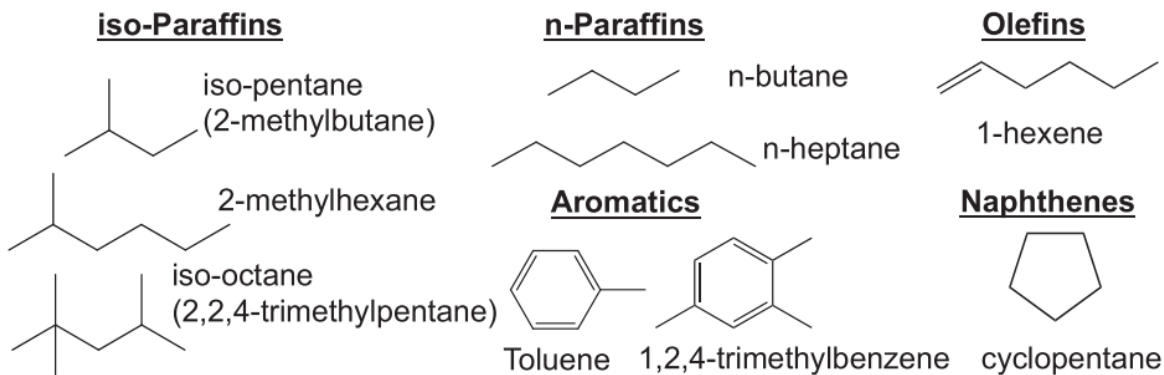


Figure I-2 : Structures moléculaires représentatives dans les essences, Sarathy et al.[4]

Propriétés antidétonantes de l'essence et indice d'octane :

La propriété chimique la plus importante de l'essence est peut-être sa **qualité antidétonante**, qui dépend de la capacité du mélange carburant/air à résister à l'**auto-inflammation**. La qualité antidétonante, ou indice d'octane, est traditionnellement mesurée par les nombres d'octane de recherche (**RON**) et de moteur (**MON**). [5]

GENERALITES SUR LES ESSENCES

I.4.4. Propriétés antidétonantes

I.4.4.1. Indice d'octane ON

Le nombre d'octane (**ON**) est une mesure de la qualité d'allumage ou de l'inflammabilité de l'essence. Il existe deux types de nombre d'octane : **RON** et **MON**.^[5]

- La valeur d'octane diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne dans la molécule d'hydrocarbure.
- Les valeurs d'octane augmentent avec la ramification de la chaîne carbonée.
- Les valeurs d'octane augmentent dans les composés aromatiques ayant le même nombre de carbones.

Il existe deux moyens d'augmenter la valeur d'octane d'un carburant. L'un consiste à ajouter des **additifs** spéciaux dans le carburant pour décourager l'auto-inflammation, tandis que l'autre consiste à **mélanger** des carburants à haut indice d'octane avec de l'essence ordinaire.

I.4.4.2. L'indice d'octane Recherché RON et l'indice d'octane du moteur MON

Le Nombre d'Octane de Recherche **RON** est indicatif des performances routières normales dans des conditions modérées de température d'admission **65,6°C** et de tours par minute **600 tr/min**.

Le Nombre d'Octane Moteur **MON** est indicatif des performances à haute vitesse dans des conditions sévères de température d'admission **148,9°C** et de tours par minute **900 tr/min**.

Le **RON** est utilisé pour indiquer la résistance d'un carburant à la détonation basé sur une échelle sur laquelle l'**isooctane 2,2,4-triméthylpentane** est égal à **100 cliquetis minimaux** et le **n-heptane** est égal à **0 mauvais cliquetis**, et le RON est mesuré par rapport à un mélange d'**isooctane** et de **n-heptane**.

GENERALITES SUR LES ESSENCES

I.4.4.3. Effets des variables sur les spécifications en octane

Propriété	Valeur
Altitude	3 RON par 305m de dénivelé
Humidité	0,5 RON par augmentation de 10% de l'humidité relative à 21,1°C
La vitesse du moteur	1 RON par 300 tpm augmentation
Température de l'air	1 RON par augmentation de 11,1°C
Avance à l'allumage	1,5 RON par 1° d'avance
Température du liquide de refroidissement	1 RON par augmentation de 5,6°C
Dépôts dans la chambre de combustion	1 à 2 RON par 1609km jusqu'à 9650km

Tableau I-5 : Effet des variables sur les spécifications en octane[1]

I.4.4.4. Méthode d'amélioration d'indice d'octane

L'augmentation de l'indice d'octane de l'essence est désormais obtenue de l'une des quatre manières suivantes :

Isomérisation :

Les hydrocarbures à chaîne droite sont convertis en isomères ramifiés par le processus d'isomérisation. L'isomérisation consiste à changer les paraffines à chaîne droite en leurs isomères.

Les paraffines sont chauffées en présence d'un catalyseur approprié et les chaînes se brisent. Les chaînes sont autorisées à se reconnecter, mais elles sont plus susceptibles de se reformer en chaînes ramifiées qu'en chaînes droites.[6]

Craquage catalytique :

Dans les raffineries de pétrole, les fractions plus lourdes, telles que le fioul, le gasoil et le kérosène, sont chauffées en présence d'un catalyseur. Les alcanes à chaîne courte produits ont tendance à être hautement ramifiés et ont donc un indice d'octane élevé.[6]

Reformage / déshydrocyclisation :

Le reformage implique l'utilisation de catalyseurs pour former des composés cycliques. Les paraffines à chaîne droite sont converties en cycloalcanes et ces derniers sont convertis en composés aromatiques. Les composés aromatiques ont des indices d'octane élevés et l'essence

GENERALITES SUR LES ESSENCES

contient **3 à 4%** de benzène. Dans le processus de reformage catalytique de la naphtaline, des hydrocarbures saturés et à faible indice d'octane sont convertis en produits à indice d'octane plus élevé contenant environ **60%** d'aromatiques.[6]

Ajout des composés oxygénés :

Ces additifs peuvent améliorer **la performance** et **la durabilité** des moteurs, ainsi que **réduire les émissions de polluants nocifs**. Toutefois, chaque additif présente ses avantages et ses inconvénients en termes de cout, d'efficacité et d'impact environnement

Indice d'octane.	Concentration en plomb tétraéthyle	Taux de volume d'éthanol	Taux de volume de MTBE
95.5	0	0	0
96.6	0.2	5	5
97.5	0.3	10	10
98.5	0.5	15	15
99.5	0.8	20	20
99.9	0.9	25	25
100	1	30	30

Tableau I-6 : Contribution des alcools à l'indice d'octane de l'essence

I.5. Généralités sur les composés oxygènes

I.5.1. Introduction

Les composés oxygénés sont devenus de plus en plus importants en tant qu'additifs pour l'essence en raison de leur capacité à promouvoir une combustion plus propre, à améliorer les valeurs d'octane et à réduire les émissions de polluants.

Ces composés ont remplacé les composés contenant du plomb et d'autres métaux dans l'essence, car l'utilisation de composés tels que le tétraéthyle plomb PTE, le tétraméthyle plomb PTM et le tricarbonyle de manganèse méthylcyclopentadiényle MMT dans l'essence a créé des problèmes de pollution de l'air. L'émission de leurs produits de combustion par les pots d'échappement des véhicules crée une pollution atmosphérique causant de graves risques pour la santé.

I.5.2. Aperçu et définitions

Les oxygénates sont des hydrocarbures qui contiennent un ou plusieurs atomes d'oxygène y compris : **les alcools et les éthers**, les oxygénates sont des composés éthers dérivés de leurs alcools respectifs. Il existe trois candidats de ces éthers pour répondre aux exigences de l'essence. Ce sont :

- Méthyle tert-butyle éther **MTBE**

GENERALITES SUR LES ESSENCES

- Éthyl tert-butyl éther **ETBE**
- Éther méthyle tert-amylque **TAME**

Parmi ces trois candidats, le MTBE est celui qui a été **le plus largement utilisé** pour atteindre tous les objectifs de la composition d'essence.[7]

La présence de ces atomes d'oxygène dans les oxygénates favorise une combustion plus **propre et plus efficace** du carburant dans le moteur, réduisant ainsi la production de gaz polluants tels que le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote. De plus, les oxygénates augmentent les valeurs d'octane du carburant, ce qui permet une meilleure performance du moteur.

	Essence	Butanol	Méthanol	Ethanol	MTBE
Formule chimique	C ₅₋₁₀ H ₁₂₋₂₂	C ₄ H ₁₀ O	CH ₃ OH	C ₅ H ₅ OH	C ₅ H ₁₂ O
Poids moléculaire %	106.22	74.12	32.04	47.7	88.15
Pourcentage en masse de carbone %	87.5	64.91	37.5	52.2	66.1
Pourcentage en masse d'hydrogène %	12.5	13.49	-	34.7	13.7
Pourcentage en masse d'oxygène %	0	21.6	49.93	34.7	18.2
Densité g/ml	0.737	0.810	0.792	0.785	0.74
Température d'ébullition °C	27 225	117.25	78	78.25	52.2
Pression de vapeur de Reid Kpa	53 60	18.6	32.4	17	54.47
Indice d'octane de recherche	90 100	98	108.7	108.6 - 110	118
Indice d'octane de moteur	82 92	78	86.6	92	102
Pouvoir calorifique inférieur MJ/kg	349	707.9	920	923	320
Pouvoir calorifique supérieur MJ/kg	44.0	33.2	20.1	26.9	34.9
Point de congélation °C	-40	-	- 97.5	- 114	- 108
Viscosité mm ² /s	0.5 0.6	-	0.596	1.2 - 1.5	0.35
Point d'éclair °C	-45 vers -13	-	11	12 – 20	- 25.5
Température d'autoallumage °C	257	385	423	425	435

Tableau I-7 : Propriétés des alcools primaires, des éthers et de l'essence[8]

GENERALITES SUR LES ESSENCES

Additif améliorateur d'indice d'octane	Avantages	Inconvénients
MTBE	1. Le MTBE est utilisé comme additif pour augmenter l'indice d'octane de l'essence. 2. L'oxygène améliore le processus de combustion. 3. Remplacez le plomb TEL.	Le MTBE est cancérigène pour les êtres humains et les animaux dans l'eau potable.
Ethanol	1. Augmente l'indice d'octane de l'essence 2. Permet de faire fonctionner des moteurs avec un taux de compression plus élevé. 3. L'éthanol entraîne un temps de combustion plus court 4. Remplacez le plomb TEL.	La valeur calorifique inférieure de l'éthanol par rapport à l'essence a entraîné une baisse des performances du moteur.
Méthanol	1. Augmente l'indice d'octane de l'essence en raison de son indice d'octane élevé. 2. Permet de faire fonctionner des moteurs avec un taux de compression plus élevé. 3. Remplacez le plomb TEL.	La faible valeur calorifique du méthanol par rapport à l'essence et à l'éthanol a entraîné une baisse des performances du moteur et a également causé des problèmes de démarrage du moteur par temps froid.
Alcools aromatiques	1. Les alcools sont efficaces pour augmenter l'indice d'octane de l'essence. 2. Remplacez le plomb TEL.	Les alcools sont hautement cancérigènes et sont facilement absorbés par la peau.

Tableau I-8 : Les avantages et les inconvénients des additifs améliorateurs d'octane. [8]

GENERALITES SUR LES ESSENCES

Les éthers sont préférés aux alcools pour le mélange avec l'essence en raison de leur faible pression de vapeur Reid (**TVR**) de mélange par rapport aux alcools. Les alcools ont généralement des TVR de mélange beaucoup plus élevé que leurs pressions de vapeur réelles. Cet effet de mélange non idéal est dû à l'interaction défavorable entre le groupe hydroxyle fortement polaire des alcools et les hydrocarbures non polaires de l'essence. Ce comportement non idéal s'accroît à mesure que la teneur en oxygène de l'alcool augmente.

De plus, les éthers ont des points d'ébullition plus bas que les alcools, ce qui nécessite moins de chaleur pour la vaporisation. Cette caractéristique est bénéfique pendant le fonctionnement à froid du moteur, car les composés nécessitant plus de chaleur pour la vaporisation sont plus difficiles à vaporiser efficacement. Une vaporisation incomplète peut entraîner un mélange air-carburant insuffisant, contribuant à une combustion incomplète et à des émissions plus élevées d'hydrocarbures. De plus, les alcools peuvent poser des problèmes de séparation de phase en présence de petites quantités d'eau et entraîner une corrosion du moteur.

En tenant compte de ces facteurs, il est évident que les éthers sont un choix supérieur aux alcools pour atteindre les objectifs de l'essence reformulée. Les éthers apportent des propriétés plus favorables à l'essence, notamment une faible chaleur de vaporisation, une faible TVR, un indice d'octane initial élevé et une basse température de flamme.[9]

GENERALITES SUR LE MTBE

II. Généralités sur le MTBE

II.1. Introduction

Le méthyle tert-butyle éther MTBE se distingue par son efficacité remarquable, grâce à ses propriétés physiques, chimiques et thermiques en adéquation avec celles de l'essence. Le MTBE est largement utilisé en raison de son indice d'octane élevé, de sa rentabilité et de sa disponibilité. Ainsi, dans ce chapitre, nous entreprendrons une étude approfondie du MTBE, en mettant en évidence ses propriétés physiques et chimiques, ainsi que son utilisation et son impact sur les caractéristiques des essences et les performances des moteurs.

II.2. Aperçu et définitions

MTBE est un éther ayant une formule chimique générale de $C_5H_{12}O$, [9] Principalement utilisé dans le mélange d'essence en tant qu'améliorant de l'Indice d'octane pour améliorer l'efficacité de combustion des hydrocarbures. Parmi tous les oxygénés, le MTBE est attrayant pour diverses raisons techniques. Il a une faible pression de vapeur. Il peut être mélangé avec d'autres carburants sans séparation de phases. Il possède des caractéristiques d'octane souhaitables et devient de plus en plus important à mesure que des mesures plus strictes de contrôle de la pollution de l'air sont mises en œuvre.

À une température et une pression standard, **25°C** et **9 kpa**, le MTBE est un **liquide** incolore, **inflammable** et **combustible**. En raison de sa teneur en oxygène, jusqu'à **15 %** (en volume) de MTBE peuvent être ajoutés à l'essence pour **réduire les émissions** de monoxyde de carbone dans les moteurs à combustion interne.

GENERALITES SUR LE MTBE

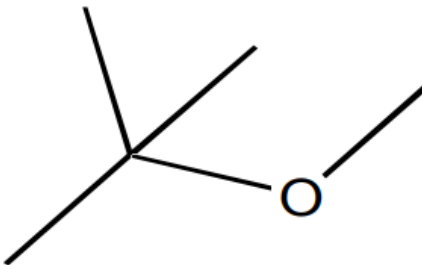
Nom	Méthyle tert-butyle éther (MTBE)
Synonymes	Tert-butyl méthyl éther
	Méthyl-1,1-diméthyléthyl éther
	Méthyl tert-butyl éther
	1,1,1-triméthyl-diméthyl éther
Nom IUPAC ^a	2-methoxy-2-methyl- propane
Formule moléculaire	C ₅ H ₁₂ O
Masse molaire	88.15 g/mol
Formule structurale	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Structure sphérique	

Tableau II-1 : Identification du MTBE[10]

GENERALITES SUR LE MTBE

II.3. Les propriétés de MTBE

II.3.1. Propriétés physiques

Formule chimique et structurale :

MTBE est un éther ayant une formule structurale de $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$. Comme illustré dans la **Figure II-1**. [11]

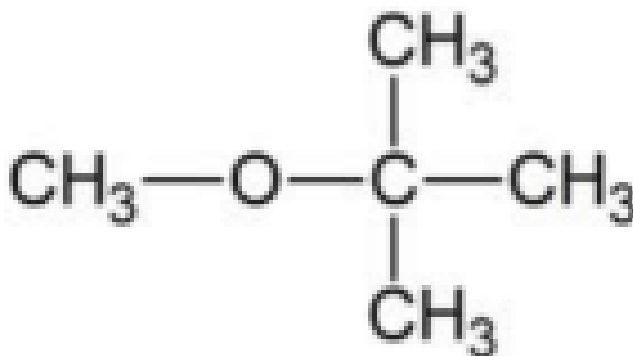


Figure II-1 : Formule moléculaire et structurale du MTBE [12]

Masse moléculaire :

La masse moléculaire du MTBE est de **88,15 g/mole**. En général, les composés hydrocarbonés ayant une masse moléculaire inférieure à **150 g/mole** sont susceptibles d'être très **volatils** et auront des températures de fusion et d'ébullition **faibles**, des pressions de vapeur **élevées** et des coefficients d'adsorption **faibles**. (Le coefficient d'adsorption correspond à la capacité d'un produit chimique à se lier aux particules du sol - plus le coefficient est élevé, plus la capacité du produit chimique à se lier au sol est grande). [11]

Taux de volatilisation dans l'eau ou le sol :

Lorsque le MTBE est déversé à la surface du sol, il s'évapore facilement dans l'air. De plus, le MTBE a la capacité de se déplacer rapidement vers le bas à travers le sol, car il ne se lie pas fermement aux particules du sol. Par conséquent, le MTBE peut atteindre rapidement et facilement les eaux souterraines, qui se trouvent sous la surface de la Terre. [11]

Constant de Henry :

La répartition d'un contaminant entre la phase liquide et la phase gazeuse est régie par la loi de Henry. Cette loi détermine la tendance d'un contaminant à se volatiliser depuis les eaux souterraines vers le gaz du sol. Suiqlace et al. Indiquent qu'un composé avec une constante de la

GENERALITES SUR LE MTBE

loi de Henry de 5,10-2 ou plus est considéré comme très volatil dans l'eau. Selon ce système de classification, la constante de la loi de Henry du MTBE et d'autres oxygénateurs de carburant indique que ces constituants d'essence se répartissent considérablement dans l'eau.

II.3.2. Propriétés chimiques

Solubilité :

Le MTBE est facilement soluble, ou dissout, dans d'autres substances telles que l'alcool, l'éther et l'essence.

Densité spécifique :

La densité spécifique d'un liquide est représentée par la densité de la substance par rapport à la densité de l'eau (la densité de l'eau étant représentée par 1.0). Le MTBE présente des densités spécifiques mesurées allant de **0,744 à 0,758**. La densité spécifique d'une substance détermine si la partie non dissoute de cette dernière va s'enfoncer ou flotter en cas de déversement à la surface de l'eau.

Propriété	MTBE
Formule chimique	C ₅ H ₁₂ O
Poids moléculaire %	88.15
Densité g/ml	0.74
Température d'ébullition °C	52.2
Pression de vapeur de Reid Kpa	54.47
Indice d'octane de recherche	118
Indice d'octane de moteur	102
Pouvoir calorifique inférieur MJ/kg	320
Pouvoir calorifique supérieur MJ/kg	34.9
Point de congélation °C	- 108
Viscosité mm ² /s	0.35
Point d'éclair °C	- 25.5
Température d'autoallumage °C	435

Tableau II-2 : propriétés chimiques et physiques du MTBE[10]

GENERALITES SUR LE MTBE

II.4. Application de MTBE

II.4.1. Utilisation de MTBE en tant qu'additive de carburant

Le méthyle tert-butyle éther (**MTBE**) est l'un des composés oxygénés les plus populaires pour l'essence. Les composés oxygénés sont utilisés dans le mélange d'essence pour améliorer les spécifications du carburant telles que la qualité d'octane et réduire les émissions polluantes.

Le MTBE possède d'excellentes propriétés antidétonantes en raison du nombre d'octane élevé, en raison de sa forte teneur en oxygène, il peut aider à une combustion complète du carburant et à réduire les cliquetis dans le moteur, ce qui à son tour améliore la durée de vie de la machine.

II.5. Effet de MTBE sur les propriétés de carburant

Les oxygénés les plus couramment utilisés sont le méthyle tert-butyle éther (**MTBE**), l'éthyle tert-butyle éther (**ETBE**), le méthyle éther tertiaire-amyle (**TAME**), l'éthyle éther tertiaire-amyle (**TAAE**), le diisopropyl éther (**DIPE**), le méthanol, l'éthanol et l'alcool tert-butyle (**TBA**).

Parmi ces oxygénés, le **MTBE** semble être le choix le plus efficace, car ses propriétés physiques, chimiques et thermiques sont compatibles avec celles de l'essence, en particulier dans la plage d'ébullition où l'essence présente généralement les caractéristiques antiparasites les plus faibles.

II.5.1. Indice d'octane

La valeur d'octane du MTBE est mesurée par sa valeur d'octane de mélange (**VOM**) cette valeur est calculée à partir de la différence entre la valeur d'octane d'une essence de base avec une quantité connue de MTBE et l'essence de base sans MTBE.

La formule de calcul de la BOV est :

$$VOM = \frac{ON - ON_{base}(1 - X)}{X} = ON_{base} + \frac{ON - ON_{base}}{X}$$

Où :

ON	= RON ou MON du mélange du MTBE avec l'essence de base
ON _{base}	= RON ou MON de l'essence de base
X	= Volume de la fraction du MTBE dans le mélange

L'ajout de MTBE dans l'essence augmente les nombres d'octane RON et MON. Cela dépend de la composition et des nombres d'octane de l'essence de base sans plomb. En général, si le nombre d'octane de l'essence de base diminue, si la concentration de MTBE diminue ou si la teneur en saturés de l'essence augmente, le nombre d'octane de mélange de MTBE augmentera.[9]

GENERALITES SUR LE MTBE

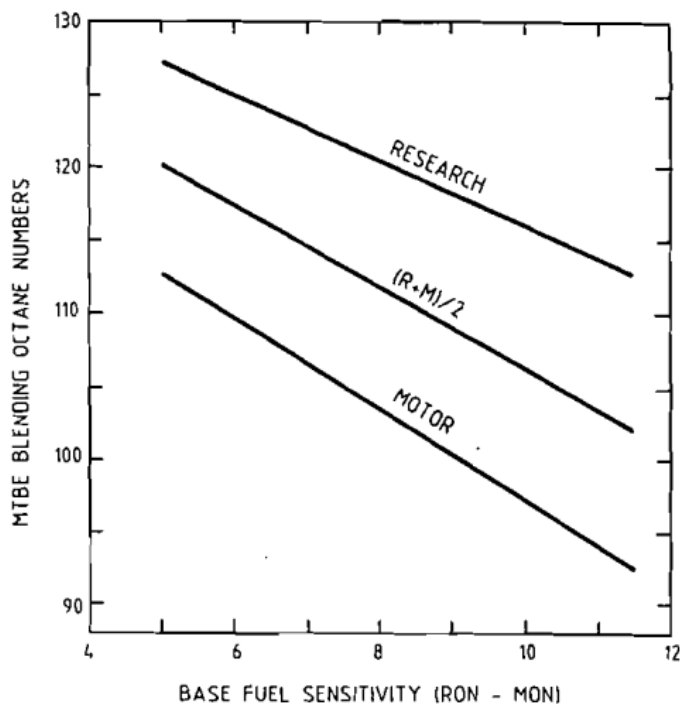


Figure II-2 : Sensibilité du carburant sur les indices d'octane de mélange du MTBE

II.5.2. La pression de vapeur

En plus de l'effet de MTBE sur les indices d'octane de l'essence, il existe d'autres propriétés de MTBE qui influencent les performances des carburants. Les plus notables sont la pression de vapeur de Reid **TVR** et les températures de distillation, qui sont utilisées pour contrôler les performances de conduite à la fois en chaud et en froid.

La TVR de MTBE est conforme aux spécifications des essences et augmente progressivement avec l'ajout de MTBE, mais reste dans des limites acceptables **49 – 63.6 kpa**.

Par exemple, l'ajout de **5 à 30%** en volume de MTBE augmente la TVR de **63.3 à 63.6 kpa**. La direction du changement de TVR est soit à la hausse soit à la baisse, en fonction de la pression de vapeur d'origine de l'essence de base.[9]

Carburant de base à 380						
	MTBE	5% MTBE	10% MTBE	15% MTBE	20% MTBE	30% MTBE
TVR, psi	59.9	63.3	63.3	63.3	63.6	63.6

Tableau II-3 : TVR de MTBE et des mélanges MTBE - essence

GENERALITES SUR LE MTBE

II.5.3. La distillation

MTBE est soluble en toute proportion dans l'essence et bout dans la même plage de température que tout autre composant léger de la raffinerie. Contrairement aux alcools, sa compatibilité avec les hydrocarbures ne permet pas de créer des effets azéotropes sur la courbe de distillation de l'essence. L'ajout de plus de MTBE produit une baisse supplémentaire de la température d'ébullition à **50 %**.

En général, **10 %** de la température de distillation de l'essence n'est pas affectée par l'ajout de MTBE. Pour cette raison, une bonne performance de conduite est maintenue par temps chaud. La température de 50 % de l'essence est réduite par l'ajout de MTBE et améliore généralement le fonctionnement du moteur par temps froid. Il a été rapporté que l'ajout de MTBE dans l'essence n'a aucun effet sur le point de distillation de **10 %**, mais provoque une diminution de 8, 3 et 30 °C sur les températures de **50 %**, **90 %** et le point final. Les résultats de distillation ASTM du carburant de base et des mélanges d'essence-MTBE **5, 10, 15** et **20** ont montré qu'il y avait une diminution de la température de pourcentage d'ébullition pour tous les mélanges, surtout une forte baisse de la température d'ébullition à **50 %**. [13]

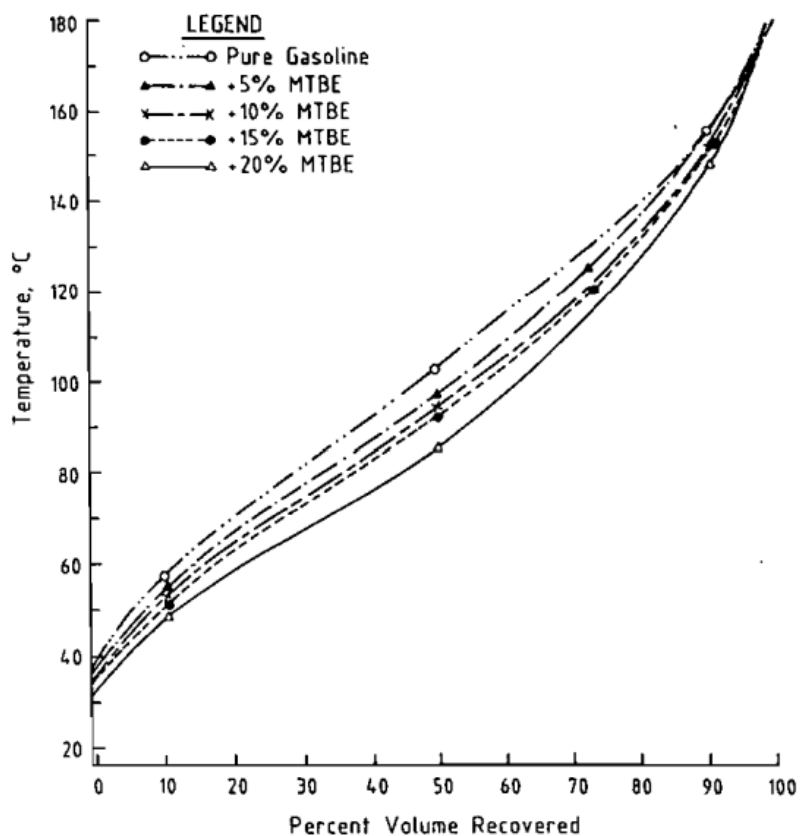


Figure II-3 : Effet du MTBE sur la distribution de la plage d'ébullition de l'essence

GENERALITES SUR LE MTBE

II.5.4. Stockage et stabilité thermique

La stabilité des carburants peut être évaluée par la formation de peroxydes durant le stockage. Des tests de stabilité d'oxydation à long terme ont été effectués sur trois carburants contenant des mélanges de **10 %** en volume de MTBE, à des températures de stockage allant jusqu'à **43,3 °C**. Un stockage à **43,3 °C** pendant une période de **6 mois** peut être considéré comme équivalent à environ **2 ans** de stockage à température ambiante.

Le carburant contenant du MTBE n'a produit aucun peroxyde, tandis que le carburant seul a généré une quantité substantielle de peroxydes. Les mélanges de MTBE et de carburant peuvent être stockés pendant au moins **2 ans** sous une protection antioxydante appropriée, la stabilité à l'oxydation d'un carburant contenant **10 %** en volume de MTBE a été testée selon la procédure d'essai **ASTM D-525** et aucune formation de gomme n'a été observée pendant plus de **1000** minutes à **100 °C**. [9]

II.5.5. La tolérance à l'eau

Les mélanges d'essence au MTBE ne présentent pas de séparation de phase en présence d'eau, ce qui témoigne de la faible solubilité de l'eau dans le MTBE par rapport aux alcools. La tolérance à l'eau des mélanges MTBE-essence est considérée comme satisfaisante, sans entraîner de problèmes tels que la séparation ou les résidus. Même si un léger trouble peut apparaître initialement lors de la préparation des mélanges, il se dissipe complètement après 24 heures.

Les mélanges MTBE-essence se révèlent être très résistants à la présence d'eau, sans compromettre leurs performances. [9]

II.5.6. Effet sur les émissions de gaz d'échappement

Plusieurs études menées sur l'impact de l'ajout de MTBE sur les émissions d'échappement des moteurs à combustion interne. Les résultats de ces études ont montré que l'ajout de MTBE réduit les émissions de **CO** et **HC** uniquement à haute charge du moteur, mais augmente généralement les émissions de **NOx**. De plus, les émissions de MTBE sont significatives pendant le démarrage à froid du moteur et augmentent avec l'ajout de MTBE dans l'essence.

Une étude a caractérisé les émissions du moteur et de l'échappement d'un moteur à combustion interne fonctionnant avec deux carburants oxygénés contenant **2** et **11 %** en poids de MTBE et un carburant de base non oxygéné. Cette étude a montré que l'utilisation de MTBE était bénéfique pour réduire les émissions de **CO** et **HC** et de certains autres composés tels que l'éthylène, l'acétaldéhyde, le benzène et le toluène dans les gaz d'échappement du moteur, en particulier lorsque la teneur en MTBE dans l'essence était élevée. [14]

PRODUCTION DU MTBE

III. Production du MTBE

III.1. Introduction

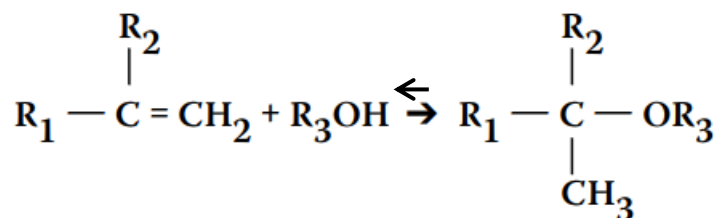
Le MTBE est un composé chimique couramment utilisé comme additif dans l'industrie pétrochimique. Son utilisation vise principalement à améliorer les propriétés de l'essence, notamment son indice d'octane et sa capacité de combustion. Pour parvenir à cette production, diverses réactions chimiques complexes sont mises en œuvre, nécessitant une compréhension approfondie des mécanismes réactionnels, de la thermodynamique et de la cinétique des réactions, ainsi que des conditions opératoires et des catalyseurs utilisés. Dans ce chapitre, nous explorerons en détail ces aspects clés de la production de MTBE, notamment le mécanisme réactionnel, la thermodynamique et la cinétique des réactions, les conditions opératoires, les catalyseurs utilisés, ainsi que les différentes étapes du processus de production.

III.2. Méthodes de synthèse du MTBE

III.2.1. Réaction de production d'éther

La réaction entre l'alcool et les oléfines a été rapportée pour la première fois par **Reychler** en **1907**, peu d'intérêt scientifique lui a été accordé pendant longtemps. L'une des contributions les plus significatives a été apportée par **Evans et Edlund** en **1936**.^[15]

Les alcools et les isooléfines réagissent pour former des **éthers** selon l'équation suivante :



Dans l'équation **R1**, **R2** et **R3** représentent différents groupes alkyles. Ces réactions sont réversibles.^[16]

L'éthérification est une réaction d'équilibre exothermique entre un alcool primaire et une isooléfine (avec une double liaison sur un atome de carbone tertiaire) qui se déroule en présence d'un catalyseur acide, en phase gazeuse ou liquide, en fonction de la pression de fonctionnement. Cette réaction est réalisée industriellement en phase liquide, à des pressions de **1 à 2 MPa** et à des températures relativement basses **40-70°C** afin de favoriser la conversion thermodynamique. Le rapport molaire alcool/oléfine utilisé doit être aussi élevé que possible, afin de diriger l'équilibre thermodynamique vers la formation de l'éther.^[1]

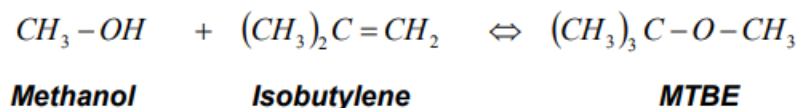
PRODUCTION DU MTBE

La réaction se déroule avec des catalyseurs de type ionique, **Hutchings et al** ont démontré que les résines d'échange ionique acides et basiques étaient actives et utiles pour cette synthèse caractérisée par un mécanisme ionique.[15]

III.2.2. Réaction de production du MTBE

III.2.2.1. Réaction principale

La formation de **MTBE** par l'addition de méthanol à l'isobutène est une réaction exothermique réversible en phase gazeuse ou liquide, en fonction de la pression appliquée. En phase liquide, la réaction se déroule de manière sélective et avec une conversion élevée si l'équilibre est atteint à des températures suffisamment basses.[15]



La synthèse du MTBE se produit en phase liquide à des températures comprises entre **40°C** et **100°C** et des pressions de **7 à 10 bar**, sous forme d'une réaction exothermique ($\Delta H_R = -16.92$ kJ/mole). En présence d'une petite quantité de catalyseur de résine échangeuse des ions acides, la réaction se déroule de manière quantitative.[17]

III.2.2.2. Rôle de catalyseur

Le catalyseur à résine généralement utilisé dans les processus d'éthérification commerciaux est un copolymère de divinylbenzène et de styrène sulfoné. L'acide sulfonique est le composant actif du catalyseur. Le catalyseur donne un ion hydrogène à l'isobutylène. L'ion carbonium formé réagit avec du méthanol ou un autre alcool pour former un composé éther.[9]

III.2.2.3. Réaction secondaire

- **Oléfines isomères**

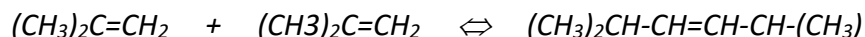
Cependant, certaines réactions secondaires peuvent accompagner la formation de MTBE, telle que la dimérisation de l'isobutène en 2,4,4-triméthyl-1-pentène et 2,4,4-triméthyl-2-pentène.[15]



PRODUCTION DU MTBE

- **Diisobutylène DIB**

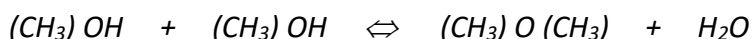
Les producteurs de MTBE ne considèrent généralement pas la formation de di-isobutylène comme un problème majeur, tant que sa quantité reste négligeable. Pour contrôler cette réaction secondaire, un excès de méthanol est maintenu dans les réacteurs d'éthérification. Si le rapport méthanol/isobutylène tombe en dessous du niveau stœchiométrique, la formation de di-isobutylène augmente rapidement. De plus, des trimères et tétramères d'isobutylène peuvent également être formés simultanément.[9]



- **Diméthyléther DME**

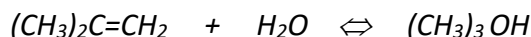
Ainsi que la déshydratation du méthanol en éther diméthylique.[15]

Si la synthèse du MTBE est effectuée avec des catalyseurs appropriés et des conditions de fonctionnement adéquates, les dimères de C₈ et le DME sont très loin de la conversion à l'équilibre, ne représentant pas plus que quelques centaines à quelques milliers de parties par million dans les produits de réaction.[4] Le diméthyléther (DME) est formé lorsque deux molécules de méthanol réagissent entre elles. Bien que le DME ne soit pas un produit désiré dans la synthèse de MTBE, il peut être formé comme produit secondaire. Par conséquent, il doit être séparé du flux de C₄ non réagi avant que le flux ne soit dirigé vers d'autres unités de raffinerie.[9]



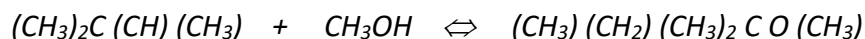
- **Tertio-butyl-alcool TBA**

Des traces d'eau dans les réactifs entraînent la formation de TBA en raison de l'addition compétitive d'eau à l'isobutène. Cette réaction se déroule jusqu'à la conversion à l'équilibre, mais en raison de la faible quantité d'eau dans les réactifs, le TBA ne dépasse généralement pas une concentration de 0,5 à 1 % dans le MTBE produit.[15]



- **Tert-amyl méthyle éther TAME**

Les oléfines linéaires présentes avec l'isobutène dans les flux importants de type C₄, tels que ceux issus du craquage catalytique et de la vaporisation, ajoutent du méthanol pour donner du 2-méthoxy-butane en une quantité très faible, inférieure à quelques centaines de parties par million. Lorsqu'il est présent en quantité légèrement plus réactive, le butadiène conduit à la formation d'éthers butényliques tels que le 3-méthoxybutène-1 et le 1-méthoxybutène-2.[15]



PRODUCTION DU MTBE

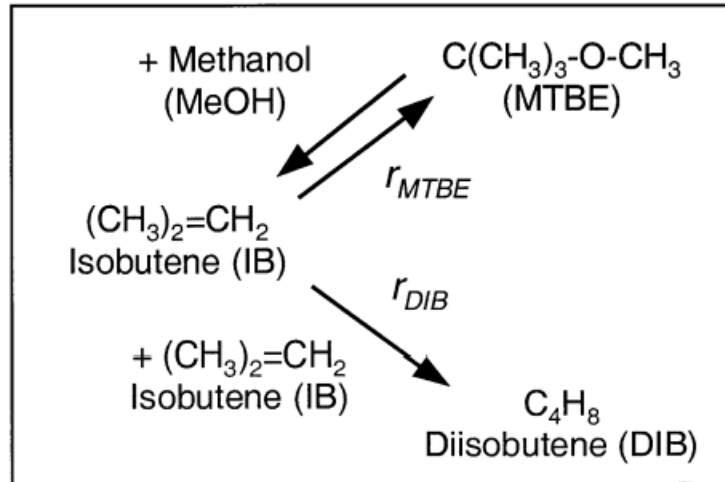
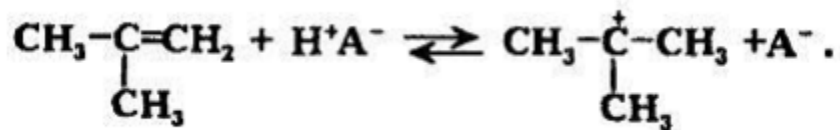


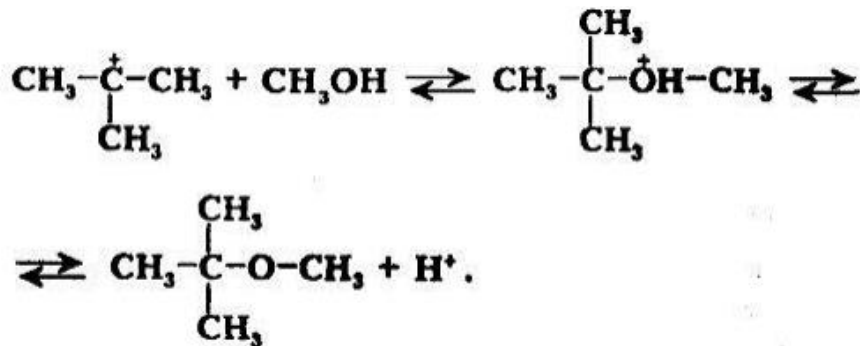
Figure III-1 : Schéma du système de réaction MTBE considéré. [18]

III.2.3. Mécanisme réactionnel

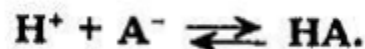
Le mécanisme proposé de formation de MTBE dans la réaction en phase homogène a été suggéré, en accord avec diverses études utilisant différents catalyseurs et milieux réactionnels, pour impliquer une interaction de la double liaison de l'isobutène avec un proton acide conduisant à la formation d'un carbocation tertiaire. [19]



Suite à la réaction du méthanol avec ce carbocation, le proton est régénéré et le MTBE est formé.



La rupture du circuit peut être provoquée par le retour d'un proton vers le catalyseur :



PRODUCTION DU MTBE

III.2.4. Catalyseur

La sélection de catalyseurs pour cette synthèse a été orientée, compte tenu de la nature de la réaction, vers des substrats acides. Toutes les usines industrielles construites jusqu'à aujourd'hui ont adopté des résines échangeuses d'ions acides comme catalyseurs.[15]

III.2.4.1. Résines échangeuses d'ions

Amberlyst 15 :

A15 est une résine sulfonique macroréticulaire fabriquée par **Rohm et Haas**. C'est un copolymère de **styrène et de divinylbenzène sulfoné** dont la surface spécifique est de 45 m²/g et la capacité d'échange ionique est de 4,8 meq H⁺/g sec, comme rapporté par **Kunin et al.**[15]

Les résines telles que A15, ayant un grand nombre de sites catalytiques intérieurs, représentent la meilleure solution catalytique pour la synthèse du MTBE, à condition que la phase de gel soit facilement pénétrable par le méthanol et l'isobutène.[20]

Formula ionique telle qu'expédiée	Hydrogen
Concentration des sites actifs	≥1.7 eq/l, ≥ 4.7 eq/kg
Capacité de rétention d'humidité	52 à 57%
Poids d'expédition	770 g/l
Taille des particules	0.600 à 0.850 mm
Diamètre moyen des pores	0.03 mm
Volume total des pores	0.40 ml/g
Température de fonctionnement maximale	120 °C

Tableau III-1 : Propriétés de l'Amberlyst 15 [20]

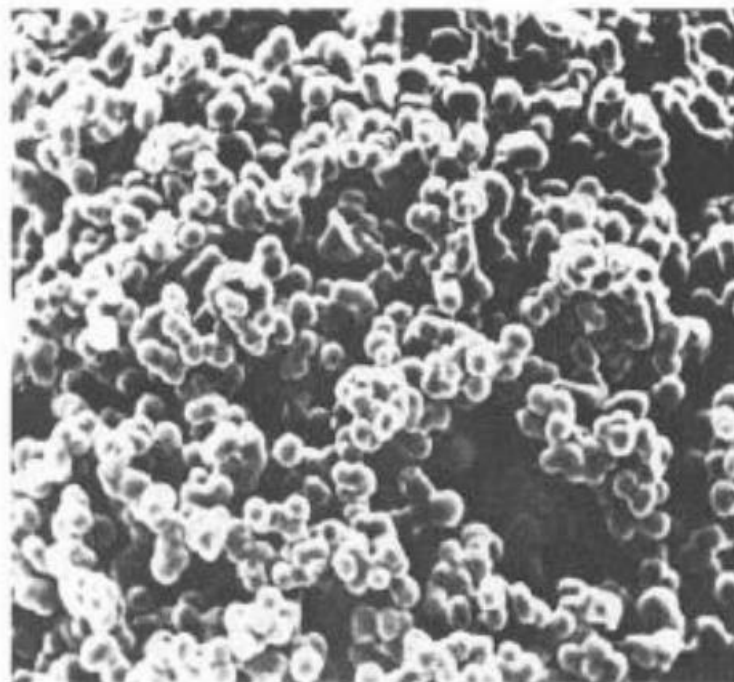


Figure III-2 : Microscopie électronique à Balayage de la résine Amberlyst-15.

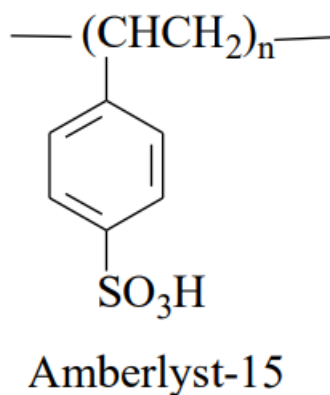


Figure III-3 : Résine d'échange ionique à base de polystyrène macro réticulaire[20]

Amberlyst 35 :

AMBERLYST 35 est un catalyseur hétérogène hautement efficace pour la production de MTBE, exploitant sa structure macro réticulaire, fortement acide, cationique et polymérique, ainsi que son système de pores ouverts en continu.[21]

Une résine macroporeuse de **Rohm et Haas** avec un nombre plus élevé de groupes sulfoniques que A15 (5,2 contre 4,8 mequiv H⁺/g dry) vient d'entrer dans la pratique industrielle, montrant une activité catalytique plus élevée. **Ladish et al** ont suggéré que A35 pourrait également avoir

PRODUCTION DU MTBE

un effet positif sur la thermodynamique de la synthèse de MTBE, en plus de la cinétique, probablement grâce à une augmentation de l'activité liquide du méthanol, induite par les différentes propriétés de phase de gel d'une telle résine.[15]

Amberlyst XN-1010 :

Une résine macro réticulaire à haute surface spécifique (600 m²/g) de **Rohm et Haas** possède environ 50 % de groupes sulfoniques situés en surface.

	Type de résine	Surface	Site catalytique en surface	Conversion de l'isobutène en MTBE à 60°C
Amberlyst 15	Macroréticulaire	55	< 4	95
Amberlyst XN1010	Macroréticulaire	615	Environ 50	79

Tableau III-2 : Comparaison des performances de résines dans la préparation de MTBE[15]

III.2.4.2. Catalyseurs inorganiques

Acides minéraux :

La première synthèse de MTBE et d'éthers similaires a été réalisée sur des catalyseurs inorganiques tels que les acides minéraux. L'acide sulfurique était actif, mais pas sélectif, favorisant la formation de sous-produits déshydratés tels que le diméthyléther et les oligomères de l'oléfine. De plus, l'utilisation d'acides inorganiques solubles rend la séparation et la purification des éthers une opération assez complexe.

Aluminosilicates complexes :

Une attention particulière aux alumino-silicates complexes tels que les montmorillonites et les bentonites, ayant une structure définie et échange d'ions pour introduire de l'acidité et des ions métalliques, a été portée par Bylina et al, et Adams et al. L'activité catalytique et la sélectivité de ces catalyseurs ont toujours été inférieures par rapport aux résines acides macro-réticulées. De meilleurs résultats, bien que toujours pas au même niveau que ceux donnés par les résines, ont été obtenus en opérant dans certaines conditions de réaction :

- Ajout d'eau à l'alimentation réagissant
- Différents solvants tels que le 1,4-dioxane

PRODUCTION DU MTBE

En conclusion, tous ces catalyseurs représentent un effort intéressant pour introduire des substrats facilement régénérables, mais ils sont pénalisés par des rendements limités par rapport aux catalyseurs à base de résine.[15]

III.2.5. Désactivation de catalyseur

En raison de leur nature acide et de leur propriété d'échange de cations, l'activité catalytique des résines est fortement réduite par la présence de substances basiques et de sels dans les réactifs. Cela entraîne une neutralisation en flux continu qui réduit le volume de réaction active. Une désactivation plus complexe peut survenir en raison du contact avec des substances faiblement basiques telles que des amides et des nitriles. Ces substances sont d'abord faiblement absorbées dans l'ensemble du lit catalytique, où, subissant une hydrolyse, elles sont transformées en produits plus basiques qui conduisent à une neutralisation diffuse.[15]

III.2.6. Thermodynamique et cinétique des réactions de production du MTBE

III.2.6.1. Thermodynamique

En raison de la non-idéalité du système, la **constante thermodynamique** de phase liquide pour la synthèse de MTBE est donnée par :

$$K_{eq} = \frac{a_{MTBE}}{a_{MeOH}a_{Isob}} = \left(\frac{x_{MTBE}}{x_{MeOH}x_{Isob}} \right) \left(\frac{y_{MTBE}}{y_{MeOH}y_{Isob}} \right) = k_a = K_x K_y$$

α = activités en phase liquide

x = fractions molaires liquides

y = coefficients d'activité

K_α = constante d'équilibre thermodynamique dépendant de la température

K_x = constante d'équilibre dépendant de la concentration

K_y = le rapport des coefficients d'activité

K_α peut être relié aux propriétés thermodynamiques du système par l'équation a :

$$k_a = \left(\frac{-\Delta G_l^\circ}{RT} \right) = K_x K_y$$

ΔG_l° = changement d'énergie libre standard pour la réaction en phase liquide à la température de réaction T.

La dépendance en température de K_α est donnée par l'équation de van't Hoff.

PRODUCTION DU MTBE

$$\left[\frac{\delta \ln k_a}{\delta T} \right]_p = \frac{\Delta_R H^\circ(T)}{RT_2}$$

où $\Delta_R H^\circ$ = La variation standard d'enthalpie pour la réaction à la température T.

La dépendance de la température de $\Delta_R H^\circ$ pour intégrer la formule de van't Hoff peut être obtenue à partir de l'équation de Kirchoff.

La variation d'enthalpie de la réaction de MTBE en phase liquide en fonction de la température a également été rapportée par **Rehfinger et Hoffmann**.

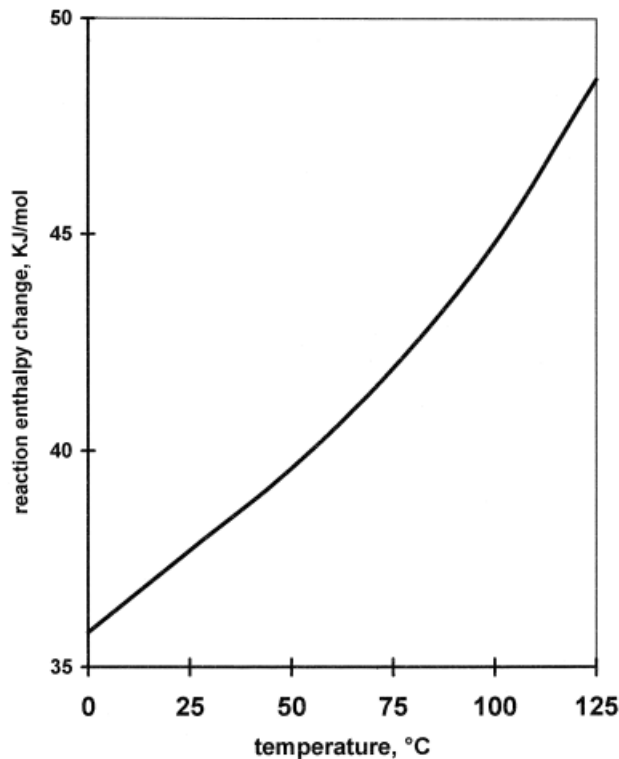


Figure III-4 : Variation d'enthalpie de la réaction de MTBE en fonction de la température

À partir des données de la littérature sur l'énergie libre et l'enthalpie de formation, normalement disponibles à l'état standard du gaz parfait $P = 1$ bar, il est possible de calculer k_a en fonction de T en suivant des approches thermodynamiques alternatives, récemment évaluées par Jensen et Datta.

En reliant les coefficients d'activité γ_i à la fraction molaire x_i , à travers une relation appropriée, tel que la corrélation UNIFAC, la composition d'équilibre et donc la conversion d'équilibre peuvent être déterminées pour une valeur donnée de K_α , en recherchant un ensemble de x qui satisfait l'équation :

$$K_\alpha - (K_x K_y) = 0$$

PRODUCTION DU MTBE

Alternativement, K_α peut être calculé à partir du K_x déterminé expérimentalement et le K_y correspondant calculer à travers UNIFAC.[15]

De nombreuses études thermodynamiques de la réaction ont été réalisées, aboutissant à de nombreuses expressions proposées. À cet égard, nous faisons référence aux sources suivantes :

Colombo et al :

L'expression donnée par Colombo et al est :

$$\ln K_\alpha = -10.0982 + 4254.05 T^{-1} - 0.2667 \ln T$$

Rehfinger and Hoffmann :

$$\ln K_\alpha = 357.094 - 1492.77T - 77.4002 \ln T^{-1} + 0.507563T - (9.12739 \times 10^{-4}) T^3 - (6.27996 \times 10^{-10})T^4$$

Izquierdo et al :

$$\ln K_\alpha = 357.094 - 1492.77T^{-1} - 232.7593 \ln T + 1.065597T - (1.0775 \times 10^{-3})T^2 + (5.30525 \times 10^{-7})T^3$$

Zhang and Datta :

$$\ln K_\alpha = -13.482 + 4388.7T^{-1} + 1.2353 \ln T - 0.013849 T + (2.5923 \times 10^{-5})T^2 - (3.1881 \times 10^{-8})T^3$$

On peut noter un accord substantiel entre les données de Rehfinger et Hoffmann et celles de Zhang et Datta, surtout dans la plage de température intéressante de 40° à 90°C.

Les constantes d'équilibre calculées à travers l'expression de Colombo correspondent assez bien à celles de Rehfinger et Hoffmann à basse température, mais deviennent de plus en plus favorables à mesure que la température augmente.

En accord avec la valeur négative de l'enthalpie de réaction, plus la température est basse, plus la constante d'équilibre est élevée et, par conséquent, la conversion d'équilibre est également plus élevée. Cela explique l'intérêt pour les catalyseurs capables d'atteindre l'équilibre à des températures basses, de l'ordre de 40 à 60°C, avec des temps de contact ou des volumes de réaction applicables à l'industrie.

PRODUCTION DU MTBE

Température (°C)	25	30	40	50	60	70	80	90
Température (K)	289.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.17	353.15	363.15
1000/K	3.35	3.30	3.19	3.09	3.00	2.91	2.83	2.75
K_α								
Colombo et al	296	234	149	98	66	46	32	23
Rehfinger et Hoffmann	284	221	136	85	54	35	23	16
Izquierdo et al	242	189	117	75	49	32	22	15
Zhang et Datta	272	211	129	81	52	34	23	16

Tableau III-3 : Constantes d'équilibre à partir de certaines expressions proposées.

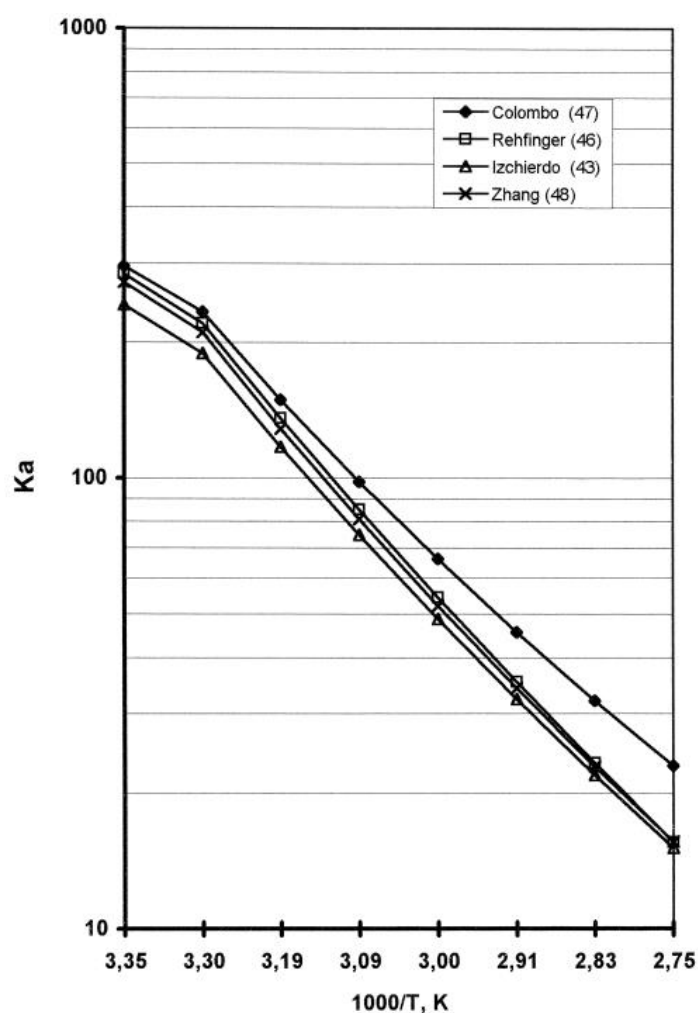


Figure III-5 : Comparaison des constantes d'équilibre[15]

PRODUCTION DU MTBE

III.2.6.2. Cinétique :

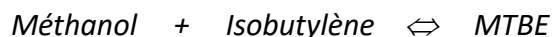
Afin de bien comprendre la synthèse de l'éther de méthyle et de tertbutyle à partir d'une sélection de catalyseurs, il est nécessaire d'avoir recours à une revue de la littérature publiée. Dans cette optique, il est impératif d'inclure les cinétiques les plus proéminentes et pertinentes pour notre étude, à savoir :

Cinétique d'al-Jarallah et al :

Une expérience de réaction en phase liquide entre le méthanol et l'isobutène a été effectuée dans un réacteur catalysé par une résine échangeuse d'ions. Les effets de trois variables sur la cinétique de la synthèse de MTBE ont été étudiés :

- La température (de 70 à 100 °C)
- La quantité de catalyseur (2,5 à 20,0 g) correspondant à 1% à 10% en poids
- Le rapport molaire initial méthanol/isobutène (1.0 et 2.0)

La réaction de synthèse peut être représentée par l'équation :



Deux mécanismes possibles ont été proposés pour la réaction :

- Réaction entre des molécules adsorbées des deux Méthanol et Isobutylène sur des centres actifs adjacents.
- Réaction entre un réactif adsorbé et l'autre réactif en solution.

Le premier mécanisme est le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood et le second est le mécanisme de Rideal-Eley, comme discuté dans Smith (1981) et Satterfield (1980). Dans ces références, la réaction est supposée être une réaction simple, c'est-à-dire que la réaction est d'ordre 1 pour toutes les espèces. Les équations de vitesse suivantes ont été dérivées pour des ordres de réaction généraux a, b et c.

Pour un modèle de **Langmuir-Hinshelwood**, la vitesse de réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$r_s = k_s K_A^a K_B^b \left[\frac{C_A^a C_B^b - \frac{C_C^c}{K}}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^{a+b}} \right]$$

Pour le cas du mécanisme de Rideal-Eley, il y a deux possibilités dans lesquelles l'un des deux réactifs est adsorbé sur le catalyseur, puis réagit avec l'autre réactif en solution. Dans le cas où le

PRODUCTION DU MTBE

méthanol (A) est adsorbé et réagit avec l'isobutène (B) en solution, l'équation de vitesse finale est :

$$r_s = k_s K_A^a \left[\frac{C_A^a C_B^b - \frac{C_C}{K}}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)^a} \right]$$

Pour le cas où l'isobutène est adsorbé et réagit avec le méthanol en solution, l'équation de vitesse finale est :

$$r_s = k_s K_B^b \left[\frac{C_A^a C_B^b - \frac{C_C}{K}}{(1 + K_B C_B + K_C C_C)^b} \right]$$

K_s = la constante de vitesse de réaction de surface

$K_A K_B K_C$ = les constantes d'adsorption d'équilibre

K = la constante d'équilibre thermodynamique

La dépendance de la constante de vitesse K en fonction de la température a été déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius : Une corrélation significative entre les constantes d'adsorption et les constantes de vitesse.[22]

$$k = k(T^*) \exp(-E/RT)$$

Les valeurs de k et de E ont été trouvées à partir de la régression par moindres carrés de l'équation

$$k = 1,2 \times 10^{13} \exp \frac{-87900}{RT}$$

L'énergie d'activation (87,9 kJ/mol) est similaire aux valeurs trouvées dans d'autres études homogènes et hétérogènes telles que résumées par Gicquel et Torck (1983).

La dépendance des constantes d'adsorption, K_A et K_C , a été déterminée à partir de l'équation de van't Hoff :

$$K_A = K_{A0} \exp \frac{-AH_A}{RT}$$

$$K_C = K_{C0} \exp \frac{-AHC}{RT}$$

PRODUCTION DU MTBE

Les valeurs de K_A , K_{CO} , AHA et AHC ont été obtenues à partir de la régression par moindres carrés des deux équations

$$K_A = 5.1 \exp \frac{97500}{RT}$$

$$K_C = 1.6 \times 10^{-16} \exp \frac{119000}{RT}$$

Cette étude a montré que la synthèse de MTBE peut être représentée par un modèle de réaction de Rideal-Eley, où le catalyseur de résine échangeuse d'ions adsorbe préférentiellement le méthanol. Le catalyseur est plus actif à faibles ratios de méthanol/isobutène. La constante de vitesse de la réaction augmente avec l'augmentation de la température et a une énergie d'activation de 87,9 kJ/mol. Les constantes d'équilibre thermodynamique et d'adsorption pour le méthanol et le MTBE diminuent avec l'augmentation de la température. La réaction catalysée de manière hétérogène est complexe et se comporte comme du premier ordre pour le méthanol, du demi-ordre pour l'isobutène et de l'ordre 1,5 pour le MTBE.[15]

PRODUCTION DU MTBE

	Appareil et procédures expérimentaux	Catalyseur	Mécanisme hypothétique	Module cinétique	Expression des composants	Énergie d'activation kJ/mol
Ancillotti et al	Autoclave, batch	A15 ^a	Homogène	Vitesse initiale	Molaire	71.15
Gicquel and Torck	Autoclave, batch	A15 ^a	Pseudo-homogène	Langmuir–Hinshelwood	Molaire	82.0
Subramaniam and Bhatia	Bouilloire en verre	A15 ^a	Homogène	Deuxième ordre homogène, Langmuir–Hinshelwood	Molaire	79.0
Jarallah et al	Isobutène barboté	A15 ^a	Homogène	Rideal-Eley	mol/g de catalyseur	87.9
Rehfinger and Hoffmann	RACC	A15 ^a - CVT ^b		Langmuir–Hinshelwood	Activités	92.4
Sola et al	Calorimètre, mesure du débit de chaleur	Lewatit K2631 ^c	Homogène			95
Zhang and Datta	Réacteur intégral à écoulement ascendant	A15 ^a	Hétérogène	Langmuir–Hinshelwood	Fraction molaire	85.4
Panneman and Beenackers	Réacteur garni	^d	Pseudo-homogène et état de transition		Molaire	^e

^a Fabriqué par Rohm et Haas : réticulation 20% DVB, surface spécifique de 45 m²/g, capacité d'échange de 4,8 meq/g.

^b Résine préparée par l'auteur : réticulation 7,5% DVB, surface spécifique de 29,5 m²/g, capacité d'échange de 4,5 meq/g.

^c Résine fabriquée par Bayer.

^d Several resins tested

^e Dépend du catalyseur et des conditions opératoires.

Tableau III-4 : Différentes approches cinétiques de la synthèse de MTBE en phase liquide

III.3. Processus de synthèse du MTBE

III.3.1. Processus de production d'éthers

La production d'éthers est favorisée par des températures basses et est exothermique. Par conséquent, le refroidissement des réacteurs est nécessaire pour assurer une conversion optimale. Les températures des réacteurs sont contrôlées dans la plage de **60 à 93 °C**. Les pressions sont d'environ **1380 kPa**, juste assez élevées pour maintenir des conditions de phase liquide. Tous utilisent un catalyseur de résine échangeuse d'ions acide dans des conditions de température et de pression contrôlées. Le contrôle de la température de la réaction exothermique est important pour maximiser la conversion et minimiser les réactions secondaires indésirables et la désactivation du catalyseur. La réaction est généralement effectuée en deux étapes avec un petit excès d'alcool pour atteindre des conversions d'isooléfines de plus de 99 %.[1]

La différence fondamentale entre les différents processus réside dans la conception du réacteur et la méthode de contrôle de la température. Les processus sous licence comprennent :

- Réacteurs adiabatiques à lit fixe avec une phase liquide descendante et une boucle de recirculation externe refroidie pour contrôler la température.
- Réacteurs adiabatiques à lit fixe, comme ci-dessus, mais avec une quantité limitée de vaporisation à la sortie pour contrôler la température.
- Catalyseur dans des tubes, avec refroidissement externe.
- Phase liquide ascendante en "lit expansé" avec une boucle de refroidissement externe.

En plus des variations mentionnées ci-dessus, certains des processus utilisent un garnissage structuré contenant un catalyseur dans une tour de distillation comme réacteur de deuxième étage. Un tel processus portant la marque déposée Ethermax est sous licence de UOP LLC. Le processus est basé sur les développements technologiques de Huels AG en Allemagne, de Koch Engineering Co et de UOP.[1]

III.3.2. Processus conventionnel de production du MTBE

Une unité conventionnelle de MTBE comprend un ensemble de réacteurs de synthèse du MTBE, une distillation du produit et une section de récupération du méthanol. Cependant, il est presque toujours nécessaire d'avoir une section de prétraitement et une unité d'élimination des oxygénantes pour les hydrocarbures C₄ non réagis.

Différents types de réacteurs sont disponibles pour la synthèse du MTBE, tous mettant l'accent sur le contrôle de la température et le rendement du MTBE.

PRODUCTION DU MTBE

Le plus couramment, l'effluent du réacteur refroidi est réinjecté dans le réacteur. C'est une méthode très simple, mais en raison de la circulation, l'équipement est plus volumineux que les systèmes à passage unique. Ces réacteurs fonctionnent dans des conditions adiabatiques, ce qui signifie des températures plus élevées à la fin du réacteur par rapport à la partie avant du réacteur. Étant donné que l'équilibre de réaction favorise le MTBE à basse température, c'est un inconvénient. Cependant, il est très courant d'avoir deux ou trois réacteurs à lit fixe en série. Cela permet au producteur de MTBE de maintenir des températures plus basses dans les deuxième et troisième réacteurs et d'obtenir un rendement élevé en MTBE.

L'effluent du réacteur se compose de MTBE, de méthanol non réagi, de sous-produits formés, d'isobutylène non réagi et de composés inertes. Ce mélange est dirigé vers la colonne de distillation du produit où le MTBE est séparé de tous les autres composants, pompé vers des réservoirs de stockage du produit, puis mélangé à de l'essence.[9]

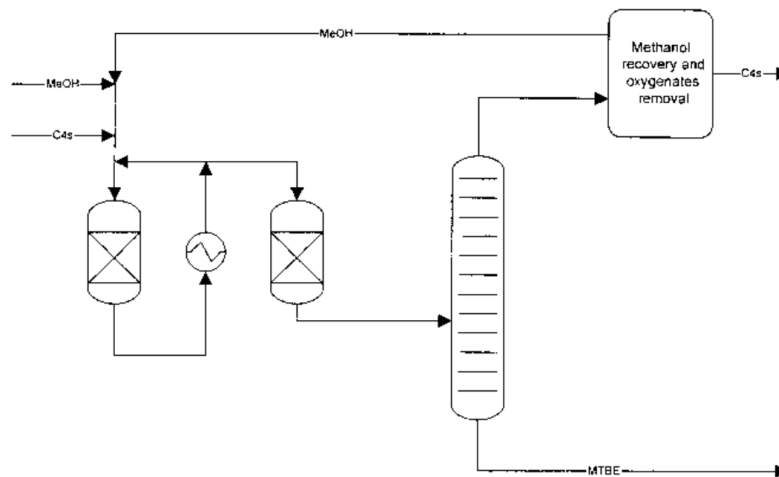


Figure III-6 : Processus conventionnel du MTBE

III.3.3. Différents voies d'obtention d'isobutylène pour la production de MTBE

La production de méthyle tert-butyle éther (**MTBE**) nécessite la réaction de l'isobutylène avec du méthanol. Cependant, les sources d'isobutylène peuvent varier selon le producteur de MTBE.

La source marginale d'approvisionnement en MTBE provient des grandes usines marchandes qui impliquent la synthèse de MTBE avec de l'isobutène et du méthanol en tant que réactifs et du n-butane en tant qu'inerte.[23]

PRODUCTION DU MTBE

Contrairement au méthanol, l'isobutylène n'est pas facilement disponible commercialement, ce qui signifie qu'il doit être obtenu à partir de flux de processus disponibles en interne ou fabriqué séparément. Cette matière première est souvent produite à partir de butane, ce qui nécessite des étapes supplémentaires pour obtenir de l'isobutylène pur. Il existe trois processus principaux de production de MTBE, chacun utilisant une source différente d'isobutylène. Il est donc crucial pour les producteurs de MTBE de sélectionner la méthode de production qui leur permet de produire de manière rentable et efficace tout en utilisant la source d'isobutylène la plus appropriée.[24]

La figure suivante montre les différentes voies pour obtenir de l'isobutylène pour la production de MTBE, qui varie largement en fonction des sources de matières premières d'isobutylène.

Comme le montre la **Figure III-7**, l'isobutylène peut être produit comme :

- Un sous-produit de la fabrication d'éthylène dans les unités de craquage à la vapeur ou de craquage catalytique fluidisé.
- Le principal produit d'une unité de déshydrogénation de l'isobutane.
- Coproduit (via l'alcool tert-butylque-TBA) de la fabrication d'oxyde de propylène.

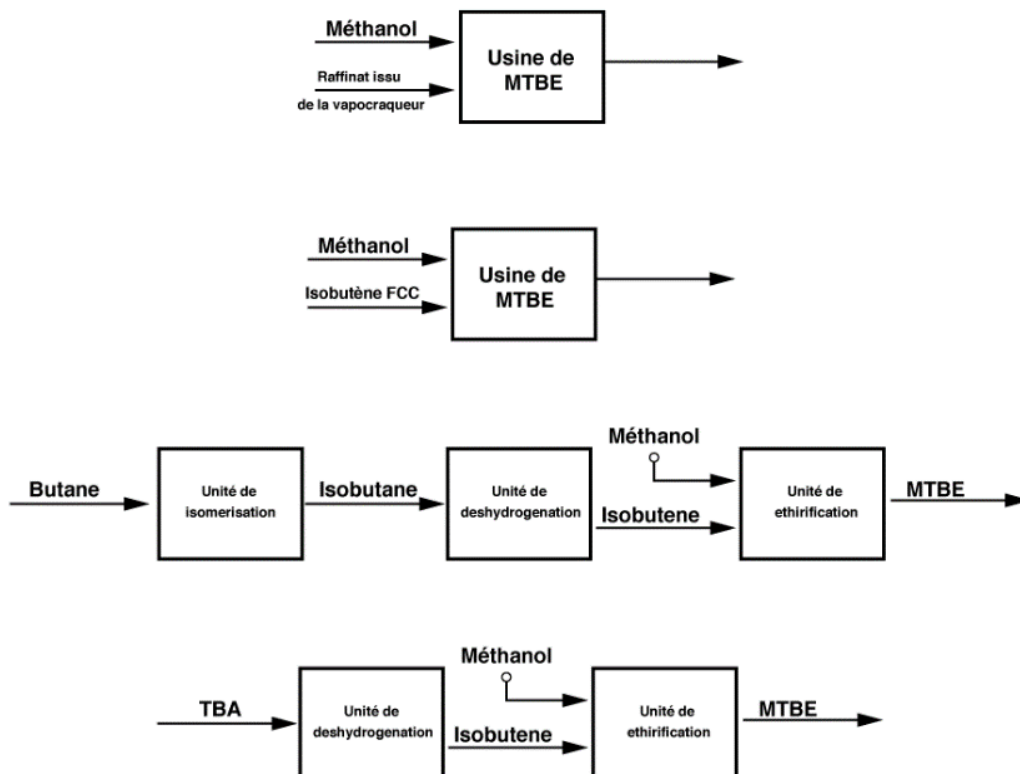


Figure III-7 : différentes voies pour obtenir de l'isobutylène pour la production de MTBE

PRODUCTION DU MTBE

III.3.3.1. Isobutylène en tant que sous-produit des Raffineries / Usines pétrochimiques

De vapocraquage :

Le flux de butylène mélangé produit par les usines d'éthylène a une teneur relativement élevée en isobutylène. Selon la matière première, les conditions de fonctionnement, la configuration de l'usine et d'autres facteurs, la teneur en isobutylène peut varier de **35** à **50 %** en volume, avec environ 44 % considéré comme typique. L'un des avantages de la fabrication de MTBE à partir de mélanges de butylène issus du craquage à la vapeur est que cela permet de séparer facilement les isomères de butylène qui est dû à leur différence de propriétés physiques, notamment leurs points d'ébullition.[17]

De craquage catalytique en raffinerie :

L'isobutylène est également produit comme sous-produit des opérations de craquage catalytique fluidisé **FCC** dans les raffineries. La concentration d'isobutylène est beaucoup plus faible dans ce mélange de butylène mélangé par rapport au mélange de **C₄** issus du craquage à la vapeur.

Il y a des traces d'autres isomères inertes présents dans les raffineries telles que le n-butane, l'isobutane, etc. L'isobutylène de la FCC peut être directement utilisé pour réagir avec le méthanol, car les autres isomères inertes ne réagissent pas avec le méthanol.[17]

III.3.3.2. Isobutène en tant que produit des usines marchandes par déshydrogénation de l'isobutane :

Une possibilité pour remédier au problème potentiel de manque d'isobutylène est de déshydrogéner l'isobutane. L'isobutane peut, à son tour, être obtenu par isomérisation de n-butane, une réaction bien établie, car l'isobutane est préparé en grande quantité pour des réactions d'alkylation en raffinerie. Une autre approche implique l'isomérisation squelettique du butène-1.[17]

Ces réactions sont présentées dans les équations suivantes :

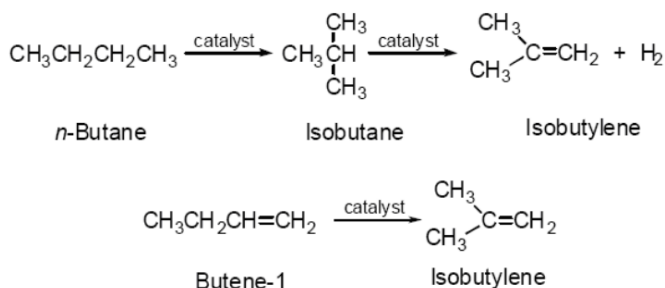


Figure III-8 : Les réactions d'obtention d'isobutylène

PRODUCTION DU MTBE

III.3.3.3. Isobutène provenant d'usines de TBA :

Le TBA est produit en grande quantité à partir de processus de production d'oxyde de propylène à partir de propylène, bien qu'il puisse être utilisé directement comme oxygénant, il peut également être utilisé comme matière première dans la production de MTBE.[17]

Pour produire du MTBE à partir de TBA, le TBA doit d'abord être déshydraté en isobutylène.

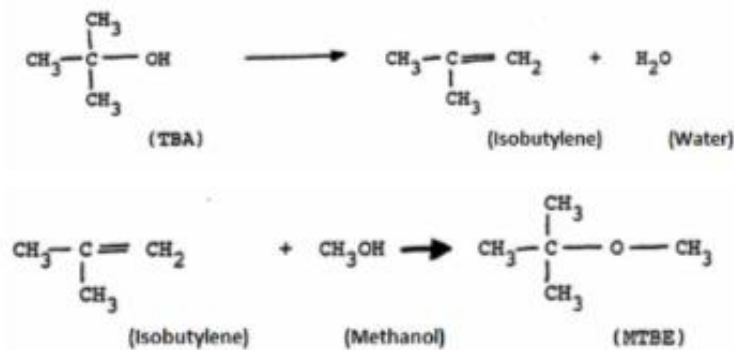


Figure III-9 : Voies de réaction du TBA vers le MTBE.

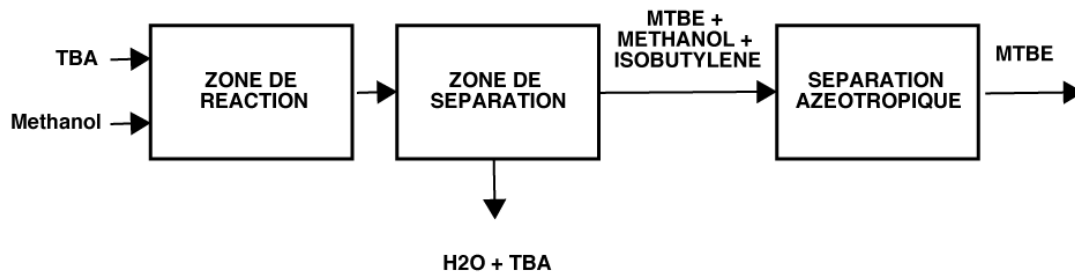


Figure III-10 : Étapes de production de MTBE à partir de TBA

Le tableau suivant représente la différence de composition d'isobutylène, N-butène et du butane provenant de vapocraquage, FCC et la déshydrogénation.

Produit	Vapocraquage	FCC	Déshydrogénation d'isoutane
Isobutylène	30-50	10-25	45-55
N-butène	35-65	25-50	<1
Butane	4-10	30-60	45-55

Tableau III-5 : Composition typique du flux C4 % en poids

PRODUCTION DU MTBE

III.4. Comparaison des différents processus de production de MTBE

III.4.1. Réaction et matière première

Méthode de production à partir :	Produit principal d'isomérisation et déshydrogénation	Sous-produit de la raffinerie	Via TBA
La matière première	Isobutylène et méthanol	Isobutylène et méthanol	TBA et méthanol
Réaction	Isomérisation		
	Butane -> Isobutane		
	Déshydrogénation	Éthérification	
	Réaction Désirée Isobutane -> Isobutylene + Hydrogen	Réaction désirée Isobutylène + MeOH -> MTBE	Réaction désirée TBA + MeOOH -> MTBE + H2O
	Réaction secondaire Isobutane + Hydrogen -> Propane + Methane	Réaction secondaire Isobutylène + Isobutylene -> Di-Isobutylene	Réaction secondaire MeOH + MeOH -> DME + H2O
	Propane -> Propène + Hydrogène	MeOH + MeOH -> DME + H2O	
	Isobutylène -> Carbon + Hydrogène	Isobutylene + H2O -> TBA	
	Éthérification		
	Réaction désirée Isobutylène + MeOH -> MTBE		

III.4.2. Catalyseurs

Méthode de production à partir :	Produit principal d'isomérisation et déshydrogénation	Sous-produit de la raffinerie	Via TBA
Les catalyseurs utilisés	Isomérisation		
	HCl comme promoteur	Résine acide échangeuse d'ions	Catalyseur à base de résine d'acide sulfonique
	Déshydrogénation Platine sur alumine	Catalyseur solide acide tel que caoutchouc ionique sulfonique ou Amberlyst-15	
	Éthérification Résine acide	Diisobutylène Très toxique pour la vie aquatique avec des effets durables.	Éther di méthylique Ne devrait pas être persistant dans l'environnement et n'est pas bioaccumulable.
Les produits secondaires	Propane, méthane, propène, Hydrogène, Carbone	Alcool t-butylque Éther di méthylique Ne devrait pas être persistant dans l'environnement et n'est pas bioaccumulable	

PRODUCTION DU MTBE

III.4.3. Flexibilité de fonctionnement

Méthode de production à partir :	Produit principal d'isomérisation et déshydrogénation	Sous-produit de la raffinerie	Via TBA
Température	Isomérisation 110~ 170°C	50-85°C	<250°C
	Déshydrogénation 600~610 °C		
Pression	Isomérisation 1470~2180kPa	700 to 1500 kPa	Pression atmosphérique
	Déshydrogénation 40 à 140kPa		
Type de réacteur	Isomérisation Colonne de déisobutanisation (DIB) Déshydrogénation 3 réacteurs à flux radial, fours inter-étages et système de régénération.	Réacteur à lit garni, unité de distillation, strippeur de raffinat ou unité à base d'humidité	Colonne de distillation réactive qui effectue une réaction chimique et une séparation simultanément

PRODUCTION DU MTBE

III.5. Technologies commerciales de synthèse du MTBE

Les différents processus de production de MTBE ne diffèrent pas beaucoup les uns des autres. En général, ils utilisent tous des réacteurs à lit fixe où se déroule la réaction, un catalyseur acide et une colonne de distillation pour séparer le produit final. Cela se produit dans tous les processus, bien que certains utilisent un nombre variable de réacteurs.

III.5.1. Processus d'éther de HULS

III.5.1.1. Description de procédé

Le processus des éthers Huls est commercialisé sous les noms de processus MTBE Huls, processus ETBE Huls et processus TAME Huls, et est concédé sous licence conjointe par Huls AG à Marl, en Allemagne, et UOP à Des Plaines, dans l'Illinois. Ce processus peut être utilisé pour produire des éthers destinés au mélange d'essence à partir de matières premières oléfiniques disponibles dans une raffinerie.

Les réactions se déroulent en phase liquide à des conditions douces en présence d'un catalyseur acide solide. Le catalyseur est généralement une résine d'échange ionique sulfonique. La température de réaction est maintenue basse et peut être ajustée sur une plage assez large. Des températures plus élevées sont possibles, mais des températures excessives ne sont pas recommandées, car elles peuvent entraîner l'encrassement de la résine. L'opération dans la plage de température inférieure garantit un fonctionnement stable et une longue durée de vie du catalyseur.[7]

La réaction d'une isooléfine avec un alcool est réalisée en présence d'un léger excès d'alcool par rapport à celui nécessaire pour la réaction stœchiométrique de l'isooléfine contenue dans la charge d'hydrocarbures. L'opération avec un léger excès d'alcool présente plusieurs avantages et pratiquement aucun inconvénient, car tout excès d'alcool est récupéré et recyclé. Certains des avantages sont les suivants :

- L'équilibre est déplacé vers la production d'éther pour favoriser une conversion plus élevée par passage.
- La production d'éthers à indice d'octane élevé est maximisée, tandis que la production d'oligomères à indice d'octane plus bas est minimisée.
- La température du processus est contrôlée de manière plus efficace et sécurisée.

PRODUCTION DU MTBE

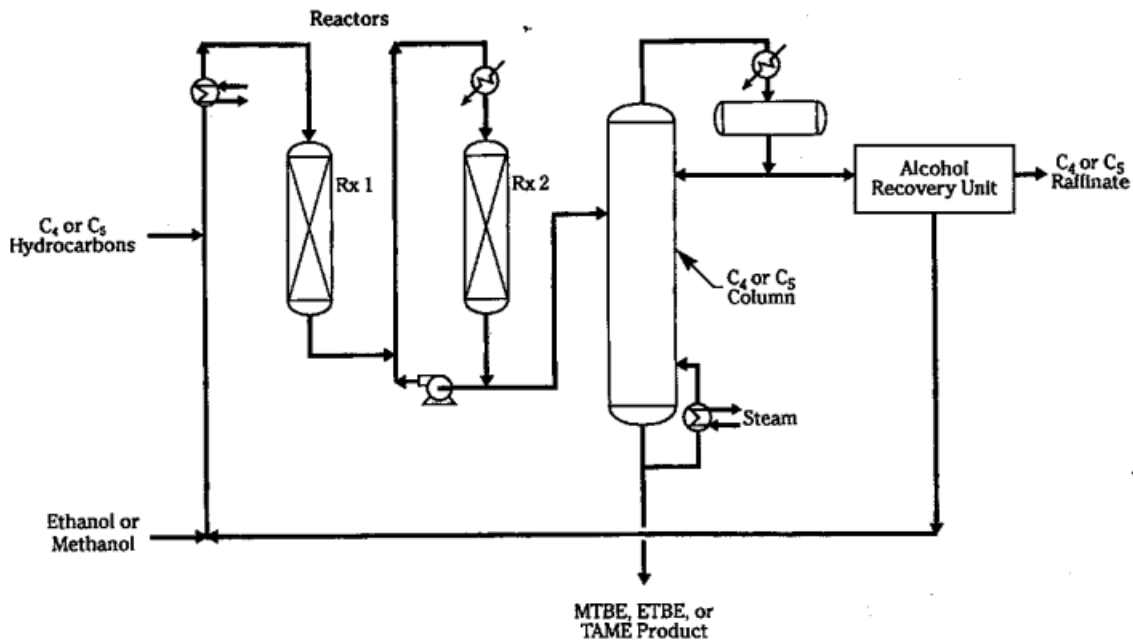


Figure III-11 : Processus Huls MTBE, ETBE et TAME

III.5.1.2. Expérience commerciale de processus Huls

Vingt unités MTBE de la société Twenty Hills ont été mises en service. La première unité a démarré en 1976 à Marl, en Allemagne. Les capacités de production des usines varient jusqu'à environ 600 000 tonnes par an de MTBE. Les unités couvrent toute la gamme des compositions d'alimentation, des qualités de produit, des conversions d'isobutylène et des utilisations finales du MTBE.[7]

III.5.2. Ethermax UOP

III.5.2.1. Description de procédé

Le procédé Ethermax, exclusivement sous licence de UOP, peut être utilisé pour produire de l'éther méthyle tert-butylé (MTBE), de l'éther tertiaire d'amyle méthylé (TAME) ou de l'éther éthylique tert-butylé (ETBE). Ce procédé combine le procédé d'éthérification à lit fixe Huls avec la technologie de distillation catalytique avancée RWD de la société Kach Engineering Company inc. Cette combinaison de technologies surmonte les limitations d'équilibre réactionnel inhérentes à un procédé d'éthérification à lit fixe conventionnel.

Le procédé Ethermax consiste à faire réagir des oléfines tertiaires, telles que l'isobutylène et l'isoamylène, avec une résine acide en présence d'alcool pour former un éther. La chimie de réaction et les conditions de fonctionnement de l'unité sont essentiellement les mêmes que celles

PRODUCTION DU MTBE

III.5.3. Processus ABB LUMMUS

Le processus de production de MTBE utilisant le processus ABB LUMMUS se compose de trois étapes de base, comme indiqué ci-dessous :

- Isomérisation des n-butanes en isobutane.
- Déshydrogénation de l'isobutane en isobutylène (processus CATOFIN).
- Éthérification de l'isobutylène avec le méthanol pour former du MTBE (processus CDTech).

Le processus CDTech repose sur une conception de réacteur en deux étapes, comprenant une réaction à lit fixe suivie d'une conversion finale dans une colonne de distillation catalytique.[7]

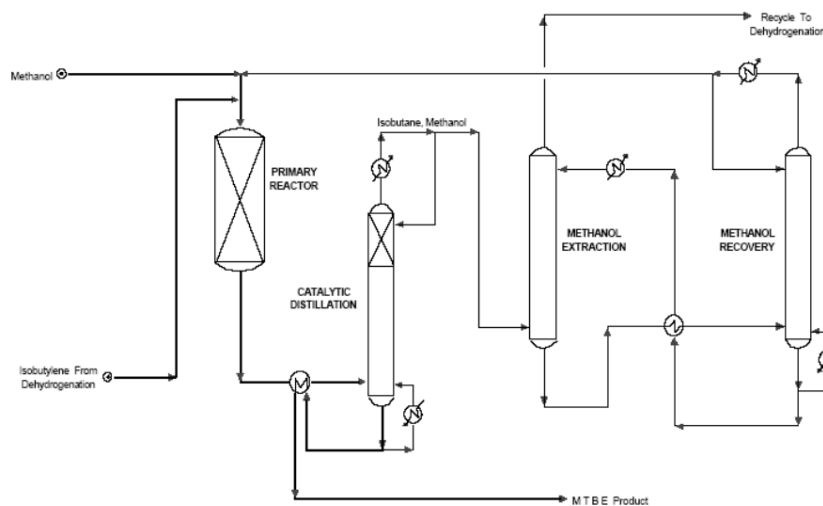


Figure III-13 : Diagramme de flux du processus CDTECH

Processus	Huls	Ethermax	Processus avec l'acide sulfurique comme catalyseur
Licencié par	Huls et UOP	UOP	
Matières premières	Méthanol + isobutylène	Méthanol + isobutylène	Méthanol + isobutylène+ autres C ₄
Réaction	$CH_3-OH + (CH_3)_2C=CH_2 \Leftrightarrow (CH_3)_3C-O-CH_3$		
Catalyseur	Résine échangeuse d'ions sulfonique	Résine acide	Acide sulfurique
Réacteur	2 Lits fixes adiabatiques	Lits fixes adiabatiques	2 Lits fixes
Système de purification	Distillation	Distillation catalytique	Distillation

Tableau III-6 : Comparaison entre les technologies commerciales de production de MTBE

III.6. MTBE et l'environnement

Le méthyle tert-butyle éther a été initialement développé pour réduire la pollution atmosphérique due aux émissions des véhicules. Cependant, son utilisation comme additif dans l'essence a entraîné une contamination des sources d'eau potable. Cette problématique environnementale suscite une grande préoccupation, en particulier dans les régions où l'eau souterraine est une source importante d'eau potable. Il est maintenant largement admis que le MTBE a un impact significatif sur les ressources en eau souterraine.

III.6.1. Méthodes de traitement conçues pour l'élimination du MTBE :

III.6.1.1. Traitement du MTBE dans les eaux souterraines :

Processus d'adsorption en phase liquide :

Les processus d'adsorption en phase liquide sont une technologie couramment utilisée pour éliminer les composés organiques, notamment le MTBE, des eaux souterraines. Le charbon actif granulaire **CAG** et les résines synthétiques sont les principaux matériaux adsorbants utilisés. Ces processus offrent l'avantage de ne pas nécessiter de traitement supplémentaire des émissions et de minimiser la production de sous-produits chimiques indésirables. Ils permettent également la possibilité de remplacer, régénérer ou éliminer les matériaux adsorbants en fonction des besoins spécifiques.[25]

Le stripping à l'air :

Le stripping à l'air est une méthode qui permet aux contaminants de passer de la phase liquide à la phase gazeuse en mettant l'eau en contact avec l'air. L'efficacité de ce processus dépend de plusieurs facteurs tels que la température de l'eau, le rapport air/liquide, le mélange et la surface de transfert disponible. En raison de la solubilité du MTBE dans l'eau et de sa constante de la loi de Henry plus faible par rapport au benzène, des rapports air/liquide plus élevés sont nécessaires pour éliminer le MTBE par stripping à l'air. Cependant, cela peut entraîner des coûts de conception plus élevés par rapport à la remédiation des hydrocarbures.[25]

Procédés d'oxydation avancée :

Les procédés d'oxydation avancée utilisent la lumière UV ou l'ozone avec du peroxyde d'hydrogène pour dégrader les contaminants organiques tels que le MTBE en générant des radicaux hydroxyle. Cependant, l'efficacité de ces procédés peut être réduite en raison de la formation insuffisante de radicaux hydroxyle et de la présence d'autres composants dans l'eau. Les méthodes les plus couramment utilisées sont UV/H₂O₂ et O₃/H₂O₂, mais elles nécessitent une

PRODUCTION DU MTBE

gestion appropriée des produits chimiques utilisés et leurs applications à grande échelle sont encore limitées.[25]

La biodégradation ex situ :

La biodégradation ex situ est une méthode de traitement biologique qui favorise la croissance de micro-organismes capables de dégrader les contaminants, y compris le MTBE. Des études ont montré que le MTBE peut être dégradé par des bactéries et dans des conditions aérobies et anaérobies. Des systèmes de biorestauration tels que les bioréacteurs sont utilisés pour faciliter la dégradation partielle du MTBE en produits métaboliques et sa dégradation complète en dioxyde de carbone. Le TBA, un sous-produit de la dégradation du MTBE, fait également l'objet d'études pour sa biodégradation.[25]

PROJET MTBE

ALGERIE

IV. Projet MTBE Algérie

IV.1. Introduction

L'Algérie est un pays connu pour ses vastes réserves de pétrole et de gaz naturel, ce qui en fait un acteur important sur la scène internationale de l'industrie pétrolière. Dans le cadre de la modernisation de ses raffineries, SONATRACH, la compagnie nationale algérienne d'hydrocarbures, prévoit de construire de nouvelle installation de production de MTBE (Méthyl tert-butyle éther) à Arzew, près d'Oran.

Cette nouvelle installation de production de MTBE répondra aux besoins croissants en MTBE des anciennes raffineries de Skikda, d'Arzew et d'Alger en Algérie. La production annuelle ciblée est de 200 000 tonnes de MTBE, ce qui contribuera à renforcer la position de l'Algérie sur le marché mondial des produits pétrochimiques, et ainsi de réduire les importations de MTBE.

Le projet sera implanté actuellement au sein du Complexe existant CP1Z et sera alimenté en butane depuis le complexe voisin GP2Z, tandis que le méthanol sera fourni directement depuis les unités existantes de CP1Z.

IV.2. Présentation de projet

IV.2.1. Objectif du projet

Cette nouvelle installation produira 200 000 tonnes de MTBE par an et seront installées au sein du Complexe existant CP1Z. Elles seront alimentées en butane depuis le complexe voisin GP2Z et utiliseront le méthanol directement en provenance des unités existantes de CP1Z.

Les nouvelles installations de production comprendront :

- Unité d'isomérisation
- Unité de déshydrogénation de l'isobutane
- Unité de synthèse de MTBE

Comme illustré sur le bloc diagramme ci-dessous. Les connexions aux installations existantes de CP1Z, RA1Z et GP2Z y sont également représentées.

PROJET MTBE ALGÉRIE

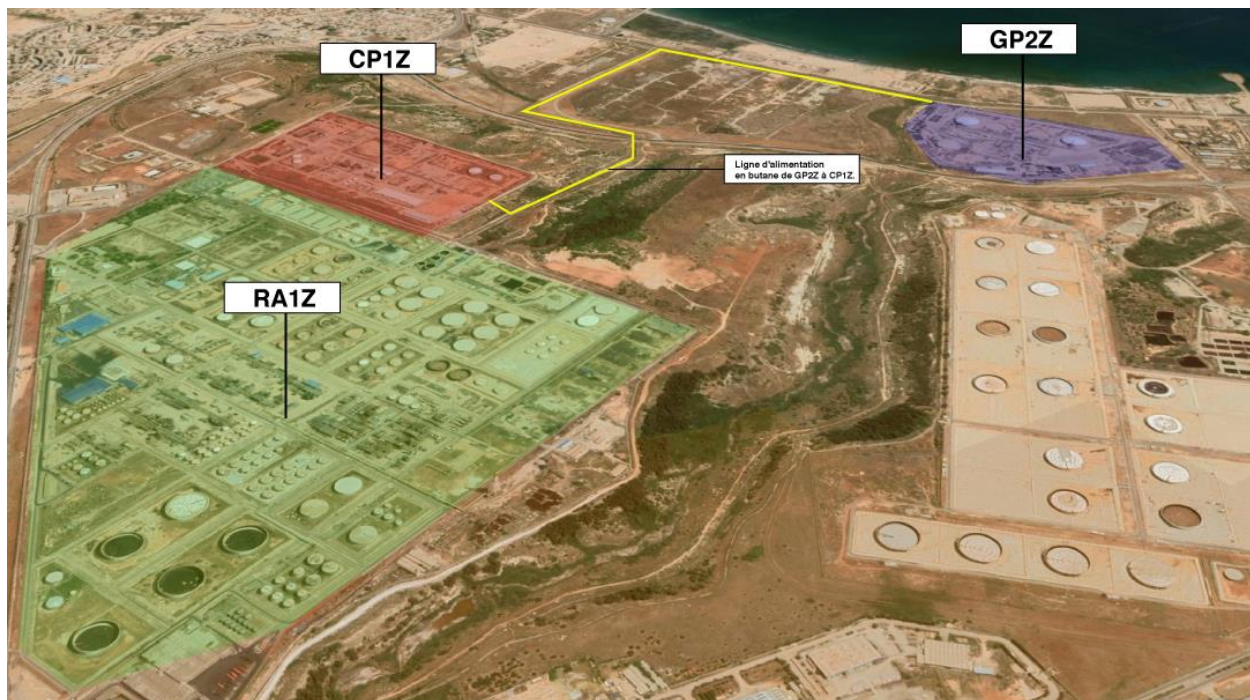


Figure IV-1 : Localisation des différents sites du projet.

Le projet utilisera les 75 KTA de Méthanol disponibles au niveau de CP1Z et les 150 KTA de Butane provenant du GP2Z.

IV.2.1. Utilisation de MTBE

La production de Méthyl Tert-Butyl Ether (MTBE) est une solution viable pour remplacer le Plomb Tétra Éthyle (PTE) en tant qu'additif pour la fabrication de l'essence. Avec le lancement du nouveau projet MTBE en Algérie, il sera possible de produire de l'essence en conformité avec la spécification EURO V en utilisant du MTBE provenant de cette nouvelle usine. Cette substitution peut aider à réduire les émissions nocives et améliorer la qualité de l'air, ce qui est bénéfique pour la santé publique et l'environnement en général. La nouvelle usine de MTBE en Algérie devrait fournir un approvisionnement suffisant en MTBE pour répondre à la demande des raffineries existantes en Algérie et ainsi se conformer aux exigences environnementales. Avec l'utilisation de MTBE, la production de l'essence en Algérie sera plus durable et respectueuse de l'environnement, contribuant ainsi à réduire l'impact environnemental de l'industrie pétrolière en Algérie.

La production prévue sera de 60 000 tonnes par an pour une utilisation locale à RA1Z, 20 000 tonnes par an pour une utilisation à la raffinerie d'Alger et 120 000 tonnes par an pour une utilisation à la raffinerie de Skikda. Ce projet répond non seulement à la demande locale de MTBE, mais offre également l'opportunité d'utiliser les ressources nationales et de réduire la dépendance aux importations.

PROJET MTBE ALGÉRIE

IV.2.2. Planification et avancement pour le projet MTBE CP1Z

Le nouveau projet MTBE, CP1Z, a été lancé en Algérie. Le contrat est entré en vigueur en juin 2022, avec une durée totale de projet (EPC) de 36 mois. Le projet devrait entrer en production en juin 2025. Actuellement, le projet est dans la phase d'étude de détail, qui a débuté en juin 2022 et se terminera en mai 2023.

La phase de procurement commencera en octobre 2022 et durera 30 mois, jusqu'en mars 2025. La construction est prévue pour commencer en septembre 2022 et se terminer en avril 2025, avec une durée de 32 mois. La phase de commissionnement durera 5 mois.

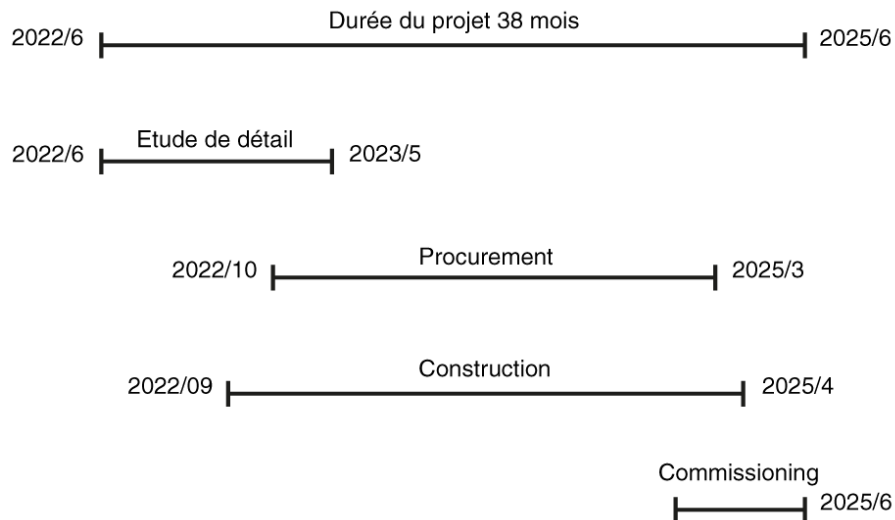


Figure IV-2 : Planification de réalisation de projet MTBE CP1Z

PROJET MTBE ALGÉRIE

IV.2.3. Site d'implémentation



- Nouvelles installations de MTBE en plus des pipelines représentés
- Bâtiments CP1Z
- Clôture des sites
- Pipeline de Butane
- Pipeline du MTBE

Il est réparti sur 4 différents sites au sein de la zone industrielle d'Arzew, L'ensemble des nouvelles installations de production de MTBE à savoir :

- Unité d'isomérisation
- Unité de déshydrogénation d'isobutane
- Unité de synthèse de MTBE

PROJET MTBE ALGÉRIE

- Utilités et offsites associées aux nouvelles installations de production de MTBE sur le complexe CP1Z
- Pompes et pipeline pour le transfert des charges d'alimentation en butane de GP2Z
- Installations pour le stockage du MTBE à la raffinerie voisine d'Arzew RA1Z
- Installations pour le transfert vers le port dans la Zone industrielle d'Arzew ZIA.

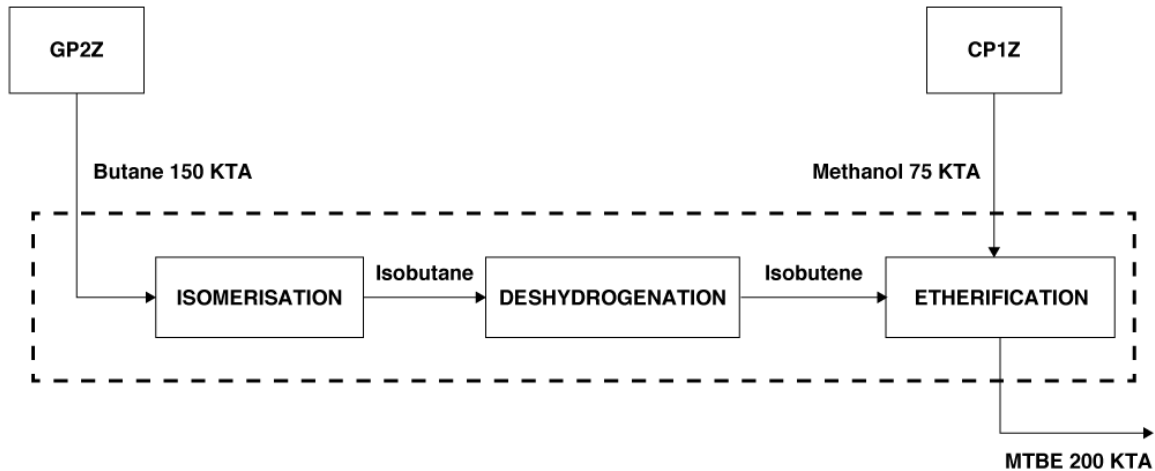


Figure IV-3 : Schéma simple de l'installation et du processus du projet MTBE.

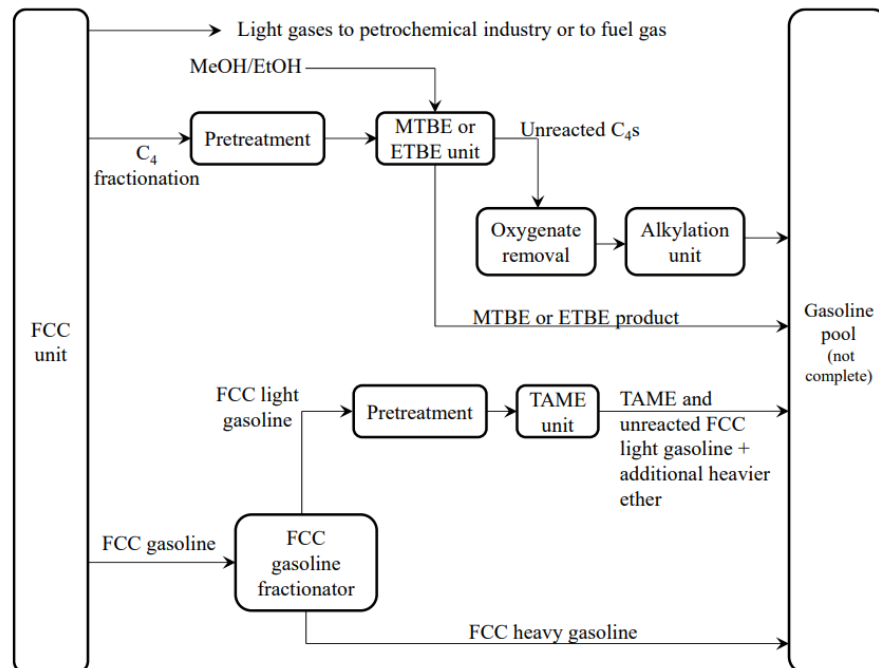


Figure IV-4 : Les procédés MTBE/ETBE et TAME dans le cadre de la raffinerie.[26]

PROJET MTBE ALGÉRIE

IV.3. Aspect technologique du projet MTBE Algérie CP1Z

IV.3.1. Introduction

SONATRACH a identifié un besoin de construire un nouveau complexe MTBE "COMPLEXE MTBE" à Arzew, en Algérie, situé près d'Oran, afin d'aider les raffineries existantes à répondre à la spécification Euro V. Le but principal du nouveau complexe sera de produire du MTBE et sera installé sur le site de l'actuel complexe de méthanol CP1Z.

IV.3.2. Objectifs

Le COMPLEXE MTBE sera conçu pour traiter une charge d'alimentation de butane mélangé afin de répondre aux objectifs suivants :

- Produire 200 000 tonnes métriques par an de MTBE
- Récupérer le gaz résiduel pour être utilisé comme gaz combustible

IV.3.3. Alimentation

Les unités de MTBE à grande échelle obtiennent leur matière première à partir de gisements de gaz. Les butanes sont séparés du gaz naturel et des hydrocarbures plus légers. Ce gaz condensé est souvent appelé butane de champ. La concentration en isobutane varie généralement entre 30 % et 40 %, le reste étant du n-butane et de petites quantités de pentanes.[9]

La composition des charges d'alimentation au COMPLEXE MTBE est définie ci-dessous :

IV.3.3.1. Butane

Il existe un cas de charge d'alimentation de conception pour le COMPLEXE MTBE. La charge d'alimentation riche en butane aura sensiblement la composition et les propriétés suivantes décrites dans le tableau ci-dessous.

Composant	mol%
Propane	1.06
Isobutane	37.07
N-butane	61.29
Neopentane	0.18
Isopentane	0.35
N-pentane	0.05
C6+	0.0
Total	100

Tableau IV-1 : La composition de la charge du butane d'alimentation

PROJET MTBE ALGÉRIE

IV.3.3.2. Méthanol

Le méthanol est fourni par le complexe CP1Z et aura sensiblement les propriétés suivantes indiquées dans le tableau ci-dessous.

Composant	Unité	Valeur
Methanol	Wt%	≥ 99.85
Ethanol	Wt%	≤ 0.03
Isopropanol	Wt%	≤ 0.0015
Isobutanol	Wt%	≤ 0.001
Eau	Wt%	≤ 0.1
Acétone et aldéhydes	Wt%	≤ 0.003

Tableau IV-2 : La composition de la charge du méthanol d'alimentation

IV.3.3.3. Produits

Le complexe MTBE doit produire un produit MTBE ayant les propriétés et la composition suivantes énumérées dans le tableau ci-dessous.

Composant	Unité	Valeur
MTBE	Wt%	≥ 98
C4	Wt%	≤ 0.5
C5	Wt%	≤ 1.0
Diisobutylène	Wt%	≤ 0.6
Méthanol	Wt%	≤ 0.01
Tert-butyl alcool	Wt%	≤ 0.6
Eau	Wt%	≤ 0.05
Sulfure	Wppm	< 10
Oléfines	Wt%	0.2
Benzène	Wt%	0.012
Aromatiques	Wt%	0.53

Tableau IV-3 : Propriétés et composition de produit MTBE

IV.3.4. Diagramme du flux de projet

Le processus de production de MTBE utilisant le procédé UOP se compose de trois étapes de base[9], telles que listées ci-dessous :

- Isomérisation du butane (procédé Butamer)

PROJET MTBE ALGÉRIE

- Déshydrogénation de l'isobutane (procédé Oleflex)
- Éthérification de l'isobutylène (procédé Ethermax)

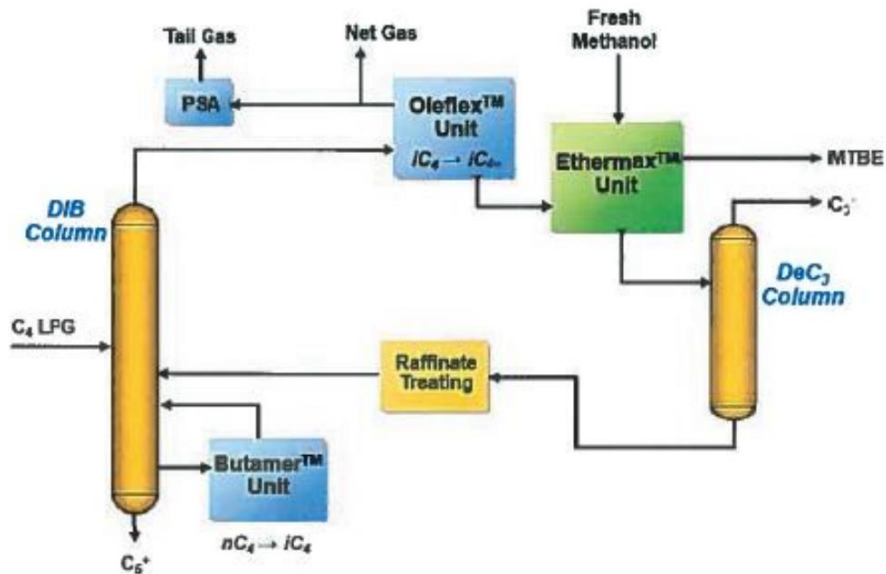


Figure IV-5 : Schéma simplifié de procédé production MTBE CP1Z

IV.3.4.1. Unité d'isomérisation BUTAMER

La demande croissante d'isobutane en tant que matière première pétrochimique dépasse l'offre disponible. Le procédé Butamer, développé en 1959, a été constamment amélioré pour répondre aux exigences du marché. Il utilise des catalyseurs à base de zéolites et d'autres technologies pour produire de l'isobutane de haute qualité pour différentes applications. Ce processus reste essentiel pour satisfaire la demande croissante de cette importante matière première pétrochimique.

- **Objectif de processus :**

L'unité BUTAMER sera conçue pour produire 444 tonnes par jour de produit IsoButane. Le flux IsoButane sera utilisé en interne dans le complexe MTBE vers l'unité OLEFLEX. Le facteur de disponibilité de l'unité BUTAMER sera considéré comme étant de 8000 heures par an.

- **Description du processus :**

Le procédé Butamer est un processus d'isomérisation catalytique à lit fixe utilisé pour convertir les n-butanes (C₄) en isobutanes (i-C₄) en phase vapeur sous atmosphère d'hydrogène. La réaction est limitée par l'équilibre, et la production d'isobutane est favorisée par une température plus basse.

PROJET MTBE ALGÉRIE

Dans cette application, l'alimentation de l'unité Butamer est une coupe latérale d'une colonne d'isostripage, et l'isomérate stabilisée est renvoyée à la colonne d'isostripage. Le butane normal non converti est recyclé vers l'unité Butamer, ainsi que le butane normal provenant de l'alimentation fraîche. Une conversion pratiquement complète du butane normal en isobutane peut être obtenue.

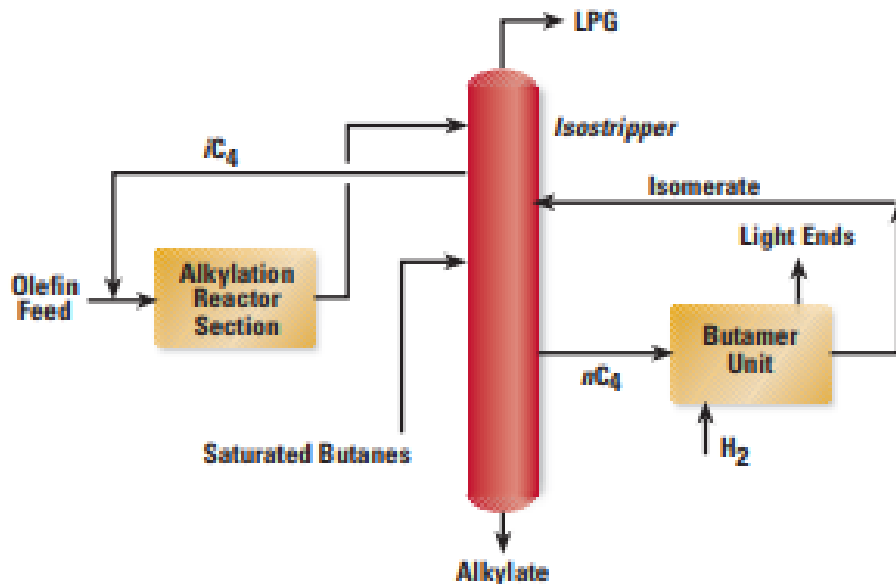


Figure IV-6 : Unité d'isomérisation BUTAMER

IV.3.4.2. Unité de déshydrogénation OLEFLEX

Oleflex est une technologie de production d'oléfines haut de gamme développée par Honeywell UOP en réponse à la demande croissante de propylène et d'isobutylène. Elle utilise un catalyseur à base de platine pour convertir les hydrocarbures légers en propylène et en isobutylène de haute qualité. Largement utilisé dans l'industrie pétrochimique, Oleflex offre un rendement accru, une efficacité énergétique et une fiabilité. Oleflex permet également la production de butylène à partir de butane pour diverses applications.

- **Objectif de processus :**

L'unité OLEFLEX sera conçue pour produire 382,8 tonnes par jour de composant isobutylène contenu dans un courant de produit riche en isobutylène provenant du système de séparation. Le courant riche en isobutylène sera acheminé à l'intérieur du COMPLEXE MTBE vers l'unité ETHERMAX. Le facteur de disponibilité de l'unité OLEFLEX sera considéré comme étant de 8000 heures par an.

PROJET MTBE ALGÉRIE

- **Description du processus :**

L'iso-butane subit un traitement pour éliminer la teneur en eau avant d'entrer dans un séparateur cryogénique. Il est ensuite combiné avec de l'hydrogène recyclé et soumis à des réacteurs catalytiques haute température et basse pression. L'effluent est refroidi, traité avec un solvant aromatique pour éliminer les hydrocarbures lourds, puis soumis à un processus supplémentaire pour éliminer les impuretés. L'isobutylène obtenu est refroidi et séparé de l'hydrogène/méthane par expansion.

Le produit en tête du séparateur est envoyé pour partie :

- En tant qu'hydrogène recycler avec le flux d'isobutane en amont des réacteurs de déshydrogénation.
- Dans le système de purification de l'hydrogène utilisant le procédé PSA (Pressure Swing Adsorption) pour atteindre un haut degré de pureté en H₂ (> 99.95% mol).

Cet hydrogène est utilisé dans la section régénération continue du catalyseur (**CCR**) de l'unité Oleflex, **CSP** et butamer. L'H₂ sortant du système PSA n'est pas exporté. Un deuxième étage de séparation consiste à récupérer une coupe riche en isobutylène.

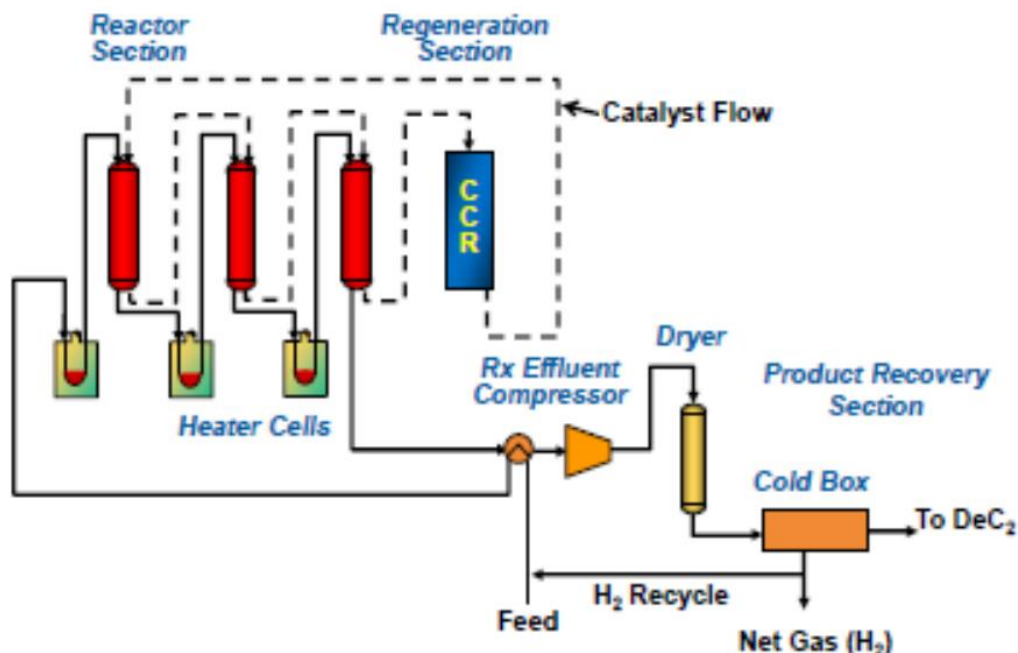


Figure IV-7 : Unité de déshydrogénation OLEFLEX

PROJET MTBE ALGÉRIE

- **Régénération continue du catalyseur :**

Le procédé Oleflex consiste principalement en la déshydrogénation du propane et des butanes en leur alcène respectif grâce au catalyseur constitué d'aluminium ou platinium. Son activité peut rapidement être réduite en raison de la formation de coke à sa surface. Il est donc important d'assurer la régénération du catalyseur en continu pour maintenir une performance optimale de la réaction de déshydrogénation. L'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur régénéré sont assurées par les étapes suivantes du procédé UOP Continuous Catalyst Regeneration **(CCR)** :

- Élimination du soufre par stripage
- Élimination les fines du catalyseur
- Combustion du coke
- Oxydation et redisperser les promoteurs métalliques
- Élimination de l'excès de chlore
- Réduction des promoteurs métalliques actifs

IV.3.4.3. Unité d'éthérification ETHERMAX

Le procédé Ethermax pour la production de MTBE intègre la technologie Reaction with Distillation **(RWD)** de Koch Engineering dans la colonne de fractionnement en aval du système de réacteur à lit fixe. Cela permet une conversion améliorée de l'isobutène en éliminant la limitation d'équilibre. Mécaniquement, RWD utilise des équipements de transfert de masse/réaction à double fonction pour contenir le catalyseur dans la tour. Une section des plateaux ou du garnissage de la tour est remplacée par ces équipements. En raison de la facilité globale d'installation, une modernisation d'une unité MTBE existante vers le procédé Ethermax est également possible.

- **Objectif de processus :**

L'unité ETHERMAX sera conçue pour traiter l'ensemble des produits riches en isobutylène provenant de l'unité OLEFELEX afin de produire 600 tonnes par jour de MTBE. Le facteur de disponibilité de l'unité ETHERMAX sera considéré comme étant de 800 heures par an

IV.4. Etude et évaluation quantitative des risques :

Le respect des normes HSE est essentiel dans l'industrie de production de MTBE en Algérie. Un système de gestion HSE efficace garantit la sécurité des travailleurs, la préservation de l'environnement et la conformité réglementaire, tout en réduisant les coûts d'exploitation et améliorant la performance globale. Ce chapitre présente une étude de projet HSE pour évaluer

PROJET MTBE ALGÉRIE

les risques et les impacts potentiels sur l'environnement et la santé, et définir les mesures de prévention nécessaires.

IV.4.1. Risque des installations du projet MTBE situées dans la zone procédée CP1Z :

Les contours de risque LSIR représentent la distribution des niveaux de risque pour une personne présente en permanence à l'extérieur. La Figure 7-3 montre les contours de risque générés par les installations du projet MTBE dans la zone CP1Z, en prenant en compte les conséquences telles que le feu, l'explosion et la toxicité, ainsi que leurs fréquences. Les scénarios liés au pipeline de butane, aux pompes de butane, aux pipelines de MTBE et aux bacs de stockage de MTBE ne sont pas inclus dans cette partie. Le risque dans la zone CP1Z est d'au moins 10^{-3} par an, avec des bâtiments exposés à un risque compris entre 10^{-3} et 10^{-5} . Les contours de risque de la zone CP1Z sont similaires à ceux du projet MTBE, car la plupart des scénarios sont localisés dans cette zone. Les établissements situés à une plus grande distance, tels que CFS et PCT, présentent un risque inférieur à 10^{-5} par an. Les sites GP2Z, GL4Z et d'autres sites industriels et la ville d'Arzew ne sont pas impactés par les risques de la zone CP1Z, réduisant ainsi leur niveau de risque.

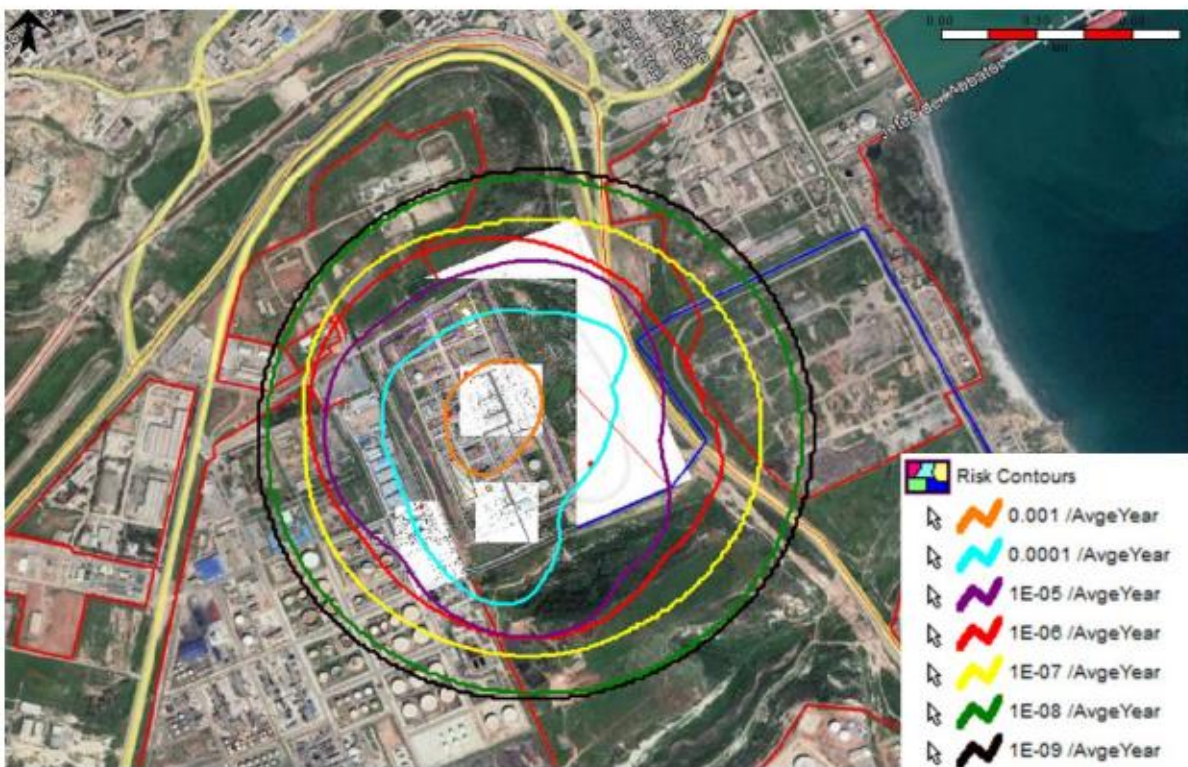


Figure IV-8 : LSIR pour la zone procédée au sein de CP1Z

PROJET MTBE ALGÉRIE

IV.4.2. Risque du stockage de MTBE dans RA1Z :

La Figure représente les risques associés au transfert de MTBE de CP1Z à RA1Z et au stockage de MTBE à RA1Z, en tenant compte des conséquences potentielles telles que le feu et l'explosion, ainsi que de leur fréquence. Les risques près du stockage de MTBE (RA1Z) sont estimés à au moins 10^{-4} par an, tandis que le risque lié au transfert de MTBE de CP1Z à RA1Z est d'au moins 10^{-5} par an. Ces risques sont spécifiques aux activités de transfert et de stockage de MTBE. Les bâtiments dans la zone CP1Z présentent un niveau de risque compris entre 10^{-5} et 10^{-7} par an. Le site industriel RA1Z affiche un niveau de risque inférieur à 10^{-4} par an. Les bâtiments CFS et PCT, situés à une plus grande distance de la zone de stockage, affichent un risque inférieur à 10^{-7} par an. Les autres sites industriels d'Arzew et la ville d'Arzew ne sont pas affectés par les risques liés au transfert et au stockage de MTBE, réduisant ainsi considérablement leur niveau de risque associé.

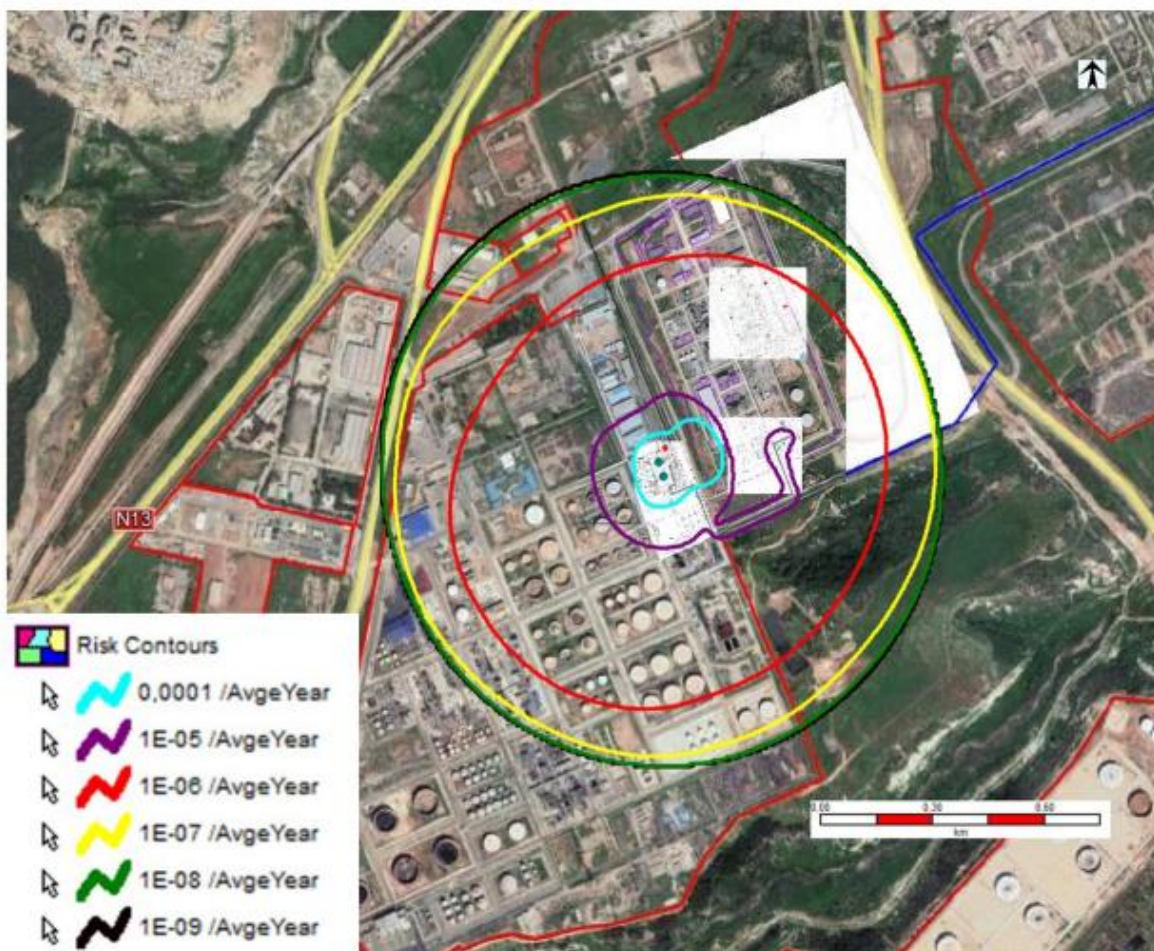


Figure IV-9 : LSIR pour le transfert et le stockage de MTBE au sein de RA1Z

PROJET MTBE ALGÉRIE

IV.4.3. Risque du pipeline de butane ZIA

Le transfert de butane entre GP2Z et CP1Z présente un risque inférieur à 10^{-4} par an, tandis que le complexe CP1Z lui-même affiche un risque similaire lié à ce transfert. Pour le complexe GP2Z, le risque associé au transfert de butane est inférieur à 10^{-5} par an. Le site RA1Z ainsi que les autres sites industriels et la ville d'Arzew dans la zone industrielle ne sont pas affectés par les risques liés au transfert de butane. Les contours de risque LSIR, qui représentent les niveaux de risque pour une personne présente en permanence à l'extérieur, sont utilisés pour évaluer le risque individuel.

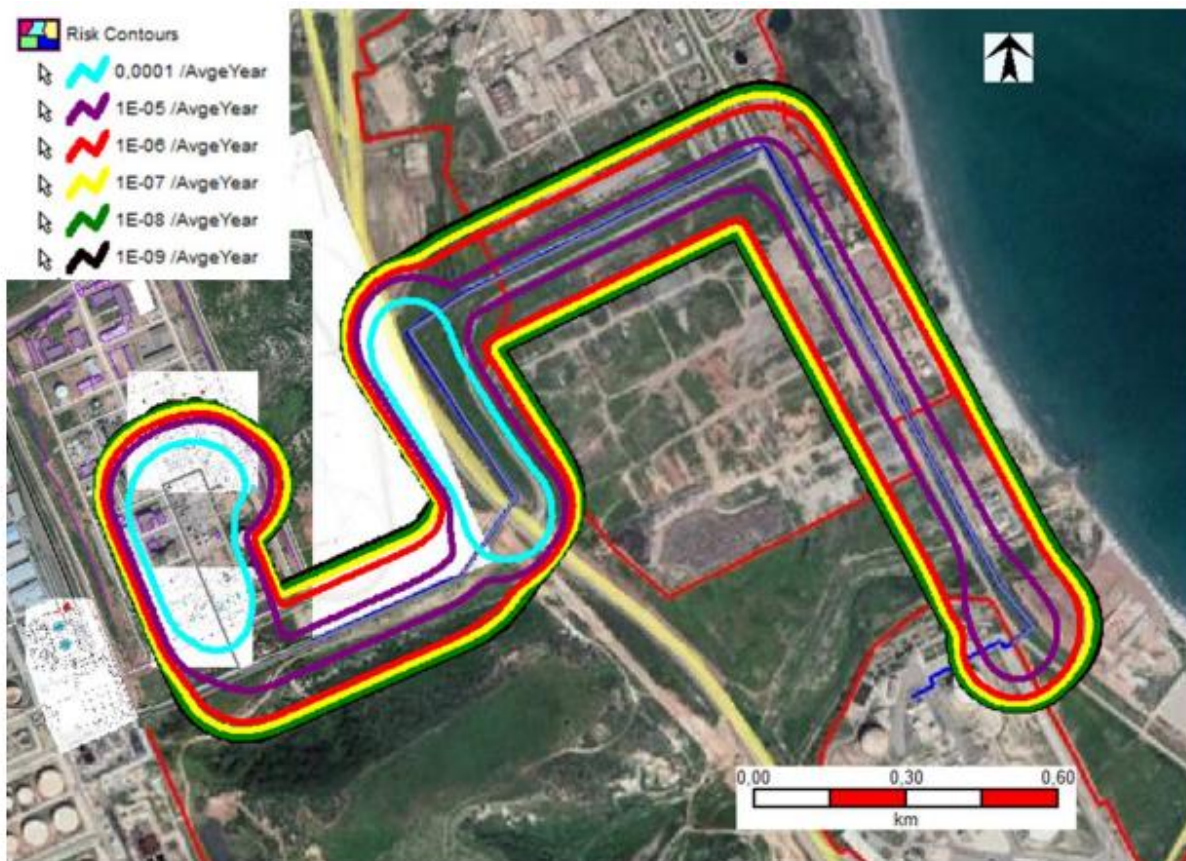


Figure IV-10 : LSIR pour la zone procédée au sein de CP1Z.

**UNITE DE
SYNTHESE DU
MTBE**

V. Unité de synthèse de MTBE

V.1. Équipements de processus

Nous avons identifié une sélection restreinte d'équipements spécifiquement employés au sein de l'unité ETHERMAX du projet MTBE, mettant ainsi en évidence leur importance dans le cadre de cette étude. Les équipements énumérés ci-dessous jouent un rôle crucial dans le fonctionnement de l'unité ETHERMAX et contribuent à la réalisation des objectifs du projet MTBE.

V.1.1. Bac tampon d'alimentation en oléfine

Un bac tampon d'alimentation fournit un volume permettant de mélanger les flux et est dimensionné suffisamment pour permettre un fonctionnement stable. Selon la configuration de l'unité, le niveau du réservoir d'alimentation peut contrôler le débit d'oléfine vers l'unité de MTBE.

V.1.2. Traiteur de méthanol

Pour garantir que les cations et les composés azotés éventuellement présents dans le méthanol frais ne contaminent pas la résine des réacteurs à lit fixe ou la section Katamax, un traitement du méthanol est inclus dans le schéma de circulation.

V.1.3. Réacteurs

L'équipement majeur dans l'usine de production de MTBE est le réacteur, où a lieu la conversion des réactifs en produits. Le réacteur utilisé est un réacteur à lit fixe. Composé d'un certain nombre de tubes remplis de particules de catalyseur et fonctionne en position verticale. Les conditions de fonctionnement du réacteur sont celles d'un réacteur à écoulement piston, où les réactifs circulent à travers le tube sans mélange inverse, avec une variation de concentration le long du tube dû à la réaction. Zhang et al. ont rapporté l'utilisation d'un réacteur à lit fixe et à résine échangeuse d'ions pour la réaction d'éthérification impliquant des oléfines mélangées et de l'alcool.[27]

La section du réacteur est généralement composée d'un ou de deux réacteurs à lit fixe à écoulement descendant.

V.1.4. Colonne de butène

La distillation réactive RWD consiste en un réacteur multifonctionnel intégré dans lequel une réaction chimique et une distillation se produisent simultanément dans un seul appareil d'opération[9]. Par conséquent, on s'attend à ce qu'elle offre de nombreux avantages par rapport

UNITE DE SYNTHESE DE MTBE

à la méthodologie conventionnelle de réaction et de séparation distinctes, principalement en réduisant les couts en capital et d'exploitation.[27]

La colonne fonctionne avec un rapport de reflux de 7, avec une conversion de l'isobutène de 91,95 % en mole et du MTBE pur à 99,86 % en mole sortant par les fonds.

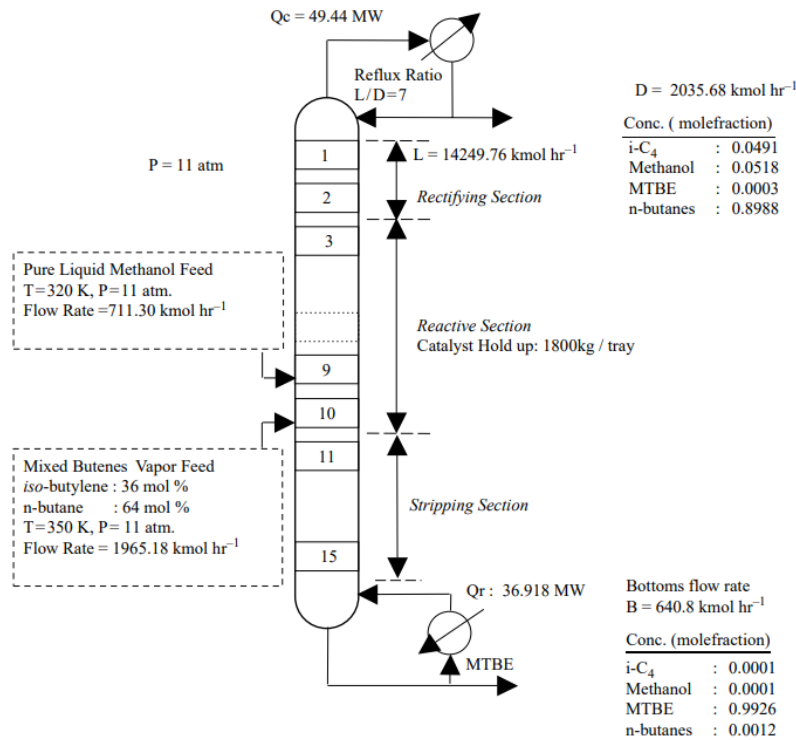


Figure V-1 : Colonnes RD de MTBE avec conditions de base

V.1.5. La colonne de lavage à l'eau du raffinat

La séparation de deux phases liquides, liquides immiscibles ou partiellement miscibles, est une exigence courante dans les industries de transformation. Par exemple, dans l'opération unitaire de l'extraction liquide-liquide, l'étape de mise en contact des liquides doit être suivie d'une étape de séparation.[28]

La colonne de lavage à l'eau du raffinat a pour but d'extraire efficacement le méthanol du mélange de raffinat contenant du méthanol et des C₄ non réagis en utilisant un courant d'eau en contre-courant, La colonne de lavage fonctionne sur le principe de la solubilité différentielle ou de l'affinité entre les composants du flux liquide et le liquide de lavage.

UNITE DE SYNTHESE DE MTBE

V.1.6. La colonne de dépropanisation et la colonne de méthanol

La séparation des mélanges liquides par distillation dépend des différences de volatilité entre les composants. Plus les volatilités relatives sont grandes, plus la séparation est facile. La vapeur monte dans la colonne, et le liquide s'écoule en contre-courant vers le bas de la colonne. La vapeur et le liquide entrent en contact sur des plateaux ou un garnissage.[28]

Les deux colonnes ont pour objectif de séparer les composés légers des sous-produits et des C4 dans le dépropaniseur, ainsi que de séparer le méthanol de l'eau dans la colonne de méthanol, en vue de leur recyclage respectif.

V.2. Diagramme de flux de processus

L'unité Ethermax est un procédé catalytique à lit fixe qui utilise un catalyseur de type résine échangeuse d'ions à des températures et pressions relativement basses pour faire réagir le méthanol et l'isobutylène afin de produire le méthyle tert-butyle éther MTBE.

Dans le processus Ethermax, La réaction de l'isobutylène avec le méthanol est réalisée en présence d'un léger excès de méthanol par rapport à celui nécessaire pour la réaction stœchiométrique de l'isobutylène contenu dans le flux de C₄. [17]

La conception de flux ETHERMAX comprendra les sections suivantes :

- Section du réacteur, comprenant des réacteurs à lit fixe
- Section de la colonne de butène, comprenant la colonne de butène et la colonne de lavage du raffinat
- Section du méthanol, comprenant la colonne de méthanol
- Section du dépropaniseur

UNITE DE SYNTHÈSE DE MTBE

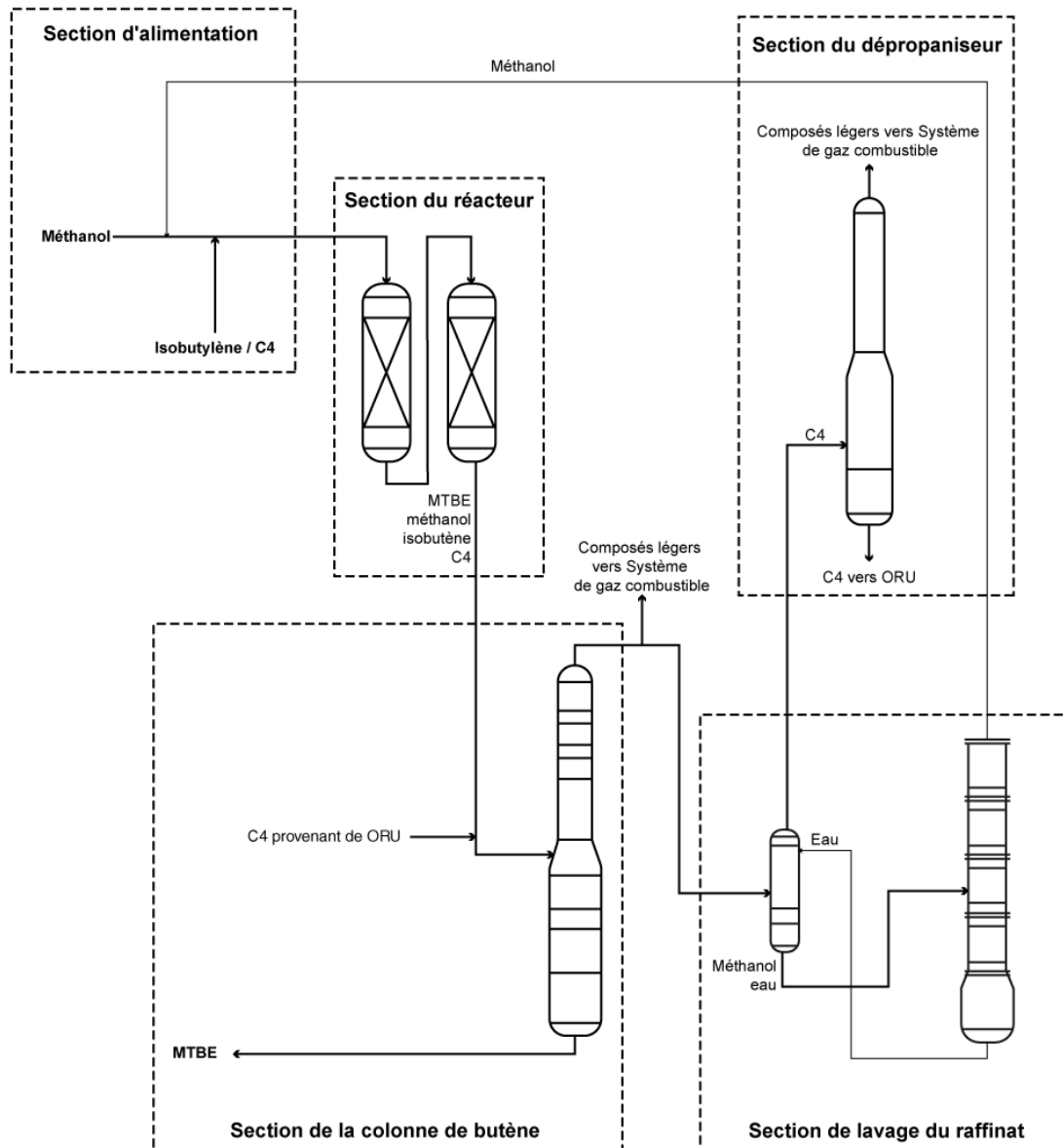


Figure V-2 : Diagramme de flux du processus du projet MTBE

V.2.1. Section d'alimentation

Un flux frais contenant une quantité considérable de notre matière première, l'isobutène, est envoyé vers le bac tampon d'alimentation en oléfine, soit à partir du système de séparation dans l'unité de déshydrogénation, soit depuis le stockage. L'alimentation en oléfine est ensuite pompée sous régulation de débit et mélangée avec le méthanol.[29]

Du méthanol frais provenant du stockage et du méthanol recyclé provenant de la colonne de méthanol de la section du méthanol sont alimentés dans le bac tampon d'alimentation en

UNITE DE SYNTHÈSE DE MTBE

méthanol. Il est traité dans les traiteurs de méthanol pour éliminer les cations et les composés basiques qui pourraient endommager le catalyseur avant d'être mélangé à l'alimentation en oléfine. Le méthanol est ensuite pompé, dans un rapport fixe par rapport au débit d'oléfine, sous régulation de débit.

Le flux combiné est ensuite réagi sur la résine échangeuse d'ions acides contenus dans deux réacteurs adiabatiques à lit fixe.[29]

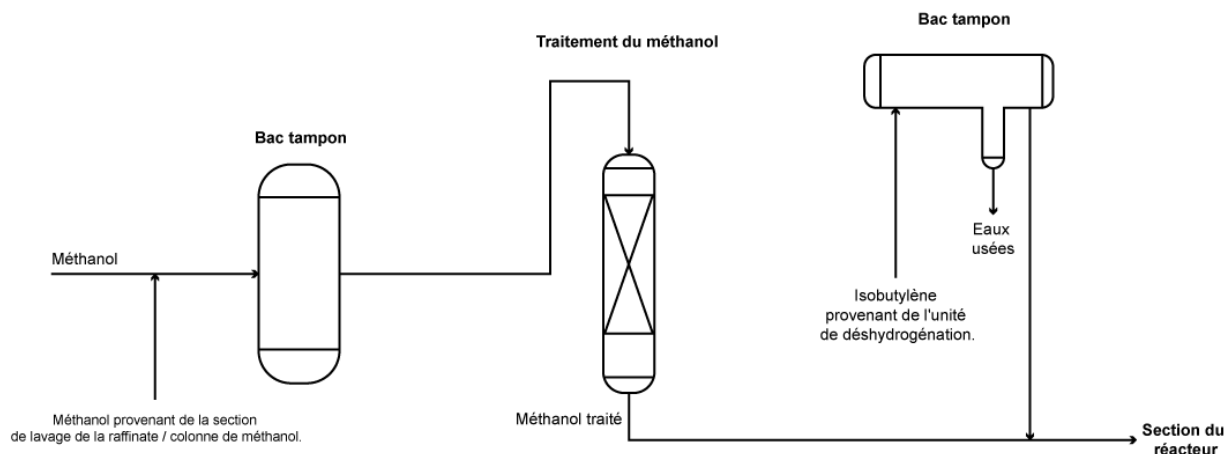


Figure V-3 : Diagramme de flux du processus de la section d'alimentation

V.2.2. Section du réacteur

La section du réacteur comprend les réacteurs catalytiques, les refroidisseurs et les mélangeurs statiques. L'alimentation fraîche entre dans un mélangeur statique où les liquides de méthanol et d'isobutylène sont mélangés. L'alimentation fraîche combinée se mélange ensuite avec le recyclage de l'effluent du premier réacteur et passe à travers un deuxième mélangeur statique où elle est soigneusement mélangée pour assurer un mélange homogène avant d'entrer dans le premier réacteur. Dans la pratique industrielle, un excès de 10% de méthanol est utilisé afin de réduire principalement les dimères d'isobutylène par fermentation du sous-produit. Les réacteurs fonctionnent dans des conditions proches de l'adiabatique et la réaction produit une quantité significative de chaleur, ce qui entraîne une élévation de la température à travers le lit catalytique. Cette température est contrôlée en faisant circuler une partie de l'effluent du premier réacteur vers l'entrée du réacteur, ce qui conduit à une meilleure efficacité et durée de vie de la résine.[30]

L'effluent du réacteur 1, refroidi et après retrait du recyclage, est ensuite refroidi dans le refroidisseur d'alimentation du réacteur 2 avant d'entrer dans le réacteur 2. La pression du réacteur est réglée suffisamment élevée pour garantir un système rempli de liquide.

UNITE DE SYNTHESE DE MTBE

Ces réacteurs fonctionnent dans des conditions adiabatiques, ce qui signifie des températures plus élevées à l'extrémité du réacteur par rapport à la partie avant du réacteur. Étant donné que l'équilibre de réaction favorise le MTBE à basse température, cela constitue un inconvénient. Cependant, il est assez courant d'avoir deux réacteurs à lit fixe en série. Cela permet au producteur de MTBE de maintenir des températures plus basses dans le deuxième réacteur et d'obtenir un rendement élevé en MTBE.[9]

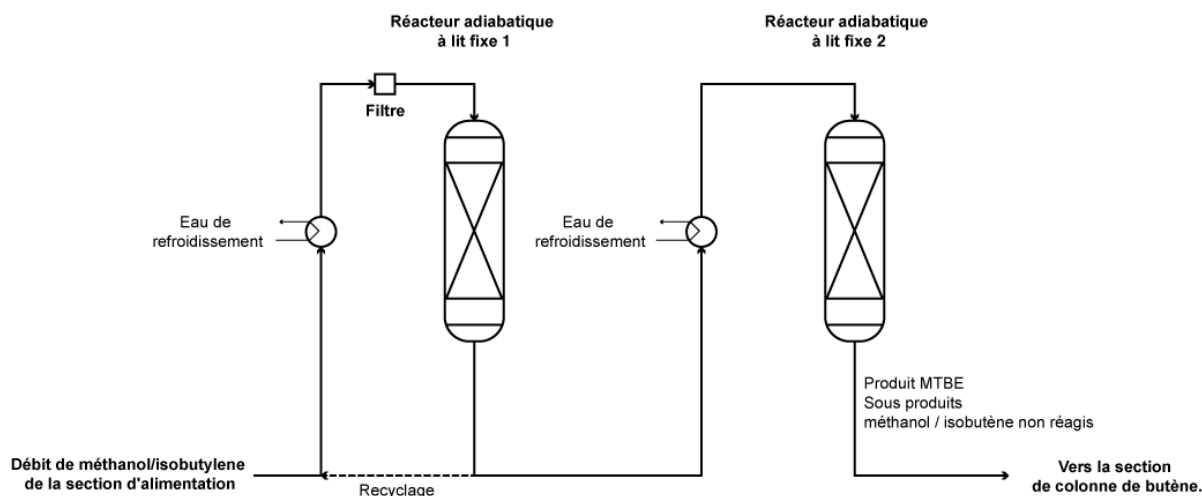


Figure V-4 : Diagramme de flux du processus de la section du réacteur

V.2.3. Section de la colonne de butène

L'effluent du réacteur se compose de MTBE, de méthanol non réagi, de sous-produits formés, d'une certaine quantité d'isobutylène non réagi et de composés inertes. Ce mélange est dirigé vers la colonne de distillation du produit où le MTBE est séparé de tous les autres composants, pompé vers les réservoirs de stockage du produit, puis mélangé à l'essence.[9]

L'effluent du réacteur est mélangé avec le courant de régénération usagé, provenant de l'unité d'élimination des oxygénants ORU, avant d'être préchauffé, puis entre dans la colonne de butène. La colonne de butène est une colonne de distillation réactive avec 36 plateaux et une section de distillation réactive RWD contenant un garnissage KataMax. La section catalytique de la colonne RWD utilise un garnissage structuré contenant un catalyseur pour surmonter les contraintes d'équilibre de réaction en fractionnant en continu les composants non réagis dans le produit. La clé du succès de ce type de technologie réside dans la répartition adéquate du liquide et de la vapeur dans la zone de réaction, le contact efficace des réactifs avec le catalyseur et la fractionation instantanée du produit. Ainsi, le garnissage structuré KataMax, développé par Koch Engineering, assure un transfert de masse et de chaleur efficace entre la vapeur, le liquide et le catalyseur solide, et présente une capacité hydraulique élevée. [8] Alors que les résidus de C₄ et

UNITE DE SYNTHÈSE DE MTBE

le méthanol sont fractionnés en tête, l'isobutylène et le méthanol réagissent dans la section RWD pour produire plus de MTBE. Au fur et à mesure que le MTBE est produit, il est également fractionné du courant dans la section RWD.

Les vapeurs en tête de colonne de butène sont entièrement condensées, puis passent dans le récepteur de la colonne de butène. Le liquide d'hydrocarbures provenant du récepteur en tête est renvoyé à la colonne en tant que reflux, et le liquide net est refroidi avant d'être envoyé vers la colonne de lavage du raffinat. La tête contient un excès de méthanol et d'hydrocarbures C4 non réagis.[29]

Le fond de colonne est rebouilli par de la vapeur moyenne pression. Le produit final, le MTBE, est refroidi et pressurisé pour le stockage. Le MTBE est récupéré avec une très haute pureté (99%+) au fond de la colonne de butène.[29]

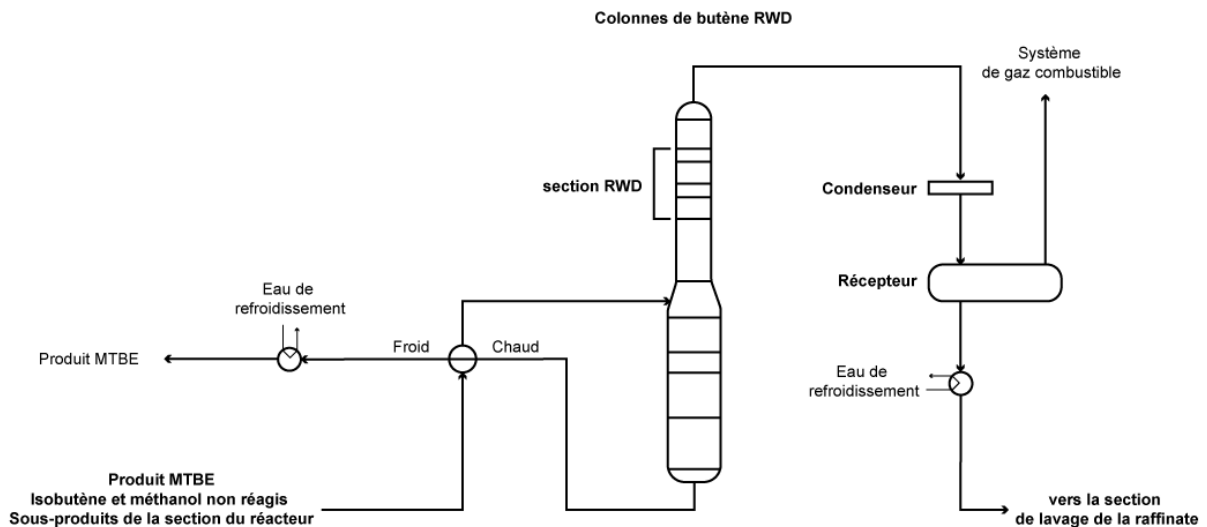


Figure V-5 : Diagramme de flux du processus de la section de la colonne de butène

UNITE DE SYNTHESE DE MTBE

V.2.4. Section de lavage de raffinat / colonne de méthanol

Le raffinat provenant de la tête nette de la colonne de butène contient une quantité importante de méthanol. Le méthanol doit être séparé des hydrocarbures, car les unités suivantes ne tolèrent pas le méthanol. De plus, il est toujours avantageux de recycler le méthanol et de réduire le besoin d'ajouter du méthanol frais. [B9] Il est donc lavé avec de l'eau dans la colonne de lavage du raffinat pour récupérer le méthanol. La colonne de lavage du raffinat est maintenue à une pression nécessaire pour maintenir l'alimentation en hydrocarbures à l'état liquide.

Pratiquement, un courant d'hydrocarbures exempt de méthanol est obtenu au-dessus du point d'alimentation en eau, et le mélange eau/méthanol constitue le produit de fond. Le méthanol est séparé de l'eau par distillation et renvoyé au réacteur MTBE, tandis que l'eau est dirigée vers la colonne d'extraction. [B9] L'eau riche en méthanol provenant du bas de la colonne de lavage du raffinat entre dans la colonne de méthanol sous contrôle de niveau après mélange avec le recyclage de la section de dépropaniseur.

La colonne de méthanol se compose de 4 lits garnis. Les vapeurs en tête de colonne de méthanol sont entièrement condensées et reçues. Le méthanol récupéré du récepteur est renvoyé à la colonne en tant que reflux, et le liquide net est recyclé dans le tambour d'alimentation en méthanol de la section d'alimentation.

Le fond de colonne est rebouilli par de la vapeur à basse pression, et le fond net, composé d'eau purifiée, est refroidi avant de retourner à la colonne de lavage du raffinat. Le réservoir inférieur de la colonne de méthanol sert de volume tampon pour l'équilibre hydrique du système. Si le niveau diminue trop, de l'eau sera ajoutée à la colonne.

UNITE DE SYNTHÈSE DE MTBE

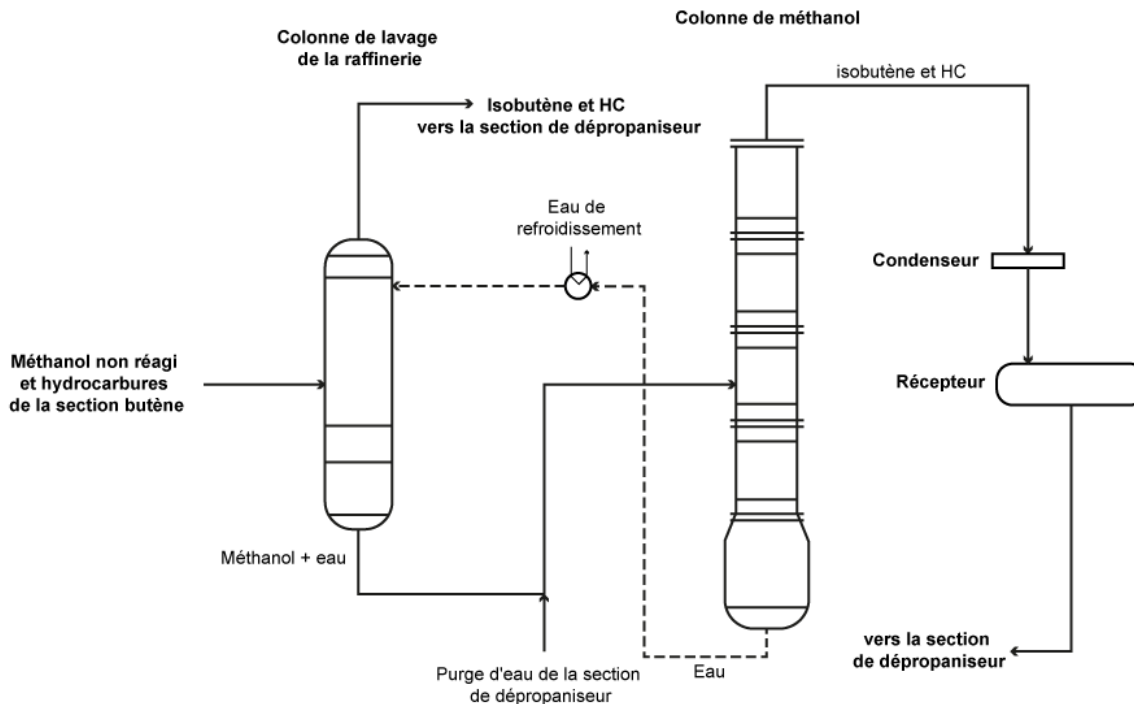


Figure V-6 : Diagramme de flux du processus de la section de lavage du raffinat

V.2.5. Section du dépropaniseur

Le liquide en tête de colonne de lavage du raffinat est pompé sous contrôle de pression et préchauffé avant d'entrer dans le dépropaniseur, qui contient 66 plateaux. Les vapeurs en tête de colonne sont condensées et passent dans le récepteur du dépropaniseur. Tout le liquide d'hydrocarbures provenant du récepteur est renvoyé à la colonne en tant que reflux, et l'eau séparée au fond du récepteur est recyclée dans la colonne de méthanol. Le produit net en tête du récepteur est un gaz riche en hydrocarbures qui est envoyé au système de gaz combustible.

Le produit net au fond de la colonne, principalement des hydrocarbures C4 exempts de propane et d'éther diméthylque, est échangé en chaleur avec l'alimentation du dépropaniseur, refroidi et envoyé à l'unité d'élimination des oxygénants.

Ainsi, les hydrocarbures C4 doivent passer par une section de purification supplémentaire. En général, les oxygénants restantes sont éliminées par distillation, mais l'adsorption peut également être utilisée si la concentration en oxygénants est suffisamment faible. Dans les unités à grande échelle, les hydrocarbures C4 non réagis sont recyclés dans le processus de déshydrogénation.[9]

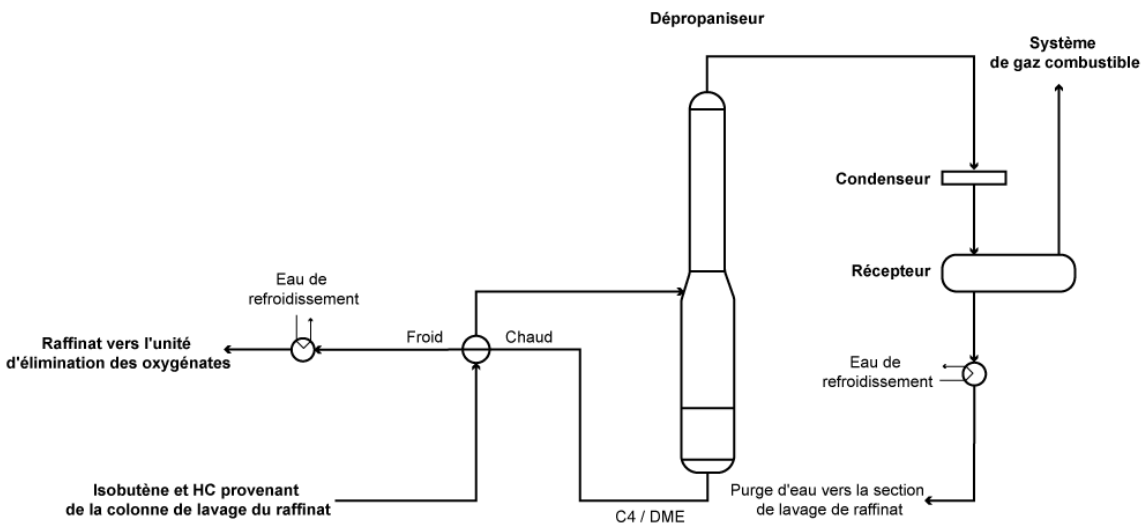


Figure V-7 : Diagramme de flux du processus de la section du dépropaniseur

V.3. Conditions de fonctionnement du processus

V.3.1. Température de réacteur

- **Réacteurs à lit fixe**

Le processus Ethermax pour la production de MTBE utilise généralement un ou deux réacteurs à lit fixe. La majorité de la conversion de l'isobutène a lieu dans ce premier réacteur, avec des températures d'entrée du réacteur d'environ 40°C. Un excès de chaleur de 20 à 30°C est généralement observé au niveau de conversion prévue dans le premier ou le seul réacteur à lit fixe. Le deuxième réacteur, s'il est présent, est généralement exploité à la même température d'entrée. Un excès de chaleur plus faible est attendu dans ce réacteur.

La conversion restante de l'isobutylène a lieu dans la section RWD de la colonne de butène. La température de fonctionnement est optimisée dans la plage de 60 à 80°C afin de maximiser la conversion.

La conversion totale dans l'ensemble de la section de réaction est optimisée lorsque la température du deuxième réacteur est maintenue à environ 40-45°C.

- **Colonne de butène**

La conversion de l'isobutène dans la section Katamax™ RWD est déterminée par la température de fonctionnement. La conversion totale dans l'ensemble de la section de réaction est optimisée lorsque la température de la section Katamax™ RWD est maintenue à environ 60-80°C.

UNITE DE SYNTHÈSE DE MTBE

Les développements les plus récents en matière de distillation réactive permettent des conversions d'isobutylène allant jusqu'à 99 % grâce à l'élimination efficace du produit MTBE immédiatement après sa formation, ce qui entraîne une réaction se rapprochant d'une conversion complète.[27]

V.3.2. Catalyseur

Le processus de production de MTBE a été rapporté pour une réaction en phase liquide impliquant des catalyseurs à résine échangeuse de cations macroporeuse tels que l'Amberlyst 15, le Dowex M32, etc.

La catalyse par échange d'ions a également été utilisée pour effectuer des séparations de processus, en particulier dans le cas de séparations difficiles, telles que la séparation de mélanges à ébullition proche. Ici, la différence de réactivité d'un des composants du mélange est exploitée pour effectuer la séparation.[27]

Le processus ETHERMAX utilise une résine échangeuse d'ions comme catalyseur, soit l'Amberlyst 15, soit l'Amberlyst 35. Le volume du catalyseur est défini sur une base mouillée à l'eau lors du chargement, avec une densité de 750 kg/m^3 . La teneur en eau peut varier de 52 à 63 % en poids. Le taux de désactivation du catalyseur augmente progressivement à des températures supérieures à 70°C en raison de la perte de sites acides et de la dégradation thermique de la résine accompagnée d'une désulfonation à grande échelle qui peut se produire à des températures supérieures à 120°C .

V.3.3. Ratio molaire de méthanol à isobutène

La réaction est essentiellement sélective à 100 % vers le MTBE à des rapports molaires supérieurs à 1,1, mais la sélectivité diminue rapidement en dessous de cette valeur. Il est important de noter que des opérations avec des rapports molaires significativement supérieurs à la conception peuvent entraîner des difficultés opérationnelles avec la colonne de butène.

Les valeurs de conception varient d'environ 1,04 à 1,1 pour le rapport molaire de méthanol à l'isobutène.

V.3.4. Rapport de recyclage sur l'alimentation

Le rapport de recyclage sur l'alimentation est défini pour obtenir une concentration contrôlée d'isobutène à l'entrée du premier réacteur. Cette concentration est généralement spécifiée à 15,5 % en poids d'isobutène. Pendant les opérations normales, le rapport de recyclage sur l'alimentation est ajusté pour maintenir ce niveau. Une opération à des niveaux de concentration

UNITE DE SYNTHESE DE MTBE

d'isobutène supérieurs à la spécification peut entrainer des excès d'exothermes dans les réacteurs et une augmentation de la formation de produits lourds.

	Réacteurs à lit fixe	Colonne de butène
Température d'entrée (°C)	40-50	60-80
Pression de sortie (kg/cm ² g)	10-15	
WHSV (hr-1)	1.5-2.5	
Ratio MeOH/IC ₄	1.05	

Tableau V-1 : Conditions de fonctionnement normales pour une unité typique de MTBE

PARTIE CALCUL

VI. Partie calcul

VI.1. Premier réacteur

Dans le chapitre de calcul de notre mémoire de master, qui se concentre sur l'analyse technico-économique d'un projet MTBE avec une capacité de production de 200 000 tonnes par an.

VI.1.1. Bilan matière

Un des aspects clés que nous allons explorer est le bilan matière du premier réacteur. Ce réacteur, qui intègre un processus de recyclage, revêt une importance considérable dans le processus de production. Comprendre en détail sa performance est essentiel pour maximiser l'efficacité et la productivité globale de l'ensemble du projet.

Dans notre analyse, nous calculerons différentes quantités liées au réacteur. Cela inclut la détermination de :

- Quantité de matière entrant dans le réacteur.
- Quantité de matière sortant de la sortie du réacteur.
- Quantité de matière recyclée.
- Quantité de matière sortant du système, qui sera dirigée vers le deuxième réacteur.

Le fonctionnement normal du système du réacteur se déroule de manière continue, avec l'introduction de matières premières et de réactifs dans le premier réacteur selon les quantités de conception spécifiées. Le tableau ci-dessous présente les détails du fonctionnement de ce système.

Paramètre	Valeur
Température d'entrée °C	40
Température de sortie °C	70
Pression bar	14.8
Sélectivité du MTBE %	99
Conversion de l'iC4 %	92.3
Taux de recyclage	1.98
Proportion d'iC4 pour la formation de TBA	0.002
Proportion d'iC4 pour la formation de IO	0.001

PARTIE CALCUL

Nous mettons à votre disposition les quantités de matières destinées au système du réacteur, telles qu'illustrées dans le tableau ci-dessous.

Compositions	Entrée	
	Kg/h	Kmol/h
H ₂ O	14	0.76
H ₂	1	0.5
Méthane	101	6.3
Ethylène	1	0.04
Ethane	79	2.63
Propylène	230	5.47
Propane	1049	23.79
1,3-butadiène	16	0.3
Isobutylène	15954	284.35
1-butene	92	1.64
Cis-2-butene	102	1.82
Trans-2-butene	148	2.64
Isobutane	19259	331.35
n-butane	525	8.96
Methanol	9604	299.75
2-methyl-2-propanol	0	0
MTBE	0	0
2,4,4-triméthyl-1-pentene	0	0
Benzène	2.9	0.04
Toluène	128	1.23
Totale	47305.9	971.57

PARTIE CALCUL

Ratio molaire de Méthanol/Isobutylène :

$$k_{molaire} = \frac{G_j}{G_i}$$

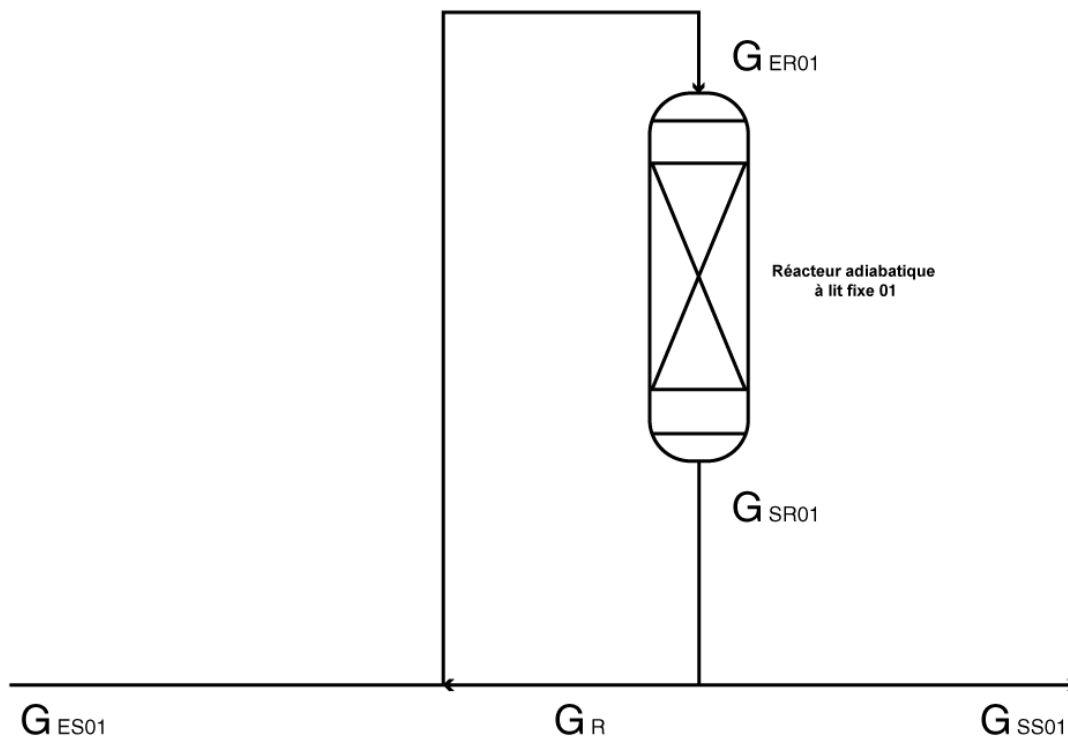
$$k_{molaire} = \frac{G_{MeOH}}{G_{Isobutylene}}$$

$$k_{molaire} = \frac{284.35}{299.75}$$

$$k_{molaire} = 1.055$$

Relation entre taux de conversion, quantité de matière recyclé, et sortie de système :

$$R_i = \frac{G_{recyclé}}{G_{sortie\ de\ systeme}}$$



PARTIE CALCUL

VI.1.1.1. Quantité de matière entrée le réacteur 01 :

$$G_{ER01} = G_{ES01} + G_R$$

$$G_{ER01} = G_{ES01} + R \times G_{SS01}$$

$$G_{ER01} = G_{ES01} + R \times G_{ES01}(\phi - X)$$

$$G_{ER01} = G_{ES01} [1 + R(\phi - X)]$$

Sachant que les autres composants n'interfèrent pas dans la réaction et qu'il n'y a pas de produits dans le flux entrant dans le système, donc : $X_y = 0$ et $G_{z ES01} = 0 \text{ kmol/h}$.

Pour le réactif limitant $\phi = 1$	$G_{i ER01} = G_{i ES01} [1 + R(1 - X_{IB})]$
Pour le réactif en excès $\phi = k$	$G_{j ER01} = k \times G_{i ES01} [1 + R(k - X_{IB})]$
Pour les composés non réagis $X = 0$, $\phi = 1$	$G_{y ER01} = G_{y ES01} (1 + R)$
Pour les composés produits	$G_{z ER01} = R \times G_{z SS01}$

Application numérique de réactif limitant : Iso-butylène

$$G_{Isobutylene ER01} = 284.35 [1 + 1.98(1 - 0.923)]$$

$$G_{Isobutylene ER01} = 327.70 \text{ kmol/h}$$

Application numérique de réactif en excès : Méthanol

$$G_{Méthanol ER01} = 1.054 \times 284.35 + [1.98 \times 284.35 (1.054 - 0.923)]$$

$$G_{Méthanol ER01} = 378.39 \text{ kmol/h}$$

Application numérique d'un composant non réagi : Propane

$$G_{Propane ER01} = 23.79 \times (1 + 1.98)$$

$$G_{Propane ER01} = 70.89 \text{ kmol/h}$$

Application numérique d'un composant produit : MTBE

$$G_{MTBE ER01} = 1.98 \times 259.83$$

$$G_{MTBE ER01} = 514.46 \text{ kmol/h}$$

Nous pourrions déterminer la quantité sortant du système du réacteur 01 dans la dernière étape du calcul du bilan matière, ce qui nous a permis de déterminer cette valeur.

PARTIE CALCUL

VI.1.1.2. Quantité de matière sortie le réacteur 01 :

$$G_{i\ SR01} = G_{i\ SS01} + G_{i\ R}$$

$$G_{i\ SR01} = G_{i\ SS01} + R \times G_{i\ SS01}$$

$$G_{i\ SR01} = G_{i\ SS01} \times (1 + R)$$

$$G_{i\ SR01} = G_{i\ ES01} \times (\phi - X) \times (1 + R)$$

Sachant que, Les autres composants n'interfèrent pas dans la réaction, et donc la conversion pour ces composants sera : $X_y = 0$

Pour le réactif limitant $\phi = 1$	$G_{i\ SR01} = G_{i\ ES01} (1 - X_{IB})(1 + R)$
Pour le réactif en excès $\phi = k$	$G_{j\ SR01} = G_{i\ ES01} (k - X_{IB})(1 + R)$
Pour les composés non réagis $X_i = 0, \phi = 1$	$G_{y\ SR01} = G_{y\ ES01} (1 + R)$
Pour les composés produits	$G_{z\ SR01} = (G_{i\ ER01} - G_{i\ SR01}) S_z (1 + R)$

Application numérique de réactif limitant : Iso-butylène

$$G_{\text{Isobutylene}\ SR01} = 284.35 \times (1 - 0.923) \times (1 + 1.98)$$

$$G_{\text{Isobutylene}\ SR01} = \mathbf{65.24\ kmol/h}$$

Application numérique de réactif en excès : Méthanol

$$G_{\text{Méthanol}\ SR01} = 284.35 \times (1.054 - 0.923) \times (1 + 1.98)$$

$$G_{\text{Méthanol}\ SR01} = \mathbf{111\ kmol/h}$$

Application numérique d'un composant non réagi : Butane

$$G_{\text{Butane}\ SR01} = 8.96 \times (1 + 1.98)$$

$$G_{\text{Butane}\ SR01} = \mathbf{26.7\ kmol/h}$$

Application numérique d'un composant produit : MTBE

$$G_{\text{MTBE}\ SR01} = (327.7 - 65.24) \times 0.99 \times (1 + 1.98)$$

$$G_{\text{MTBE}\ SR01} = \mathbf{774.29\ kmol/h}$$

PARTIE CALCUL

VI.1.1.3. Quantité de matière sortie le système de réacteur 01 :

$$G_{i\ SR01} = G_{i\ SS01} + G_{i\ R}$$

$$G_{i\ SR01} = G_{i\ SS01} + R \times G_{i\ SS01}$$

$$G_{i\ SR01} = G_{i\ SS01} \times (1 + R)$$

$$G_{i\ SS01} = \frac{G_{i\ SR01}}{(1 + R)}$$

Application numérique d'un composant : MTBE

$$G_{MTBE\ SS01} = \frac{774.29}{(1 + 1.98)}$$

$$G_{MTBE\ SS01} = 259.83\ kmol/h$$

VI.1.1.4. Quantité de matière recyclé :

$$G_{i\ SR01} = G_{i\ SS01} + G_{i\ R}$$

$$G_{i\ R} = G_{i\ SR01} - G_{i\ SS01}$$

Application numérique d'un composant : Méthanol

$$G_{i\ SR01} = 111 - 37.25$$

$$G_{i\ SR01} = 74.31\ kmol/h$$

PARTIE CALCUL

L'analyse du bilan matière a permis de déterminer les résultats suivants :

	Entrée de R01			Recyclée		
	kmol/h	kg/h	t/ans	kmol/h	kg/h	t/ans
H₂O	2.22	40.79	320	0.253	4.55	36.40
H ₂	1.48	3.00	24	0.990	2.00	15.96672
Méthane	18.77	301.13	2409.080	12.474	200.08	1600.664
Ethylène	0.119	3.34	26.72	0.079	2.22	17.77248
Ethane	7.827	235.67	1883.04	5.207	156.59	1252.692
Propylène	16.30	685.93	5487.36	10.831	455.75	3646.013
Propane	70.894	3126.43	25011.44	47.104	2077.30	16618.36
1,3-butadiène	0.893	48.36	386.32	0.594	32.13	257.0357
Isobutylène	327.702	18387.36	147098.8	43.352	2432.48	19459.85
1-butene	4.887	274.22	2193.766	3.247	182.20	1457.603
Cis-2-butene	5.423	304.32	2434.546	3.604	202.20	1617.584
Trans-2-butene	7.849	440.41	3523.28	5.227	292.62	2346.386
Isobutane	987.423	57389.02	459112.2	656.073	38130.96	305047.7
n-butane	26.701	1551.85	12414.8	17.741	1031.10	8248.762
Methanol	378.394	12123.75	96990	74.31	2381.13	18904.81
2-methyl-2-propanol	1.039	77.03	616.24	1.039	77.03	616.2764
MTBE	514.464	45350.04	362800.2	514.464	45350.04	362800.3
2,4,4-triméthyl-1-pentene	0.52	58.32	466.56	0.520	58.32	466.5724
Benzène	0.119	9.31	74.48	0.079	6.19	49.4905
Toluène	3.663	337.73	2700.56	2.435	224.40	1795.182
Total	2376.703	140746.703	1125973	1399.6	93298	746255.4

PARTIE CALCUL

Compositions	Sortie de R01			Sortie de system R01		
	kmol/h	kg/h	t/ans	kmol/h	kg/h	t/ans
H₂O	0.38	6.84	54.79	0.128	2.30	18.32
H ₂	1.49	3	24.031	0.49	1.00	8.064
Méthane	18.774	301.13	2409.08	6.29	101.05	808.41
Ethylène	0.119	3.34	26.748	0.04	1.12	8.97
Ethane	7.837	235.67	1885.36	2.63	78.89	632.67
Propylène	16.301	685.93	5487.43	5.47	230.17	1841.42
Propane	70.894	3126.43	25011.47	23.79	1049.13	8393.11
1,3-butadiène	0.894	48.36	386.85	0.3	16.22	129.6
Isobutylène	65.247	3661	29288	21.89	1228.52	9828.16
1-butene	4.887	274.22	2193.76	1.64	92.02	736.16
Cis-2-butene	5.424	304.32	2434.54	1.82	102.12	816.96
Trans-2-butene	7.867	440.41	3531.42	2.64	147.79	1182.32
Isobutane	987.423	57389.02	459112.19	331.35	19258.06	154064.5
n-butane	26.701	1551.85	12414.8	8.96	520.75	4166
Méthanol	111.005	3583.73	28669.84	37.51	1202	9616
2-methyl-2-propanol	1.564	115.94	927.52	0.525	38.9	311.25
MTBE	774.294	68254.09	546032.75	259.82	22904	183232
2,4,4-triméthyl-1-pentene	0.782	87.8	702.16	0.262	29.45	235.64
Benzène	0.119	9.31	74.48	0.04	3.12	24.99
Toluène	3.665	337.73	2700.56	1.23	113.33	906.65
Total	2106.48	140419.6	1123357	706.83	47119.01.28	376952.1

Dans nos calculs, nous avons pris en compte le fait que le réacteur fonctionne uniquement pendant 8000 heures par an.

PARTIE CALCUL

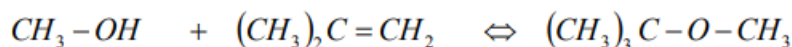
VI.1.2. Bilan thermique

Assurer un refroidissement optimal du réacteur est primordial pour garantir des opérations sûres et efficaces. Dans cette analyse de bilan thermique, nous cherchons à déterminer le débit nécessaire pour dissiper efficacement la chaleur générée à l'intérieur du réacteur.

Pour mener à bien notre analyse de bilan thermique, il est essentiel de prendre en compte les capacités thermiques spécifiques de chaque composant présent dans le flux, tant à la température d'entrée qu'à la température de sortie de réacteur

Composant	Cp à 40 °C	Cp à 70 °C
H ₂ O	33.69	33.89
H ₂	28.89	28.99
Méthane	36.40	37.86
Ethylène	45.05	48.13
Ethane	54.54	58.36
Propylène	66.22	70.94
Propane	76.54	82.67
1,3- Butadiène	82.78	89.28
Isobutylène	92.32	98.82
1-butene	89.04	95.90
Cis-2-butene	82.25	88.99
Trans-2-butene	90.89	97.09
Iso butane	100.83	109.01
n- butane	101.28	109.06
Méthanol	45.03	47.35
2-méthyle-2-propanol	117.48	125.66
MTBE	135.99	237.99
2,4,4-triméthyl-1-pentene	411.99	720.98
Benzène	86.08	94.97
Toluène	108.99	119.71

VI.1.2.1. Chaleur de réaction du MTBE



$$Q_r = G_{MTBE \text{ produit}} (\Delta H_f^{\circ} MTBE - (\Delta H_f^{\circ} IC_4 + \Delta H_f^{\circ} MeOH))$$

$$Q_r = 259.826 \times 10^3 (-313.6 - (-36.9 - 239))$$

$$Q_r = -9795440.2 \text{ kJ/h}$$

PARTIE CALCUL

VI.1.2.2. Quantité de chaleur à l'entrée

$$Q_{ES01} = \sum x_{ES01} C_{pES01} T$$

$$Q_{ES01} = 971.57 \times 79.62 \times 40$$

$$Q_{ES01} = 3094486.02 \text{ kj/h}$$

VI.1.2.3. Quantité de chaleur à la sortie

$$Q_{ES01} = \sum x_{SR01} C_{pSR01} T$$

$$Q_{ES01} = 2105.669 \times 150.91 \times 70$$

$$Q_{ES01} = 22244729.29 \text{ kj/h}$$

VI.1.2.4. Quantité de chaleur absorbé

$$Q_{abs} = Q_{SR01} - Q_{ES01} + Q_r$$

$$Q_{abs} = 9354803.073$$

VI.1.2.5. Débit nécessaire pour le refroidissement de réacteur

$$G_{refroidissement} = \frac{Q_{abs}}{\sum x_{recyclage} \times C_{p \text{ recyclage}} \times T}$$

$$G_{refroidissement} = 2151.87 \text{ kmol/h}$$

VI.2. Deuxième réacteur

VI.2.1. Bilan matière

Le deuxième réacteur reçoit l'effluent du système du premier réacteur comme alimentation. Contrairement au premier réacteur, il n'y a pas de flux de recyclage dans le deuxième réacteur, et la formation de sous-produits est minimale, ce qui se traduit par un rendement en sous-produits faible.

Le fonctionnement normal du système du réacteur se déroule de manière continue, avec l'introduction des matières premières et des réactifs dans le deuxième réacteur selon les quantités de conception spécifiées. Le tableau ci-dessous présente les détails de cette opération du système.

PARTIE CALCUL

Paramètre	Valeur
Température d'entrée °C	40
Température de sortie °C	55
Pression bar	14.8
Sélectivité du MTBE %	96
Conversion de l'iC4 %	51

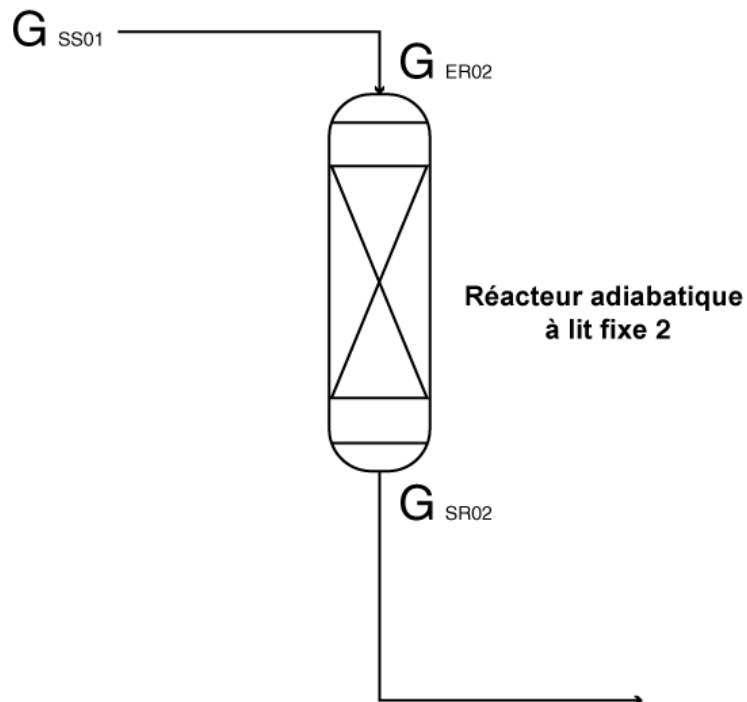
Ratio molaire de Méthanol/Isobutylene :

$$k_{molaire} = \frac{G_j}{G_i}$$

$$k_{molaire} = \frac{G_{MeOH}}{G_{Isobutylene}}$$

$$k_{molaire} = \frac{37.895}{21.895}$$

$$k_{molaire} = 1.7$$



PARTIE CALCUL

VI.2.1.1. Quantité de matière sortie le réacteur 02 :

$$G_{SR02} = G_{SS01} \times (\phi - X)$$

Sachant que, Les autres composants n'interfèrent pas dans la réaction, et donc la conversion pour ces composants sera : $X_i = 0$

Pour le réactif limitant $\phi = 1$	$G_{i\ SR02} = G_{i\ SS01} (1 - X_{IB})$
Pour le réactif en excès $\phi = k$	$G_{j\ SR02} = G_{i\ SS01} (k - X_{IB})$
Pour les composés non réagis $X_i = 0$, $\phi = 1$	$G_{y\ SR02} = G_{y\ SS01}$
Pour les composés produits	$G_{z\ SR02} = (G_{i\ SS01} - G_{i\ SR02}) S_z + G_{z\ SS01}$

Application numérique de réactif limitant : Iso-butylène

$$G_{Isobutylene\ SR02} = 21.895 \times (1 - 0.51)$$

$$G_{Isobutylene\ SR01} = 10.728\ kmol/h$$

Application numérique de réactif en excès : Méthanol

$$G_{Méthanol\ SR02} = 21.895 \times (1.7 - 0.51)$$

$$G_{Méthanol\ SR02} = 26.055\ kmol/h$$

Application numérique d'un composant non réagi : Ethane

$$G_{Butane\ SR02} = G_{Butane\ SS01}$$

$$G_{Butane\ SR02} = 2.63\ kmol/h$$

Application numérique d'un composant produit : MTBE

$$G_{MTBE\ SR01} = (21.895 - 10.728) \times 0.96$$

$$G_{MTBE\ SR01} = 10.719\ kmol/h$$

PARTIE CALCUL

L'analyse du bilan matière a permis de déterminer les résultats suivants :

	Entrée de R02			Sortie de R02		
	kmol/h	kg/h	t/ans	kmol/h	kg/h	t/ans
H₂O	0.128	2.30	18.32	0.128	2.298	18.38
H ₂	0.5	1.00	8.064	0.500	1.008	8.064
Méthane	6.3	101.05	808.41	6.300	101.052	808.416
Ethylène	0.04	1.12	8.97	0.040	1.122	8.976
Ethane	2.63	79.08	632.67	2.630	79.084	632.673
Propylène	5.47	230.17	1841.42	5.470	230.178	1841.421
Propane	23.79	1049.13	8393.11	23.790	1049.139	8393.112
1,3-butadiène	0.3	16.22	129.81	0.300	16.227	129.816
Isobutylène	21.89	1228.52	9828.16	10.729	601.978	4815.821
1-butene	1.64	92.02	736.16	1.640	92.020	736.163
Cis-2-butene	1.82	102.12	816.96	1.820	102.120	816.962
Trans-2-butene	2.64	148.13	1185.04	2.640	148.130	1185.043
Isobutane	331.35	19258.06	154064.5	331.350	19258.062	154064.496
n-butane	8.96	520.75	4166.04	8.960	520.755	4166.042
Methanol	37.51	1202	9616	26.055	844.82	6678.415
2-methyl-2-propanol	0.525	38.9	311.25	0.525	38.906	39.727
MTBE	269.82	22904	183232	270.44	23849	190713.30
2,4,4-triméthyl-1-pentene	0.262	29.45	235.6	0.262	29.455	235.643
Benzène	0.04	3.12	24.99	0.040	3.124	24.995
Toluène	1.23	113.33	906.65	1.230	113.332	906.658
Total	706.83	47119.01	376952.1	711.97	47762.28	382098.2

Dans nos calculs, nous avons pris en compte le fait que le réacteur fonctionne uniquement pendant 8000 heures par an.

PARTIE CALCUL

VI.3. Colonne de butène RWD

Ensuite, nous procédons au calcul de la quantité des produits de l'unité de Réaction avec Distillation (RWD) en exploitant les caractéristiques spécifiques de cette unité, à savoir une conversion de 0,72 et une sélectivité de 0,887. Cette évaluation s'effectue en suivant une méthodologie similaire à celle appliquée pour le deuxième réacteur. Il convient de noter que l'effluent du deuxième réacteur constitue l'alimentation directe de l'unité RWD avec un ratio méthanol sur isobutylène de 2,42.

$$G_{Isobutylene\ SRD} = 3.0016\ kmol/h$$

$$G_{Méthanol\ SRD} = 18.23\ kmol/h$$

$$G_{MTBE\ SRD} = 277.28\ kmol/h$$

Les résultats de la production de MTBE pour les deux réacteurs et l'unité RWD sont résumés dans le tableau ci-dessous.

	Système de réacteur 01	Réacteur 02	RWD
Production	183 232.5 ton/an	7 480.803 ton/an	4 824.547 ton/an
Sortie	183 232.5 ton/an	190 713.303 ton/an	195 537.85 ton/an

PARTIE CALCUL

VI.4. Étude économique :

La présente étude se penche sur l'évaluation économique d'une installation proposée de production de MTBE (éther tert-butyl-méthylque), qui englobe diverses unités interconnectées telles que l'isomérisation, la déshydrogénation, l'unité ORU, l'unité CSP, ainsi que l'infrastructure nécessaire comprenant de nouveaux pipelines et des réservoirs de stockage. Malgré l'absence de données stables en raison de la nature préliminaire du projet, une estimation globale de la rentabilité de l'installation sera effectuée, en tenant compte à la fois des dépenses en capital (CAPEX) et des dépenses d'exploitation (OPEX) associées à l'unité de MTBE et à ses installations auxiliaires.

VI.4.1. Capex

Selon les estimations de Sonatrach, les dépenses en capital (CAPEX) du projet sont estimées à **534 millions de dollars**. Cette évaluation approfondie tient compte de divers facteurs, tels que l'acquisition d'équipements, les coûts de construction, d'installation et de mise en service, ainsi que les dépenses liées à l'infrastructure nécessaire, comprenant de nouveaux pipelines et des réservoirs de stockage.

$$CAPEX = 534 \text{ M\$}$$

VI.4.2. Opex

Afin de mener à bien notre évaluation, nous devons également estimer les dépenses d'exploitation (OPEX). Dans le cadre de cette estimation, nous prendrons en compte le ratio habituel de 10% des dépenses en capital. Cela inclut les coûts associés aux matières premières, aux services publics, à la maintenance, à la main-d'œuvre et aux autres frais généraux nécessaires à l'exploitation de l'unité MTBE et de ses installations auxiliaires.

$$OPEX = 0.1 \times CAPEX = 53.4 \text{ M\$}$$

VI.4.3. Flux de trésorerie

Au cours d'un projet, les liquidités s'écoulent initialement hors de l'entreprise pour couvrir les coûts d'ingénierie, d'achat d'équipement et de construction de l'usine. Une fois que l'usine est construite et commence à fonctionner, les revenus issus de la vente des produits commencent à affluer dans l'entreprise. Le flux de trésorerie net à tout moment correspond à la différence entre les revenus et les dépenses.[28]

Il convient de noter que, pour les besoins de notre évaluation, le MTBE ne sera pas directement destiné à la vente, mais nous le considérerons comme un produit à des fins d'évaluation.

PARTIE CALCUL

La fluctuation légère du prix du MTBE au cours de l'année récente, en 2023, l'établissant à environ 1000 \$ par tonne,[31] est un élément essentiel pour évaluer la rentabilité du projet, car elle impacte directement les revenus potentiels générés par la vente du MTBE.

Pays	Prix	Unité	Date
MTBE Amsterdam	976.99	\$ / ton	31 May 2023
MTBE Singapore	906.99	\$ / ton	31 May 2023

Tableau VI-1 : Prix du MTBE dans différentes régions en 2023.

$$\text{Flux de trésorerie} = \text{Production de MTBE} \times \text{Prix de MTBE}$$

$$\text{Flux de trésorerie} = 200\,000 \text{ ton/an} \times 1000\$$$

$$\text{Flux de trésorerie} = 200 \text{ M\$/an}$$

Pour le flux de trésorerie nette :

$$\text{Flux de trésorerie nette} = \text{Flux de trésorerie} - \text{OPEX}$$

$$\text{Flux de trésorerie nette} = 200 \text{ M\$} - 53.4 \text{ M\$}$$

$$\text{Flux de trésorerie nette} = 146.6 \text{ M\$}$$

VI.4.4. Valeur actualisée nette

De plus, il est important de noter que lors de l'analyse approfondie de ce projet sur une période de 5 ans, le taux d'actualisation sera fixé à 5%.[32] Ce taux représente de manière précise la diminution progressive de la valeur des actifs tout au long de la durée de vie économique du projet.

$$VAN = \frac{\text{Flux de trésorerie nette}}{(1 + \text{taux d'actualisation})^n}$$

Année	Flux trésorerie nette	VAN
1	146.6 M\$	139.62 M\$
2	146.6 M\$	132.97 M\$
3	146.6 M\$	126.65 M\$
4	146.6 M\$	120.63 M\$
5	146.6 M\$	114.90 M\$
Total	733 M\$	634.77 M\$

PARTIE CALCUL

VI.4.5. Temp de récupération

Une méthode simple pour estimer le temps de récupération consiste à diviser le CAPEX par le flux de trésorerie annuel moyen :

$$TR = \frac{CPAEX}{\sum_{i=0}^{10} VAN_n / n}$$

$$TR = \frac{534 \text{ M\$}}{634.77 / 5}$$

$$TR = 4.19 \text{ ans}$$

Cette méthode d'estimation du temps de récupération suppose que l'ensemble de l'investissement est effectué l'année 0 et que les revenus commencent immédiatement. Cependant, cela n'est pas réaliste, car les investissements sont généralement répartis sur 1 à 3 ans et les revenus peuvent ne pas atteindre 100% de la base de conception avant la deuxième année d'exploitation.[28]

VI.4.6. Indice de rentabilité

Dans notre évaluation, après avoir déterminé les valeurs actuelles des entrées et sorties de trésorerie, nous avons calculé l'indice de rentabilité pour le projet.

$$IR = \frac{\sum_{i=0}^{10} VAN_n}{CAPEX}$$

$$IR = \frac{634.77 \text{ M\$}}{534 \text{ M\$}}$$

$$IR = 1.18$$

Les résultats indiquent un indice de rentabilité supérieur à 1, ce qui signifie que le projet devrait générer une valeur supérieure à l'investissement initial. Cela suggère une opportunité d'investissement favorable avec des rendements potentiels dépassant les coûts d'investissement.

PARTIE TECHNOLOGIQUE

VII. Partie technologique

VII.1. Introduction

Dans le cadre de la production de méthyle tert-butyle éther (**MTBE**), plusieurs processus interdépendants sont impliqués, incluant l'évaluation des matières premières utilisées ainsi que la gestion de l'énergie requise. Afin de garantir la précision et la fiabilité de ces calculs, il est crucial de concevoir un modèle de programmation fiable qui puisse efficacement déterminer les différents paramètres associés à la production de MTBE. Ce chapitre se focalise sur la présentation et l'explication du modèle de programmation développé spécifiquement dans ce but.

VII.2. Aperçu de la programmation

La programmation est le processus d'écriture d'instructions (code) qui indiquent à un ordinateur comment effectuer des tâches spécifiques ou résoudre des problèmes. Elle consiste à diviser des problèmes complexes en étapes plus petites et gérables, puis à traduire ces étapes dans un langage de programmation que l'ordinateur peut comprendre et exécuter.

Les langages de programmation tels que **Java**, **Python**, **C++** et **Kotlin** fournissent un ensemble de règles et de syntaxe pour écrire du code. Les programmeurs utilisent ces langages pour exprimer leurs idées et leurs algorithmes d'une manière que les ordinateurs peuvent interpréter et exécuter.

La programmation permet d'automatiser des tâches, de créer des applications, d'analyser des données et de construire des systèmes complexes. Elle nécessite une réflexion logique, des compétences en résolution de problèmes et une attention aux détails.

VII.3. Kotlin

Kotlin, un langage de programmation moderne, a reçu la reconnaissance et le soutien de Google, qui l'a officiellement approuvé en tant que langage de premier choix pour le développement. Grâce à sa syntaxe claire et concise, Kotlin facilite l'écriture du code, améliorant sa lisibilité et réduisant la quantité de code nécessaire. Cette efficacité permet aux développeurs de créer des logiciels plus rapidement et avec moins d'erreurs, faisant de Kotlin un choix populaire dans la communauté de programmation.

Kotlin offre une base solide pour mettre en œuvre des calculs scientifiques. Il propose un support pour les opérations mathématiques, la manipulation de données et les structures de contrôle nécessaires aux calculs scientifiques. La syntaxe expressive de Kotlin et ses fonctionnalités de

programmation orientée objet en font un langage adapté au développement d'algorithmes et de modèles scientifiques.



VII.4. Module de Calcul du Bilan Matière et Thermique

Notre programme propose une approche simplifiée pour calculer le bilan matière et le bilan thermique en fonction des données d'entrée fournies, qui comprennent le débit d'isobutylène, la conversion, la sélectivité et le rapport méthanol/isobutylène. En utilisant ce programme, nous pouvons éliminer l'effort manuel et les erreurs potentielles liées aux calculs complexes. Les calculs automatisés du programme garantissent précision et fiabilité, fournissant des résultats précis pour l'analyse et la prise de décision. De plus, le programme offre une flexibilité en s'adaptant à différentes conditions de processus et permettant des ajustements rapides des paramètres d'entrée. Cette polyvalence permet des analyses de sensibilité et des études d'optimisation.

L'application du programme implique un processus simple :

1. **Données d'entrée** : Fournissez les informations requises, notamment le débit d'isobutylène, la conversion, la sélectivité et le rapport méthanol/isobutylène.

```
//Input necessary DATA

println(" Entrée le débit d'isobutylene d'alimentation en kmol/h ")
var isobutene_es01 = readLine()!!.toDouble()

println(" Entrée le ratio molaire méthanol/isobutylene")
var molar_ratio_methanol_isobutene = readLine()!!.toDouble()

println(" Entrée le taux de recyclage de 1er réacteur ")
var recyle_ratio = readLine()!!.toDouble()

println(" Entrée le vitesse spatiale en h^-1 ")
var whsv = readLine()!!.toDouble()

println(" Entrée la selectivité de 1er réacteur ")
var mtbe_selectivity_r01 = readLine()!!.toDouble()

println(" Entrée la conversion de 1er réacteur ")
var isobutene_conversion_r01 = readLine()!!.toDouble()

println(" Entrée la selectivité de 2eme réacteur ")
var mtbe_selectivity_r02 = readLine()!!.toDouble()

println(" Entrée la conversion de 2eme réacteur ")
var isobutene_conversion_r02 = readLine()!!.toDouble()
```

PARTIE TECHNOLOGIQUE

2. **Bilan Matière** : Le programme appliquera les données d'entrée pour effectuer un calcul de bilan matière. Il tiendra compte de la stœchiométrie de la réaction et de toute autre information pertinente pour déterminer les débits des réactifs, des produits et des sous-produits.
3. **Bilan Thermique** : Le programme incorporera les résultats du bilan matière pour calculer le bilan thermique..

//Determine molar flows SR01

```
var isobutene_sr01 = isobutene_es01 * (1 - isobutene_conversion_r01) * (1 + recyle_ratio)
var methanol_sr01 =
  isobutene_es01 * (molar_ratio_methanol_isobutene - isobutene_conversion_r01) * (1 + recyle_ratio)

var water_sr01 = ((isobutene_er01 - isobutene_sr01) * tba_selectivity_r01) * (18.015 / 74.12) * (1 + recyle_ratio)

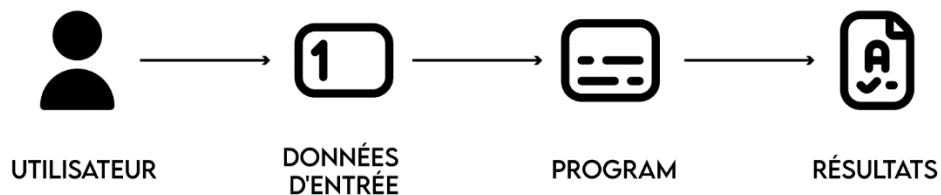
var hydrogen_sr01 = hydrogen_es01 * (1 + recyle_ratio)
var methane_sr01 = methane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var ethylene_sr01 = ethylene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var ethane_sr01 = ethane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var propylene_sr01 = propylene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var propane_sr01 = propane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var butadiene_sr01 = butadiene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var butene_sr01 = butene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var cis2butene_sr01 = cis2butene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var trans2butene_sr01 = trans2butene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var isobutane_sr01 = isobutane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var nbutane_sr01 = nbutane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var benzen_sr01 = benzen_es01 * (1 + recyle_ratio)
var toluene_sr01 = toluene_es01 * (1 + recyle_ratio)

var mtbe_sr01 = (isobutene_er01 - isobutene_sr01) * mtbe_selectivity_r01 * (1 + recyle_ratio)
var tba_sr01 = (isobutene_er01 - isobutene_sr01) * tba_selectivity_r01 * (1 + recyle_ratio)
var io_sr01 = (isobutene_er01 - isobutene_sr01) * io_slectivity_r01 * (1 + recyle_ratio)
```

4. **Résultat** : Le programme fournira des résultats complets, comprenant les débits des réactifs, des produits et des sous-produits, ainsi que les valeurs de transfert de chaleur et de génération/absorption de chaleur.

```
println("Isobutylene: ${isobutene_er01 * m_isobutene} kg/h")
println("-----")
println("1-butene: ${butene_er01 * m_butene} kg/h")
println("-----")
println("cis-2-butene: ${cis2butene_er01 * m_cis2butene} kg/h")
println("-----")
println("trans-2-butene: ${trans2butene_er01 * m_trans2butene} kg/h")
println("-----")
println("isobutane: ${isobutane_er01 * m_isobutane} kg/h")
println("-----")
println("n-butane: ${nbutane_er01 * m_nbutane} kg/h")
println("-----")
println("méthanol : ${methanol_er01 * m_methanol} kg/h ")
println("-----")
println("2-methyl-2-propanol: ${tba_er01 * m_tba} kg/h")
println("-----")
println("MTBE : ${mtbe_er01 * m_mtbe} kg/h")
println("-----")
println("2,4,4-triméthyl-1-pentene : ${io_er01 * m_io} kg/h ")
println("-----")
println("benzene : ${benzen_er01 * m_benzen} kg/h ")
println("-----")
println("tolluène : ${toluene_er01 * m_toluene} kg/h")
```

PARTIE TECHNOLOGIQUE



Ces résultats peuvent être utilisés pour évaluer l'efficacité du processus, déterminer les besoins de refroidissement du réacteur et prendre des décisions éclairées concernant l'optimisation du processus.

```
Entrée le débit d'isobutylene d'alimentation en kmol/h
284.35
Entrée le ratio molaire méthanol/isobutylene
1.055
Entrée le taux de recyclage de 1er réacteur
1.98
Entrée le vitesse spatiale en h^-1
5.45
Entrée la selectivité de 1er réacteur
0.99
Entrée la conversion de 1er réacteur
0.923
Entrée la selectivité de 2eme réacteur
0.96
Entrée la conversion de 2eme réacteur
0.51
BILAN MATIERE: ENTREE DE PREMIER REACTEUR KG/H
```


PARTIE TECHNOLOGIQUE

BILAN MATIERE: ENTREE DE PREMIER REACTEUR KG/H

H2O : 40.79116081379807 kg/h

H2 : 3.002843208283253 kg/h

Méthane : 301.1506364812526 kg/h

éthylène: 3.3413273406461625 kg/h

ethane: 235.38532233911818 kg/h

propylene: 685.9240370247172 kg/h

Propane : 3126.4342335903643 kg/h

1,3-butadiène: 48.297097650699214 kg/h

Isobutylene: 18387.35927611 kg/h

1-butene: 274.2207849759437 kg/h

cis-2-butene: 304.31819916438087 kg/h

trans-2-butene: 440.41758975373045 kg/h

isobutane: 57389.02485231678 kg/h

n-butane: 1551.8505300377215 kg/h

méthanol : 12123.7578697752 kg/h

2-methyl-2-propanol: 77.03454649176001 kg/h

MTBE : 45350.03589123151 kg/h

2,4,4-triméthyl-1-pentene : 58.32155391777001 kg/h

benzene : 9.310593524437397 kg/h

tolluène : 337.57361202885687 kg/h

TOTAL: 140747.55195777697 kg/h

PARTIE TECHNOLOGIQUE

BILAN MATIERE: SORTIE DE PREMIER REACTEUR KG/H

H2O : 6.849112750096358 kg/h

H2 : 3.002843208283253 kg/h

Méthane : 301.1506364812526 kg/h

éthylène: 3.3413273406461625 kg/h

ethane: 235.38532233911818 kg/h

propylene: 685.9240370247172 kg/h

Propane : 3126.4342335903643 kg/h

1,3-butadiène: 48.297097650699214 kg/h

Isobutylene: 3661.0064206099983 kg/h

1-butene: 274.2207849759437 kg/h

cis-2-butene: 304.31819916438087 kg/h

trans-2-butene: 440.41758975373045 kg/h

isobutane: 57389.02485231678 kg/h

n-butane: 1551.8505300377215 kg/h

méthanol : 3583.735388639997 kg/h

méthanol : 3583.735388639997 kg/h

2-methyl-2-propanol: 115.94088310376002 kg/h

MTBE : 68254.09442215652 kg/h

2,4,4-triméthyl-1-pentene : 87.77688417927001 kg/h

benzene : 9.310593524437397 kg/h

tolluène : 337.57361202885687 kg/h

TOTAL: 140419.65477087654 kg/h

PARTIE TECHNOLOGIQUE

BILAN MATIERE: SORTIE DE SYSTEME DE PREMIER REACTEUR

H2O : 2.2983599832538113 kg/h

H2 : 1.0076655061353197 kg/h

Méthane : 101.05726056417872 kg/h

éthylène: 1.1212507854517324 kg/h

ethane: 78.98836320104637 kg/h

propylene: 230.17585135057624 kg/h

Propane : 1049.1390045605249

1,3-butadiène: 16.207079748556783 kg/h

Isobutylène: 1228.5256444999995 kg/h

1-butene: 92.02039764293413 kg/h

cis-2-butene: 102.12020106187278 kg/h

trans-2-butene: 147.79113750125185 kg/h

isobutane: 19258.062030978785 kg/h

n-butane: 520.7552114220542 kg/h

méthanol : 1202.595767999999 kg/h

2-méthyl-2-propanol: 38.906336612000004 kg/h

MTBE : 22904.058530925005 kg/h

2,4,4-triméthyl-1-pentene : 29.455330261500002 kg/h

benzene : 3.124360243099798 kg/h

tolluène : 113.27973558015331 kg/h

TOTAL: 47120.68952042838 kg/h

PARTIE TECHNOLOGIQUE

VII.5. Conception du réacteur

En plus des aspects essentiels de la balance des matières et de l'énergie, notre programme complet élargit ses capacités pour englober la détermination des paramètres de conception des réacteurs dans le contexte des installations de MTBE. Cet outil polyvalent permet aux chercheurs et aux ingénieurs d'explorer les subtilités de la conception des réacteurs et d'optimiser les performances de plusieurs réacteurs simultanément. En intégrant les calculs de la balance des masses, de la balance de l'énergie et de la conception des réacteurs, notre programme adopte une approche holistique de l'étude et du calcul des installations de MTBE, favorisant une compréhension globale de ce processus complexe.

Suite au calcul de la balance des masses, le programme prendra la vitesse spatiale comme donnée d'entrée et détermine efficacement différents paramètres de conception, tels que :

- Le volume et la durée de vie du catalyseur
- Le volume et la hauteur du lit
- Le volume
- Le diamètre et la hauteur du réacteur.

L'approche de calcul adoptée par le programme est la suivante :

$$\text{Volume de catalyseur} = \frac{\text{Débit d'entrée de réacteur en kg/h}}{\text{Vitesse spatiale} \times \text{Densité en vrac}}$$

$$\text{Durée de vie de catalyseur} = \frac{\text{Débit des oléfines à l'entrée de réacteur en t/ans}}{\text{Volume de catalyseur m}^3 \times \text{Densité en vrac kg/m}^3}$$

$$\text{Volume du lit} = \frac{\text{Volume de catalyseur}}{1 - \text{La porosité du lit}} [33]$$

Nous avons appliqué notre programme au premier réacteur de projet MTBE, et il a fourni les résultats suivants :

CONCEPTION DE REACTEUR

Volume de catalyseur : 34.43365185511363 m³

Durée de vie de catalyseur : 5.69593469504106 ans

Volume du lit : 52.97484900786712 m³

PARTIE TECHNOLOGIQUE

Paramètre	Résulta
Volume de catalyseur	34.43 m ³
Durée de vie de catalyseur	5.69 ans
Volume du lit	52.97 m ³

VII.6. Validation de programme

Dans le but de validation, nous avons spécifiquement comparé les résultats de notre programme pour le premier réacteur avec les données de flux de la simulation du projet MTBE fournies par les parties prenantes. La comparaison s'est concentrée sur quatre points clés :

- L'entrée du réacteur
- La sortie du réacteur
- La sortie du système du réacteur
- Le flux recyclé vers l'entrée du système du réacteur

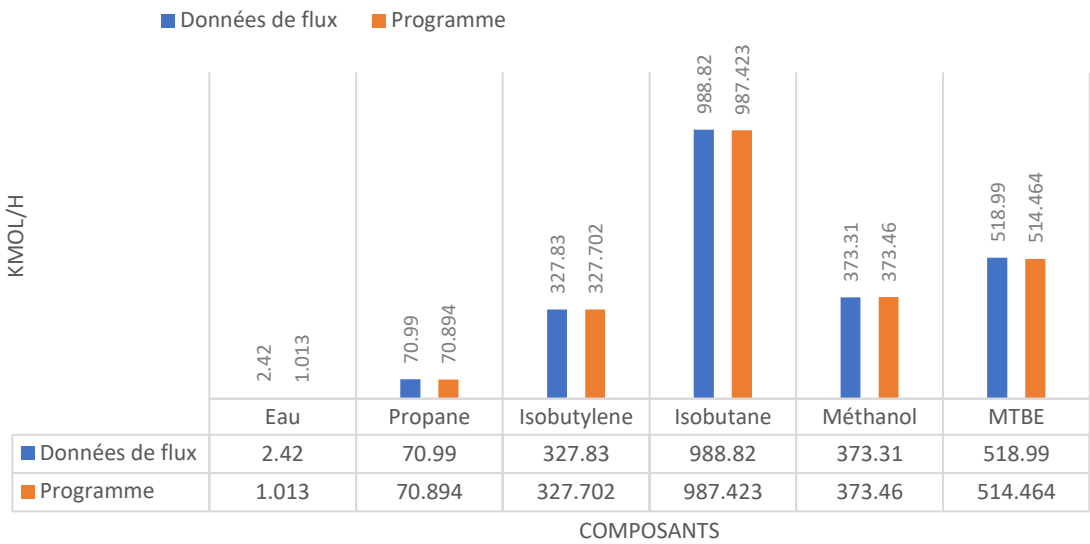
Nous avons choisi six composants comme base pour établir notre comparaison, à savoir :

- Les réactifs : Méthanol, Isobutylène
- Le produit principal : MTBE
- Deux inertes : Propane, Isobutane
- L'eau

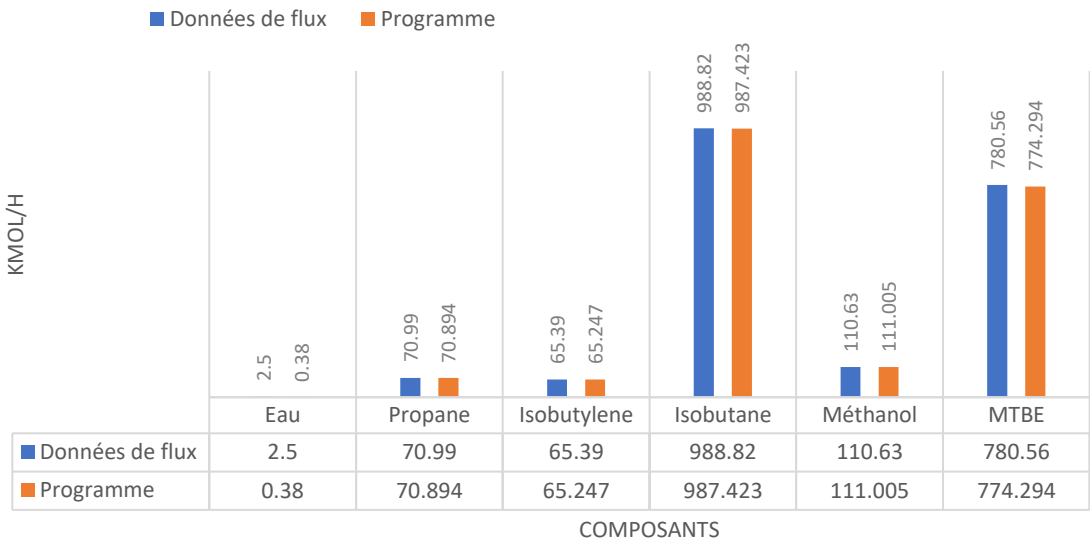
En analysant ces points spécifiques, nous avons pu évaluer l'exactitude et la cohérence des calculs de notre programme tout au long du processus. Cette comparaison minutieuse nous a permis de vérifier avec précision la prise en compte du bilan matière à ces étapes cruciales, offrant ainsi une validation complète des performances de notre programme.

PARTIE TECHNOLOGIQUE

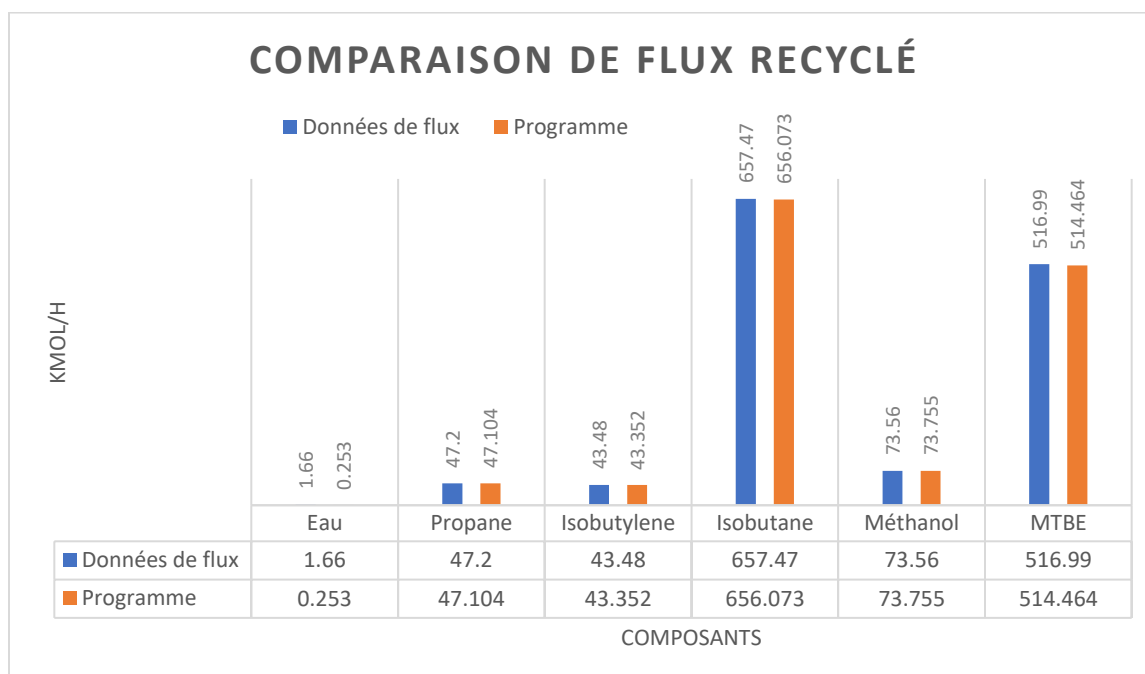
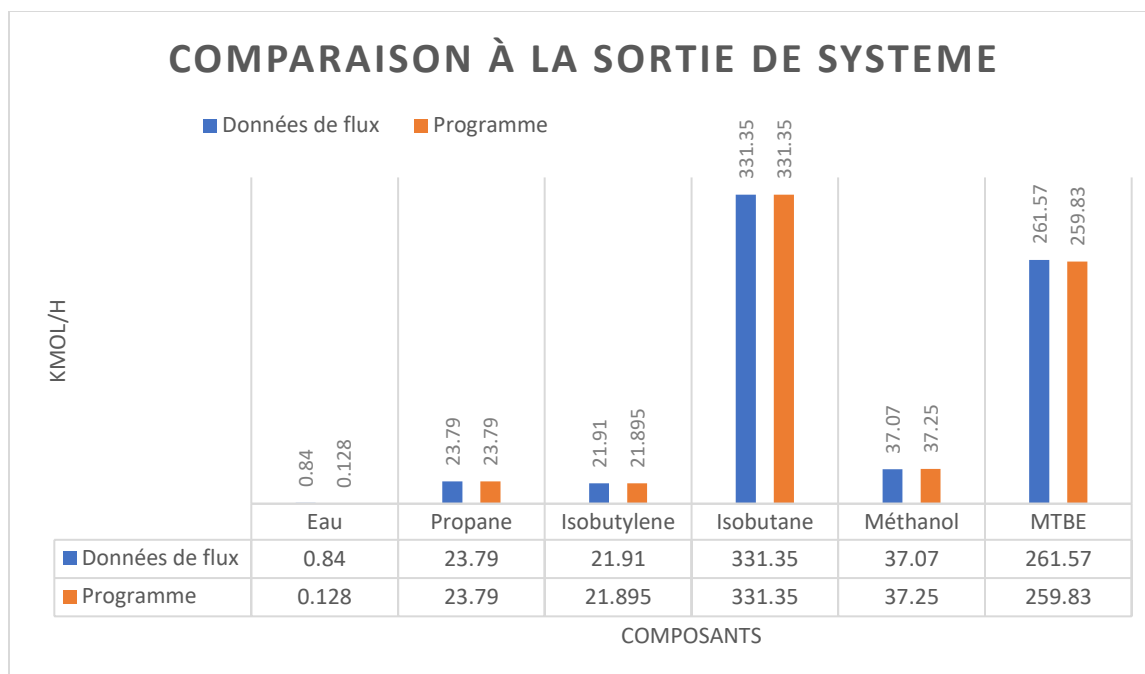
COMPARAISON À L'ENTRÉE DE RÉACTEUR



COMPARAISON À LA SORTIE DE RÉACTEUR



PARTIE TECHNOLOGIQUE



En comparant les deux ensembles de données, nous avons pu confirmer la fiabilité de notre programme et sa capacité à représenter avec précision les processus complexes se déroulant dans le réacteur. Ce processus de validation est crucial pour établir la crédibilité de notre programme et son potentiel d'application pratique dans les futurs projets de réacteurs MTBE.

Conclusion générale

En conclusion, le projet de production de MTBE en Algérie, basé sur la technologie ETHERMAX développée par UOP, représente une étape cruciale dans la modernisation de l'industrie pétrochimique du pays. Ce projet a pour objectif de répondre à la demande croissante en MTBE au niveau local, offrant ainsi des avantages techniques et économiques significatifs pour les raffineries locales.

L'évaluation approfondie des aspects techniques, économiques et liés à l'hygiène, à la sécurité et à l'environnement a été au cœur de ce travail. Cette analyse approfondie a permis de comprendre l'impact des différents paramètres du procédé sur le rendement du MTBE et d'identifier les meilleures conditions pour obtenir un rendement élevé de ce produit.

D'un point de vue économique, ce projet de production de MTBE représente un investissement stratégique pour l'Algérie. Il favorisera la diversification économique, la création de valeur ajoutée dans le secteur pétrochimique, En réduisant la dépendance aux importations de MTBE, ce projet contribuera à renforcer la sécurité énergétique du pays.

Le programme établi par nos soins a permis de faire une évaluation quantitative du procédé. Il représente une nette adéquation avec les datasheets du constructeur.

Bibliographie

- [1] J. H. Gary, G. E. Handwerk, et M. J. Kaiser, *Petroleum refining : technology and economics*.
- [2] R. D. Harbison et D. A. Newfang, « GASOLINE (PETROL, MOTOR SPIRITS, MOTOR FUEL, NATURAL GASOLINE, BENZIN, MOGAS) ».
- [3] Worldwide Fuel Charter Committee, *WORLD WIDE FUEL CHARTER*. 2019.
- [4] S. M. Sarathy, A. Farooq, et G. T. Kalghatgi, « Recent progress in gasoline surrogate fuels », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 65. Elsevier Ltd, p. 67-108, 1 mars 2018. doi: 10.1016/j.pecs.2017.09.004.
- [5] A. Demirbas, M. A. Balubaid, A. M. Basahel, W. Ahmad, et M. H. Sheikh, « Octane Rating of Gasoline and Octane Booster Additives », *Pet Sci Technol*, vol. 33, n° 11, p. 1190-1197, juin 2015, doi: 10.1080/10916466.2015.1050506.
- [6] Q. Para, O. Al, et G. De, « OBTENCION CATALITICA DE MTBE ».
- [7] Robert A. Meyers, *HANDBOOK OF PETROLEUM REFINING PROCESSES*, Second Edition.
- [8] O. I. Awad *et al.*, « Overview of the oxygenated fuels in spark ignition engine: Environmental and performance », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 91. Elsevier Ltd, p. 394-408, 1 août 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.107.
- [9] Halim. Hamid et Md. A. (Mohammad A. Ali, *Handbook of MTBE and other gasoline oxygenates*. Marcel Dekker, 2004.
- [10] « Risk Assessment Report for Existing Substances Methyl tertiary-Butyl Ether », 2003.
- [11] Christy Herron, Jacques Guertin, et James A. Jacobs, Éd., *MTBE: Effects on Soil and Groundwater Resources*. CRC Press, 2000.
- [12] Intratec, *MTBE Production from Isobutylene - Cost Analysis - MTBE E51A*. Intratec, 2019.
- [13] S. H. Hamid et M. A. Ali, « Effect of MTBE blending on the properties of gasoline », *Fuel Science and Technology International*, vol. 13, n° 5, p. 509-544, 1995, doi: 10.1080/08843759508947692.
- [14] T. Topgül, « The effects of MTBE blends on engine performance and exhaust emissions in a spark ignition engine », *Fuel Processing Technology*, vol. 138, p. 483-489, mars 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.06.024.

- [15] F. Ancillotti et V. Fattore, « Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis », 1998.
- [16] J. H. Gary, G. E. Handwerk, et M. J. Kaiser, *Petroleum refining : technology and economics*.
- [17] D. Theses et S. Viviana Bennun Serrano, « Scholars Junction Scholars Junction Computer Simulation Studies for the Production of 7-Tetradecene Computer Simulation Studies for the Production of 7-Tetradecene by Reactive Distillation by Reactive Distillation », 2003. [En ligne]. Disponible sur: <https://scholarsjunction.msstate.edu/td>
- [18] K. Sundmacher, G. Uhde, et U. Ho, « Multiple reactions in catalytic distillation processes for the production of the fuel oxygenates MTBE and TAME: Analysis by rigorous model and experimental validation », 1999.
- [19] S. Y. Kim, « Etherification on zeolites: MTBE synthesis », *Catal Rev Sci Eng*, vol. 44, n° 2, p. 287-320, mai 2002, doi: 10.1081/CR-120003496.
- [20] R. Pal, T. Sarkar, et S. Khasnobis, « Amberlyst-15 in organic synthesis », *Arkivoc*, vol. 2012, n° 1. Arkat, p. 570-609, 29 juillet 2012. doi: 10.3998/ark.5550190.0013.114.
- [21] Dow-Lenntech, « AMBERLYST™ 35WET Industrial Grade Strongly Acidic Catalyst ». [En ligne]. Disponible sur: www.lenntech.com Fax.+31-152-616-289info@lenntech.comTel.+31-152-610-900www.lenntech.comFax.
- [22] A. M. Al-Jarallah, M. A. B. Siddiqui, et A. K. K. Lee, « Kinetics of Methyl Tertiary Butyl Ether Synthesis Catalyzed by Ion Exchange Resin ».
- [23] Intratec, « MTBE Production from Isobutylene Report MTBE E51A Cost Analysis United States », 2021. [En ligne]. Disponible sur: www.intratec.us
- [24] V. A. Trofimov, « PRODUCTION OF METHYL tert-ALKYL ETHERS », 1994.
- [25] The Interstate Technology & Regulatory Council, « Overview of Groundwater Remediation Technologies for MTBE and TBA », 2005. [En ligne]. Disponible sur: www.itrcweb.org.
- [26] R. Soto, C. Fité, E. Ramírez, R. Bringué, et F. Cunill, « Equilibrium of the simultaneous etherification of isobutene and isoamylenes with ethanol in liquid-phase », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, n° 4, p. 644-656, 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2013.11.012.
- [27] V. M. Bhandari, L. G. Sorokhaibam, et V. V. Ranade, « Ion Exchange Resin Catalyzed Reactions-An Overview », in *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, Elsevier Inc., 2016, p. 393-426. doi: 10.1016/B978-0-12-801457-8.00009-4.

- [28] G. Towler *et al.*, « CHEMICAL ENGINEERING DESIGN Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design », 2008. [En ligne]. Disponible sur: <http://elsevier.com>
- [29] G. J. Hutchings', C. P. Nicolaides², et M. S. Scurr¹², « Developments in the production of methyl tert-butyl ether ».
- [30] E. M. Elkanzi, « Optimization of MTBE synthesis in a fixed-bed reactor system », 1996.
- [31] ECHIMI.com, « Market Price & Insight », *Weekly market report of MTBE*, 2023.
- [32] L. Sahbani, A. Mechalikh, et E. H. Belhamri, « Algeria: Corporate - Deductions », 2017. [En ligne]. Disponible sur: www.pwc.com/structure
- [33] H. Saeed, « Production of 20,000 MTPD Of Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE) From Methanol and Butylene by Catalytic Conversion », 2016, doi: 10.13140/RG.2.2.21704.32007.

Annexe 1

Une partie du programme :

```
fun main() {  
  
    //Build necessary DATA  
    //Input necessary DATA  
    println(" Entrée le débit d'isobutylene d'alimentation en kmol/h ")  
    var isobutene_es01 = readLine()!!.toDouble()  
    println(" Entrée le ratio molaire méthanol/isobutylene")  
    var molar_ratio_methanol_isobutene = readLine()!!.toDouble()  
    println(" Entrée le taux de recyclage de 1er réacteur ")  
    var recyle_ratio = readLine()!!.toDouble()  
    println(" Entrée le vitesse spatiale en h^-1 ")  
    var whsv = readLine()!!.toDouble()  
    println(" Entrée la selectivité de 1er réacteur ")  
    var mtbe_selectivity_r01 = readLine()!!.toDouble()  
    println(" Entrée la conversion de 1er réacteur ")  
    var isobutene_conversion_r01 = readLine()!!.toDouble()  
    println(" Entrée la selectivité de 2eme réacteur ")  
    var mtbe_selectivity_r02 = readLine()!!.toDouble()  
    println(" Entrée la conversion de 2eme réacteur ")  
    var isobutene_conversion_r02 = readLine()!!.toDouble()  
    //Determine molar flows ES01  
    var methanol_es01 = isobutene_es01 * molar_ratio_methanol_isobutene  
    var water_es01 = (isobutene_es01 * 0.001131) / 0.423253252  
    var hydrogene_es01 = (isobutene_es01 * 0.000744) / 0.423253252  
    var methane_es01 = (isobutene_es01 * 0.009378) / 0.423253252  
    var ethylene_es01 = (isobutene_es01 * 0.0000595) / 0.423253252  
    var ethane_es01 = (isobutene_es01 * 0.00391) / 0.423253252  
    var propylene_es01 = (isobutene_es01 * 0.008142) / 0.423253252  
    var propane_es01 = (isobutene_es01 * 0.035411271) / 0.423253252  
    var butadiene_es01 = (isobutene_es01 * 0.000446) / 0.423253252  
    var butene_es01 = (isobutene_es01 * 0.00244113) / 0.423253252  
    var cis2butene_es01 = (isobutene_es01 * 0.002709059) / 0.423253252  
    var trans2butene_es01 = (isobutene_es01 * 0.003920624) / 0.423253252  
    var isobutane_es01 = (isobutene_es01 * 0.493212468) / 0.423253252  
    var nbutane_es01 = (isobutene_es01 * 0.013336906) / 0.423253252  
    var benzen_es01 = (isobutene_es01 * 0.000059539) / 0.423253252  
    var toluene_es01 = (isobutene_es01 * 0.001830) / 0.423253252  
    // Total molar flow of ES01  
    var total_molar_flow_es01 = (isobutene_es01 / 0.423253252) +  
methanol_es01  
    //Determine molar flows ER01  
    var isobutene_er01 = isobutene_es01 * (1 + recyle_ratio * (1 -  
isobutene_conversion_r01))  
    var methanol_er01 =  
        molar_ratio_methanol_isobutene * isobutene_es01 * (1 + recyle_ratio *  
(molar_ratio_methanol_isobutene - isobutene_conversion_r01))  
    var water_er01 = water_es01 * (1 + recyle_ratio)  
    var hydrogene_er01 = hydrogene_es01 * (1 + recyle_ratio)  
    var methane_er01 = methane_es01 * (1 + recyle_ratio)  
    var ethylene_er01 = ethylene_es01 * (1 + recyle_ratio)  
    var ethane_er01 = ethane_es01 * (1 + recyle_ratio)
```

```

var propylene_er01 = propylene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var propane_er01 = propane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var butadiene_er01 = butadiene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var butene_er01 = butene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var cis2butene_er01 = cis2butene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var trans2butene_er01 = trans2butene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var isobutane_er01 = isobutane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var nbutane_er01 = nbutane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var benzen_er01 = benzen_es01 * (1 + recyle_ratio)
var toluene_er01 = toluene_es01 * (1 + recyle_ratio)
//Determine molar flows SR01
var isobutene_sr01 = isobutene_es01 * (1 - isobutene_conversion_r01) * (1
+ recyle_ratio)
var methanol_sr01 =
    isobutene_es01 * (molar_ratio_methanol_isobutene -
isobutene_conversion_r01) * (1 + recyle_ratio)
var water_sr01 = ((isobutene_er01 - isobutene_sr01) *
tba_selectivity_r01) * (18.015 / 74.12) * (1 + recyle_ratio)
var hydrogen_sr01 = hydrogen_es01 * (1 + recyle_ratio)
var methane_sr01 = methane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var ethylene_sr01 = ethylene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var ethane_sr01 = ethane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var propylene_sr01 = propylene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var propane_sr01 = propane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var butadiene_sr01 = butadiene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var butene_sr01 = butene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var cis2butene_sr01 = cis2butene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var trans2butene_sr01 = trans2butene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var isobutane_sr01 = isobutane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var nbutane_sr01 = nbutane_es01 * (1 + recyle_ratio)
var benzen_sr01 = benzen_es01 * (1 + recyle_ratio)
var toluene_sr01 = toluene_es01 * (1 + recyle_ratio)
var mtbe_sr01 = (isobutene_er01 - isobutene_sr01) * mtbe_selectivity_r01
* (1 + recyle_ratio)
var tba_sr01 = (isobutene_er01 - isobutene_sr01) * tba_selectivity_r01 *
(1 + recyle_ratio)
var io_sr01 = (isobutene_er01 - isobutene_sr01) * io_slectivity_r01 * (1
+ recyle_ratio)
// total mass flow SR01
var total_mass_flow_sr01 =
    isobutene_sr01 * m_isobutene + hydrogen_sr01 * m_hydrogene +
methane_sr01 * m_methane + ethylene_sr01 * m_ethylene + ethane_sr01 *
m_ethane + propylene_sr01 * m_propylene + propane_sr01 * m_propane +
butadiene_sr01 * m_butadiene + butene_sr01 * m_butene + cis2butene_sr01 *
m_cis2butene + trans2butene_sr01 * m_trans2butene + isobutane_sr01 *
m_isobutane + nbutane_sr01 * m_nbutane + benzen_sr01 * m_benzen + toluene_sr01
* m_toluene + mtbe_sr01 * m_mtbe + tba_sr01 * m_tba + io_sr01 * m_io +
methanol_sr01 * m_methanol + water_sr01 * m_water
// Determine molar flows SS01
var isobutene_ss01 = isobutene_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var methanol_ss01 = methanol_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var water_ss01 = water_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var hydrogen_ss01 = hydrogen_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var methane_ss01 = methane_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var ethylene_ss01 = ethylene_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var ethane_ss01 = ethane_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var propylene_ss01 = propylene_sr01 / (1 + recyle_ratio)

```

```

var propane_ss01 = propane_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var butadiene_ss01 = butadiene_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var butene_ss01 = butene_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var cis2butene_ss01 = cis2butene_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var trans2butene_ss01 = trans2butene_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var isobutane_ss01 = isobutane_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var nbutane_ss01 = nbutane_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var benzen_ss01 = benzen_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var toluene_ss01 = toluene_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var mtbe_ss01 = mtbe_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var tba_ss01 = tba_sr01 / (1 + recyle_ratio)
var io_ss01 = io_sr01 / (1 + recyle_ratio)
// total mass flow SS01
var total_mass_flow_ss01 =
    isobutene_ss01 * m_isobutene + hydrogene_ss01 * m_hydrogene +
methane_ss01 * m_methane + ethylene_ss01 * m_ethylene + ethane_ss01 *
m_ethane + propylene_ss01 * m_propylene + propane_ss01 * m_propane +
butadiene_ss01 * m_butadiene + butene_ss01 * m_butene + cis2butene_ss01 *
m_cis2butene + trans2butene_ss01 * m_trans2butene + isobutane_ss01 *
m_isobutane + nbutane_ss01 * m_nbutane + benzen_ss01 * m_benzen + toluene_ss01
* m_toluene + mtbe_ss01 * m_mtbe + tba_ss01 * m_tba + io_ss01 * m_io +
methanol_ss01 * m_methanol + water_ss01 * m_water
// determine products molar flow rates ER01
var mtbe_er01 = recyle_ratio * mtbe_ss01
var tba_er01 = recyle_ratio * tba_ss01
var io_er01 = recyle_ratio * io_ss01
// total mass flow ER01
var total_mass_flow_er01 =
    isobutene_er01 * m_isobutene + hydrogene_er01 * m_hydrogene +
methane_er01 * m_methane + ethylene_er01 * m_ethylene + ethane_er01 *
m_ethane + propylene_er01 * m_propylene + propane_er01 * m_propane +
butadiene_er01 * m_butadiene + butene_er01 * m_butene + cis2butene_er01 *
m_cis2butene + trans2butene_er01 * m_trans2butene + isobutane_er01 *
m_isobutane + nbutane_er01 * m_nbutane + benzen_er01 * m_benzen + toluene_er01
* m_toluene + mtbe_er01 * m_mtbe + tba_er01 * m_tba + io_er01 * m_io +
methanol_er01 * m_methanol + water_er01 * m_water
// determine recycled molar flows
var isobutene_r = isobutene_sr01 - isobutene_ss01
var methanol_r = methanol_sr01 - methanol_ss01
var water_r = water_sr01 - water_ss01
var hydrogene_r = hydrogene_sr01 - hydrogene_ss01
var methane_r = methane_sr01 - methane_ss01
var ethylene_r = ethylene_sr01 - ethylene_ss01
var ethane_r = ethane_sr01 - ethane_ss01
var propylene_r = propylene_sr01 - propylene_ss01
var propane_r = propane_sr01 - propane_ss01
var butadiene_r = butadiene_sr01 - butadiene_ss01
var butene_r = butene_sr01 - butene_ss01
var cis2butene_r = cis2butene_sr01 - cis2butene_ss01
var trans2butene_r = trans2butene_sr01 - trans2butene_ss01
var isobutane_r = isobutane_sr01 - isobutane_ss01
var nbutane_r = nbutane_sr01 - nbutane_ss01
var benzen_r = benzen_sr01 - benzen_ss01
var toluene_r = toluene_sr01 - toluene_ss01
var mtbe_r = mtbe_sr01 - mtbe_ss01
var tba_r = tba_sr01 - tba_ss01
var io_r = io_sr01 - io_ss01

```

```

    // total molar flow recycled
    var total_molar_flow_r = isobutene_r + hydrogene_r + methane_r +
    ethylene_r + ethane_r + propylene_r + propane_r + butadiene_r + butene_r +
    cis2butene_r + trans2butene_r + isobutane_r + nbutane_r + benzen_r + toluene_r
    + mtbe_r + tba_r + io_r + methanol_r + water_r
    // total mass flow recycled
    var total_mass_flow_r =
        isobutene_r * m_isobutene + hydrogene_r * m_hydrogene + methane_r *
        m_methane + ethylene_r * m_ethylene + ethane_r * m_methane + propylene_r *
        m_propylene + propane_r * m_propane + butadiene_r * m_butadiene + butene_r *
        m_butene + cis2butene_r * m_cis2butene + trans2butene_r * m_trans2butene +
        isobutane_r * m_isobutane + nbutane_r * m_nbutane + benzen_r * m_benzen +
        toluene_r * m_toluene + mtbe_r * m_mtbe + tba_r * m_tba + io_r * m_io +
        methanol_r * m_methanol + water_r * m_water
    // First Reactor design
    var catalyst_volume = total_mass_flow_er01 / (whsv *
    bulk_density_of_catalyst)
    var catalyst_life = ((isobutene_er01 * m_isobutene) * 8) /
    (catalyst_volume * bulk_density_of_catalyst)
    var volume_of_bed = catalyst_volume / (1 - bed_porosity)
    // Outputting results
    println("_____")
    println("TOTAL: $total_mass_flow_er01 kg/h")
    println("_____")
    println("TOTAL: $total_mass_flow_sr01 kg/h")
    println("")
    println(" CONCEPTION DE REACTEUR ")
    println("_____")
    println("Volume de catalyseur : $catalyst_volume m^3")
    println("_____")
    println("Durée de vie de catalyseur : $catalyst_life ans")
    println("_____")
    println("Volume du lit : $volume_of_bed m^3")
    println("_____")
}

```