

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJIMOKHTAR-ANNABAUNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat
Département de Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés

Option: Génie d'environnement

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Master**

ETUDE D'UNITE DE SEPARATION DE L'AIR :

Centrale à oxygène d'El-Hadjar

Dimensionnement de la section d'épuration d'air (Tamis moléculaires)

Présenté par :

DRAGLIA Walid

DIRECTEUR DE MEMOIRE : KERMICHE. M, Dr, Université Badji Mokhtar- Annaba

Devant le jury :

Président : Mr ISMAIL Fadhel,

Pr, Université Badji Mokhtar-Annaba

Membre : M^{me} KHELLAF Nabila,

Dr, Université Badji Mokhtar-Annaba

Membre : Mr KERMICHE Messaoud,

Dr, Université Badji Mokhtar-Annaba

Année: juin 2017

REMERCIEMENTS

Avant tout nous remercions le dieu tout puissant qui nous a donné la foi et la force pour la réalisation de ce travail.

Nous adressons nos profonds remerciements à notre promoteur : Dr. **Kermiche Messoud** pour ses encouragements, ses conseils, ainsi que la mise en disposition de tous les moyens dont il dispose.

Nous remercions également les membres de jury, président et examinateurs, d'avoir accepté de juger notre modeste travail.

Nous avons le grand honneur et l'immense plaisir de transmettre nos plus vifs remerciements à tous nos professeurs (particulièrement à Pr : Mr **.Hamdaoui Oualid**, Pr : **Mr Samar**, Pr: **Mr. Lachgar**, Mme **Laarbi** et notre chef de département Dr : **Saoudi Fethi**) qui ont contribué tous, à nous transmettre l'inestimable trésor qui est le savoir.

Un remerciement pour Mr **Bourasse Bachir** ingénieur à la COX, le chef d'unité Mr **Chaker** et pour tout l'équipe de l'unité pour toute l'aide qu'il nous a fournie.

Il nous est également agréable de remercier tous ceux que nous n'avons pas cités, et qui nous ont aidés de près ou de loin, reçoivent nos sincères remerciements.

En fin, vivement nos vifs remerciements à notre amis **Salah** et **Monder**.

W. Draglia

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail, comme
un geste de gratitude :

A celle qui m'a enfanté dans la douleur et de la joie, mon
symbole d'amour :

Ma très chère mère

A celui qui je chère et j'apprécie fort son soutien continu
tout le long de mes études :

Mon très cher père

A celui qui nous a encouragé : mon oncle, le père de mon
ami Mr **Saifi mohamed**, ma tante et sa petite ma cousine
Soudjoud.

A mes frères et sœurs ainsi que toute ma famille.

A mes amis et amies

;

;

;

A la fin je dédie ce mémoire à ma femme.

W. Draglia

SOMMAIRE

Nomenclature

Liste des tableaux

Liste des figures

Résumé

Introduction générale

Chapitre I : CENTRALE À OXYGENE	
I-Historique.....	09
I-1-Présentation d'usine d'El-Hadjar	09
I-2-REPRESENTATION DE LA CENTRALE A OXYGENE.....	09
I-2-1 Marché interne et externe	10
a- Marché interne	10
b- Marché externe	11
II-Définition de la cryogénie	11
II-1-Application	11
II-2-Processus de fonctionnement d'unité de fractionnement d'air.....	11
2-1 Aspiration	12
2-2 Compression	12
2-3 Pré refroidissement.....	13
2-4 Séchage de l'air et élimination de gaz carbonique	14
2-5 Refroidissement	15
2-6 Fractionnement d'air (C1/C2)	16
2-7 Prélèvement et stockage des gaz	18
Chapitre II : GAZ DE L'AIR	
1. Composition de l'air	20
1.2 Points d'ébullition des composants de l'air	21
1.3 Les principaux composants de l'air et leurs.....	21
1.3.1 L'oxygène	21
1.3.2 L'azote	22
1.3.3 L'argon	22
1.4 Les technologies de séparation de l'air	23
2. Risques et précautions d'emplois liés à l'utilisation des gaz industriels ..	
2.1 Gaz industriels.....	24
2.2 Récipients cryogéniques mobiles	24
2.3 Les principales propriétés et caractéristiques des gaz.....	24
2.3.1 Gaz asphyxiants inertes	24
2.3.2 Gaz comburants et Gaz combustibles – inflammables	24
1) Gaz comburants	25

2) Gaz combustibles (inflammables).....	25
3. Précautions générales relatives au risque d'incendie et d'explosion	25
3.1 Gaz inflammables	25
3.2 Gaz toxiques	25
4. Risques, précautions générales lies à l'état physique du gaz	26
4.1 Gaz plus lourds ou plus légers que l'air	26
4.2 Gaz cryogéniques et Gaz liquéfiés	26
4.2.1 Gaz cryogéniques	26
4.2.2 Gaz liquéfiés	26
5. Précautions générales relatives au risque de brûlure par le froid	27
5.1 Gaz sous haute pression	27
6. Précautions générales relatives aux gaz sous haute pression	28
	28
Chapitre III : ADSORPTION ET FONCTIONNEMENT DE TAMIS	
I- L'adsorption	
1. Introduction	31
2. L'adsorption chimique.....	31
3. L'adsorption physique	31
II- UTILISATIONS INDUSTRIELLES DE L'ADSORPTION	31
1. Séparations gazeuses	31
2. Séparations liquides	31
3. PRINCIPAUX ADSORBANTS INDUSTRIELS.....	31
3-1 REGENERATION ou "STRIPPING"	32
3-2 LOIS GENERALES DE L'ADSORPTION PHYSIQUE	32
4. EQUILIBRES D'ADSORPTION	33
4.1 MODES DE REPRESENTATION	34
4.2 LES ISOTHERMES	34
4.3 Rappel sur la théorie de l'adsorption.....	34
4.3.1 Théorie de LANGMUIR	35
4.3.2 Théorie de B.E.T	36
III- LES ADSORBEURS INDUSTRIELS.....	36
1. Les tamis moléculaires cristallins.....	36
2. DESSECHAGE ET ELIMINATION DES IMPURETES	37
2.1 L'effet de la présence des impuretés	38
2.2 Elimination des impuretés contenues dans l'air du procédé.....	38
3. Description de la section des tamis moléculaire	39
3.1 La section de déshydratation	39
a) L'alumine	39
b) Le 13X (Zéolite)	39
- Les différentes phases de fonctionnement des tamis	39
A. Pressurisation	40
B. Adsorption	40
C. Régénération	43
D. Dépressurisation	
3.2 Schéma d'installation et cycle	

3.3 Epuration « phase adsorption »	43
a) Evolution des concentrations dans l'adsorbent	43
b) Perçage.....	43
3.4 Régénération « phase désorption »	44
3.4.1 Méthodes de régénération	48
3.5 Circuit de régénération	48
a) Réchauffeur électrique	48
b) Accumulateur de chaleur	48
c) Profil de température en sortie d'une bouteille en régénération	48
Conclusion	48
	49
Chapitre IV : PARTIE CALCUL	50
	50
1. Introduction	52
2. Dimensionnement du tamis moléculaires de la COX3	53
2.1 Calcul de la charge d'alumine	
A- Bilan de matière sur l'H ₂ O	
B- Bilan énergétique	
2.2 Calcul du débit de N ₂ de régénération en phase chauffage	
2.3 Calcul de la masse d'alumine	55
2.4 Calcul de la charge de 13X	55
A- Bilan matière sur le CO ₂	55
2.5 calcul de la hauteur du lit	55
- Calcul du temps de saturation	56
- Calcul de la vitesse de l'air	58
- Calcul du coefficient de diffusion D (CO ₂ -13X)	59
- Calcul de r*	61
3. Comparaison avec la masse de 13X fournie	61
- Calcul du temps de saturation de la masse réceptionnée	64
4. Démarrage de la COX4	65
5. Recommandations	66
6. Conclusion	68
Conclusion générale	68
	69
	69
	71
	71
	72
	74

Nomenclature

S_s : masse du solide sec (alumine) [kg de solide]

$G(N_2)$: masse du gaz sec (azote impur) [kg]

X : rapport massique

x : fraction massique

Q_i : chaleur de désorption .

Re : nombre de Reynolds.

Nu : nombre de Nusselt

V : vitesse de l'air dans le tamis (m/s)

d : diamètre de grain (m)

D : coefficient de diffusion de CO_2 dans le 13X (m^2/s)

Q_g : chaleur fournie par le gaz de régénération.

t_s : temps de service du tamis.

t_{ch} : temps de chauffage

$P_v^{''}$: pression partielle de vapeur saturante

Y_{CO_2} : concentration de CO_2 dans l'air.

G_{air} : débit d'air (Nm^3/h)

G_m : vitesse massique de l'air (kg/m^2s)

D_a : diamètre moyen des grains d'adsorbant

g : accélération de la pesanteur $=9.8 m^2/s$

$\dot{m}_{(N_2)}$: débit massique du gaz sec (azote impur) [kg]/h

M_s : masse de l'adsorbant à l'équilibre [kg]

M_f : masse d'adsorbant dans le front d'adsorption [kg]

t : temps de saturation total du tamis

ΔT : Différence entre température de l'air à l'entrée du tamis en régénération et la température de l'air refroidit au niveau de la colonne de lavage.

Γ^* : constante égale à a_0^*/C_0

a_0^* : taux d'adsorption de CO_2 à l'équilibre

C_0 : concentration initiale de CO_2 dans l'air

v : vitesse de circulation de l'air à l'intérieur du lit de 13X

H : hauteur du lit de 13X

$C_{p_{N_2}}$: chaleur spécifique de l'azote à T_m

Lettres grecques :

ρ : masse volumique [kg/m^3].

μ : viscosité dynamique [m^2/s].

Ψ_{α_2} : l'humidité saturante de l'air à l'entrée du tamis

τ_s : taux d'adsorption de CO_2 par le 13X à la saturation

τ_f : taux d'adsorption par le 13X dans le front

Ψ_{N_1}, Ψ_{N_2} : humidité absolue du gaz respectivement avant et après sortie du solide
en [$\text{kg d'eau}/\text{kg de gaz sec}$]

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Capacité de production de l'unité 3.....	10
Tableau I.2 : consommateurs des gaz industriels.....	10
Tableau II.1 : point d'ébullition des principaux gaz de l'air.....	21
Tableau III.1 : sélectivité des adsorbants.....	32
Tableau III.2 : propriétés physiques de certains adsorbants	33
Tableaux III.3 : caractéristiques des adsorbants.....	45
Tableau III.4 : durée des étapes de fonctionnement des tamis.....	47
Tableau III.5 : caractéristiques de fonctionnement.....	50
..... Tableau IV.1 : valeurs des taux d'adsorption τ_s et τ_f	63
Tableau IV.2 : Détermination du coefficient de diffusion D par la méthode chromatographie	68
Tableau IV.3 : comparaisons des résultats du dimensionnement des tamis de la COX3 avec ceux du constructeur.....	70

Liste des figures

Figure I.1 : Turbocompresseur de la centrale à oxygène.....	13
Figure I.2 : Colonne de lavage et de refroidissement de la centrale à oxygène.....	14
Figure I.3 : schéma des tamis moléculaires.....	15
Figure I.4 : schéma des échangeurs de chaleur réversibles de la centrale...	16
Figure I.5 : Emplacement de la double colonne (C1, C2).....	17
Figure I.6 : les cigares de stockage des O ₂ et N ₂ gaz.....	18
Figure II.1 : composition de l'air.....	20
Figure II-2 : Schéma de séparation de l'air.....	23
Figure III.1 : les équilibres d'adsorption.....	34
Figure III.2: l'alumine.....	40
Figure III.3 : La (zéolite) 13X.....	41
Figure III.4 : Représentation de la structure faujasite	42
Figure III.5 : installation d'un adsorbeur à lit fixe.....	46
Figure III.6 : cycle adsorption –désorption.....	47
Figure III.7 : cycle de chauffage d'azote.....	51
Figure III.8: profile de température pendant la régénération.....	52

Résumé

Le but de ce travail est l'étude des différentes étapes du procédé de l'installation de liquéfaction et séparation des divers gaz industriels dans l'unité de la centrale à oxygène d'El-HADJAR comme, l'air, azote, l'oxygène et l'argon, ainsi que le dimensionnement de l'adsorbent utilisé pour l'épuration du gaz de procédés et déterminer de la quantité de 13X ,d'alumine et le débit d'azote nécessaire pour la régénération.

Mot clés : Séparation de l'air, Liquéfaction, Adsorption, Tamis moléculaires.

Abstract

The aim of this work is the study of various stages of the process of liquefaction and separation of air various industrial gases in oxygen central unit "HADJAR" like air, nitrogen, oxygen and argon, as well as the sizing the absorber used to purify the processes gas, then determine the quantity of 13X, alumina and flow rate of regeneration nitrogen.

Key words: Separation air, Liquefaction, Adsorption, molecular sieve.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة مختلف مراحل عملية تسييل و فصل الغازات أالصناعية في وحدة مركز الأوكسجين بمركب الحجار , مثل الأوكسجين , الأزوت و غاز الأروغون , و كذلك تحجيم الممتص المستعمل لتتقية الغاز الخام , بالإضافة الى تحديد كمية 13 اكس , الاليمين و التدفق المطلوب للتجديد

الكلمات الرئيسية : و فصل الغازات , تسييل , امتصاص , غربال جزيئي

Introduction générale

L'air est la matière première la plus existante sur terre, alors que ses produits sont très utilisés dans l'industrie. L'unité centrale à oxygène nous assure une extraction de nos besoins à partir de l'air brut pour réutiliser dans le domaine de la production d'acier au niveau d'usine d'EL-HADJAR ou de les vendre dans des marchés extérieurs.

La première usine de séparation de l'air fut construite en 1904, depuis cette date une série d'évolution a été remarquée jusqu'à en 1984 la plus grande usine de séparation d'air au monde sise à VAROX avec l'ajustement variable de demande de l'oxygène. L'année 1991 la plus grande usine de séparation de l'air du monde avec les colonnes emballées. En 1992 les usines de séparation d'air produisent les méga purs gaz, et 1997 Linde fait une nouvelle et importante étape dans l'histoire de séparation d'air. Quatre trains de génération d'azote sont fournis, chacun d'eux constitue la plus grande usine de séparation d'air jamais construite. Capacité d'azote 1.200 MMSCFD (40.000 t/d).

En 2000 développement d'un condensateur sous forme de bain à multi-étapes. L'une des principales applications de la cryogénie est la production des gaz industrielles qui sont ; à l'heure actuelle aussi essentielles que l'eau et de l'électricité même dans la vie quotidienne, et une telle nécessité est favorisée par la diversité de leurs provenances (Séparation de l'air, Production chimique, Sources naturelles, Rejets industriels).

La production de gaz industriels (On désigne par Gaz Industriels les gaz présents dans l'air oxygène, azote, argon les autre gaz sont négligeable dans cette unité) se fait par la méthode de la liquéfaction –distillation. Cette méthode a besoin des températures cryogéniques très basses c'est pour ça on a installé des adsorbants pour éviter des problèmes au niveau de la colonne de rectification. L'objectif principal de notre étude consiste la vérification du dimensionnement des adsorbants, Afin de savoir si le problème d'apparition de CO₂ ou d'humidité vient du fait d'un sous dimensionnement.

Pour cela notre travail est divisé en quatre parties, La première partie est consacrée à l'historique de l'usine, l'unité et sur les techniques de séparation de l'air et comment fonctionne une unité de fractionnement de l'air, La deuxième partie est une étude sur les produits de séparation de l'air , leurs utilisation, sécurité et stockage concernant les produits liquides et gazeux de l'air, La troisième partie décrira le phénomène d'adsorption, les adsorbants mise en service dans l'unité telle que l'alumine et le 13X et leurs caractéristiques , La quatrième partie est consacrée aux calculs des bilans de matière des adsorbants et les charge des adsorbants .

On termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel de ce travail.

Chapitre I

Centrale à oxygène

I-Historique :

I-1-Présentation d'usine d'El-Hadjar :

Notre pays a des richesses sous terraines comme le pétrole, gaz et surtout les minerais de fer, ce qui a poussé le système colonial de profiter de ces richesses en créant la société Bônoise de sidérurgie (SBS) en 1959.

Après l'indépendance nationale celle-ci devient la société nationale de sidérurgie (SNS) en 03/09/1964 dans le but de restauration des richesses du pays et assurer une amélioration du niveau de vie du peuple, ce qui implique le développement économique de l'Algérie et SNS va rester pendant toute la période de l'économie socialiste

En 1983 la société nationale de sidérurgie (SNS) subit une restructuration et devient un pôle sidérurgique SIDER.

En 18 /10/2001, pour relancer le complexe en difficulté, un partenariat avait lieu avec le géant indien de l'acier Arcelor Mittal qui a détenu 70% des actions. et les 30% des actions restantes sont pour l'Etat.

Pour devenir ensuite en 2005 MITTAL STEEL ANNABA.

Dans le cadre d'une politique d'indépendance économique, la république algérienne a récupéré toutes les actions de complexe en 2015 et le complexe de *SIDER El Hadjar* est né à nouveau.

Le complexe reçoit la matière première des mines de l'*OUANZA* et *BOUKHADRA* par de chemin de fer et le charbon des pays Européens et Asiatique, le minerai arrive à *EL-HADJAR* est déchargé, stocké et ensuite traité pour devenir une pâte que nous appelons agglomérat, directement acheminé vers les haute fourneaux pour fusion et donc nous obtenons une fonte liquide qui doit être par la suite transformé par les différents ateliers du complexe. [1]

I-2-REPRESENTATION DE LA CENTRALE A OXYGENE :

La COX, ou la centrale à oxygène comme leur nom indique c'est une installation produisant l'oxygène et aussi l'azote et l'argon, liquide ou bien à l'état gazeux.

Au cœur du complexe la centrale assure la satisfaction en quantité et en qualité les besoins de différents ateliers du groupe SIDER.

Elle est partagée en 4 unités de production COX (1, 2, 3 et 4), actuellement seulement la COX 3 est en service, (1et 2) sont à l'arrêt et la quatrième est en phase de redémarrage de production. Les capacités de production de l'unité 3 figurent dans le tableau ci après [2]

Tableau I.1 : Capacité de production de l'unité 3

Produit	Pureté de produit	Capacité théorique Nm ³ /h
Oxygène liquide	99.136	1000
Oxygène gaz	-	14500
Azote liquide	99.9	500
Azote gaz	-	8000
Argon liquide	99.999	0.250

Elle est composé de :

- un filtre à rouleaux et autre à poches.
- 01 turbo compresseur (TC1) P=5.2 bar, q=75000 Nm³/h.
- Une tour de refroidissement et une tour de lavage.
- 04 pompes à eau et 02 pour l'oxygène et l'azote liquide.
- Deux blocs d'échangeurs thermiques (REVEX).
- Colonne de : fractionnement (C1, C2), mixture d'argon(C3), et rectification Ar brute(C4).
- Deux turbines, compresseur d'argon brut.

I-2-1 Marché interne et externe :

a- **Marché interne :**

Le client le plus consommateur des produits gazeux est ALFASIDE dont les besoins sont destinés essentiellement aux aciéries (ACO1, ACO2, ACE) ; les autres filiales utilisent généralement l'oxygène pour l'oxycoupage, l'azote est utilisé pour le barbotage dans les aciéries ; la galvanisation, l'instrumentation et l'inertage.

Le tableau ci-dessous montre les ateliers consommateurs de l'oxygène et de l'azote :

Tableau I.2 : consommateurs des gaz industriels

Consommateurs d'O ₂ gaz	Consommateurs d'N ₂ gaz
ALFASID, FERSIDE, CORPOSID, ALFATUBE, ALFATUS.	Le laminoir à froid, Les hauts fourneaux, Les réseaux inertage

b- **Marché externe :**

L'entreprise nationale des gaz industriels (ENGI) reste le premier client externe des produits liquides.

Le marché des produits gazeux reste conditionné par la disponibilité de l'emballage et des moyens de transport qui doit être acquis ultérieurement.

Le marché des liquide (O_2 , N_2 , Ar) doit revenir à terme à CRYOSID, moyennant un investissement dans le transport des produits cryogéniques (citernes camions, etc..).

[3]

II-Définition de la cryogénie : [4]

La cryogénie est l'étude et l'utilisation des substances à de très basses températures.

La limite supérieure des températures cryogéniques n'est pas fixée, mais l'institut national de la standardisation et de technologie des Etats Unis a suggéré que le terme cryogénie soit appliqué à toutes les températures en dessous de $-150^{\circ}C$ ($123^{\circ}K$).

Certain scientifiques prennent le point d'ébullition normal de l'oxygène ($-183^{\circ}C$ ou $90^{\circ}K$) comme limite supérieure.

II-1-Application :

Parmi les importantes applications industrielles de la cryogénie, on trouve à grande échelle la production d'Oxygène et d'Azote à partir de l'air.

L'oxygène peut être utilisé de différentes façons ; par exemple, dans les moteurs des fusées, dans les chalumeaux à couper et à souder et dans le soufflage des fourneaux.

L'azote concerne la fabrication de l'ammoniac des engrais et il est utilisé dans le conditionnement des aliments congelés.

La cryogénie a aussi rendu possible le transport commercial des gaz naturels liquéfiés. Les appareils à infrarouge, les lasers peuvent également employer les températures cryogéniques.

La chirurgie cryogénique ou la cryochirurgie est utilisée dans le traitement de la maladie de PARKINSON, aussi il est employé pour détruire des tumeurs du Cerveau et pour inhiber le développement du cancer cervical.

II-2-Processus de fonctionnement d'unité de fractionnement d'air :

[2]

Dans l'installation de fractionnement d'air de l'usine d'El-hadjar, les différents constituants de l'air sont séparés par un procédé physique – on parle aussi de distillation/rectification à basse température – ce qui permet d'obtenir de l'azote, de l'oxygène et de l'argon de haute pureté sous forme liquide et gazeuse.

Le système de production est assuré par différentes installations on prend comme exemple la COX3 puisque elle produise les trois produits O_2 , N_2 , Ar dont on essaiera de décrire et d'expliquer les différentes étapes de fonctionnement :

- Aspiration de l'air / Filtre.
- Compresseur d'air.
- Refroidissement d'air par processus/ Tamis moléculaire.
- Echangeur de chaleur.
- Colonne de séparation N₂/O₂.
- Colonne de séparation Ar.
- Compresseur en circuit.
- Cuve de stockage azote.
- Cuve de stockage oxygène.
- Cuve de stockage argon.

2-1 Aspiration : L'air aspiré de l'atmosphère à travers une cheminée mise en contact avec de l'atmosphère est pré purifié avec deux filtres; filtre à rouleau retient toutes les particules solides d'une dimension supérieure à 5 microns, et un filtre à poches pour éliminer les plus fines particules.

2-2 Compression : Après avoir été filtré l'air est comprimé à (5.1 à 5.3bar et à 80°C) dans un turbocompresseur centrifuge à cinq étages (TC1), entre chaque étage un réfrigérant à eau est installé dont le but d'abaisser la température d'air sortant de chaque étage, le rôle de celle-ci est d'aspirer et comprimer de façon poly tropique et puis refouler l'air.

L'air sortant de compresseur sera acheminé vers la colonne de lavage pour baisser sa température au but de favoriser l'adsorption au niveau de l'adsorbeur (R01, R02) .

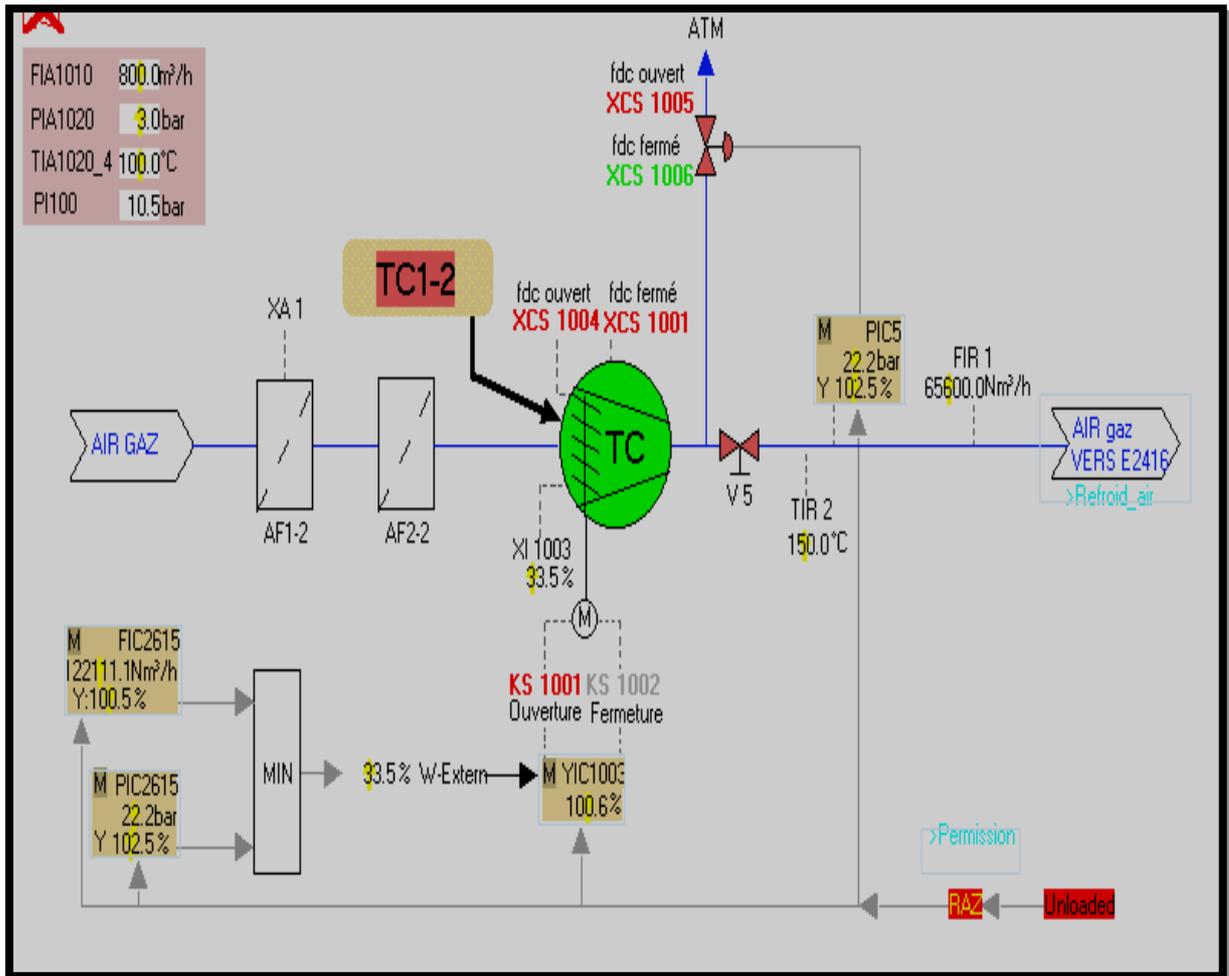


Figure I.1 : Turbocompresseur de la centrale à oxygène.

Compresseurs centrifuges : les compresseurs centrifuges sont utilisés lorsque la demande est relativement constante et élevée (entre 7.000 Nm³/h et 35.000 Nm³/h), ils sont refroidis par l'eau et sont équipés de 2,3 ou 4 étages de compression, l'air délivré est de qualité car les compresseurs sont exempts d'huile. [5]

2-3 Pré refroidissement :

L'air comprimé est pré refroidit dans une tour de lavage (E2416) par de l'eau refroidit par l'azote impure (E2417) ; l'eau de refroidissement est injectée dans la colonne sous une pression de 10 bars afin d'éviter l'entraînement de l'eau dans l'air, un système est monté à la sortie de l'air assurant l'arrêt des dernières gouttelettes d'eau contenues dans l'air sortant.

Ensuite l'air sortant à 19°C entre dans une colonne à tamis moléculaire pour être débarrassé des impuretés qu'il contient (dioxyde de carbone, vapeur d'eau et hydrocarbures).

L'air saturé en eau après avoir passé par la tour de lavage, pénètre à présent dans l'un des deux adsorbants à tamis moléculaires, l'humidité, CO₂ et les HC sont adsorbés dans les tamis. [6]

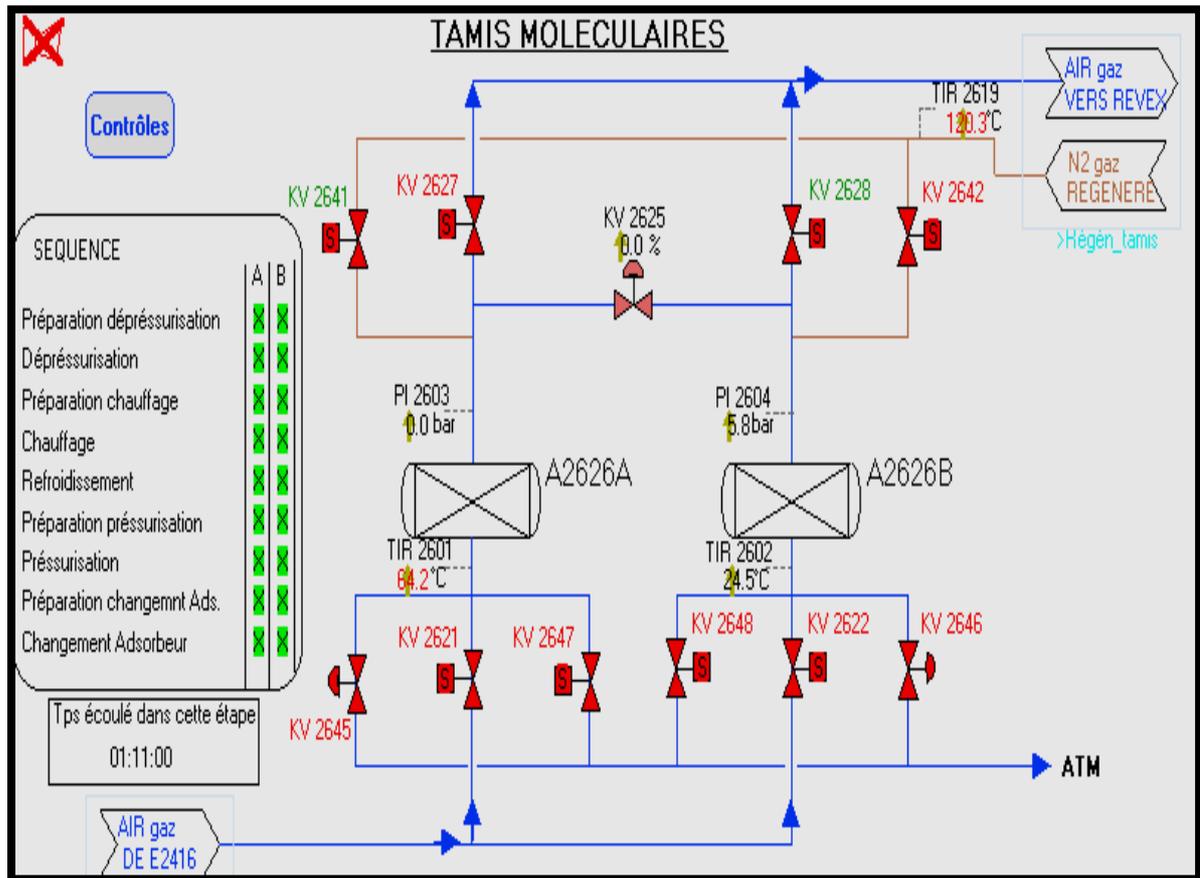


Figure I.3 : schéma des tamis moléculaires

2-5 Refroidissement :

L'air est refroidi jusqu'à -160 °C dans un échangeur de chaleur (revex), par des produit gazeux déjà froid, qui viennent de la boîte froide (C1/C2). Le refroidissement se poursuit dans une turbine d'expansion (T1/2) où la température de l'air s'abaisse jusqu'à une valeur de -190 °C et se liquéfie alors partiellement.

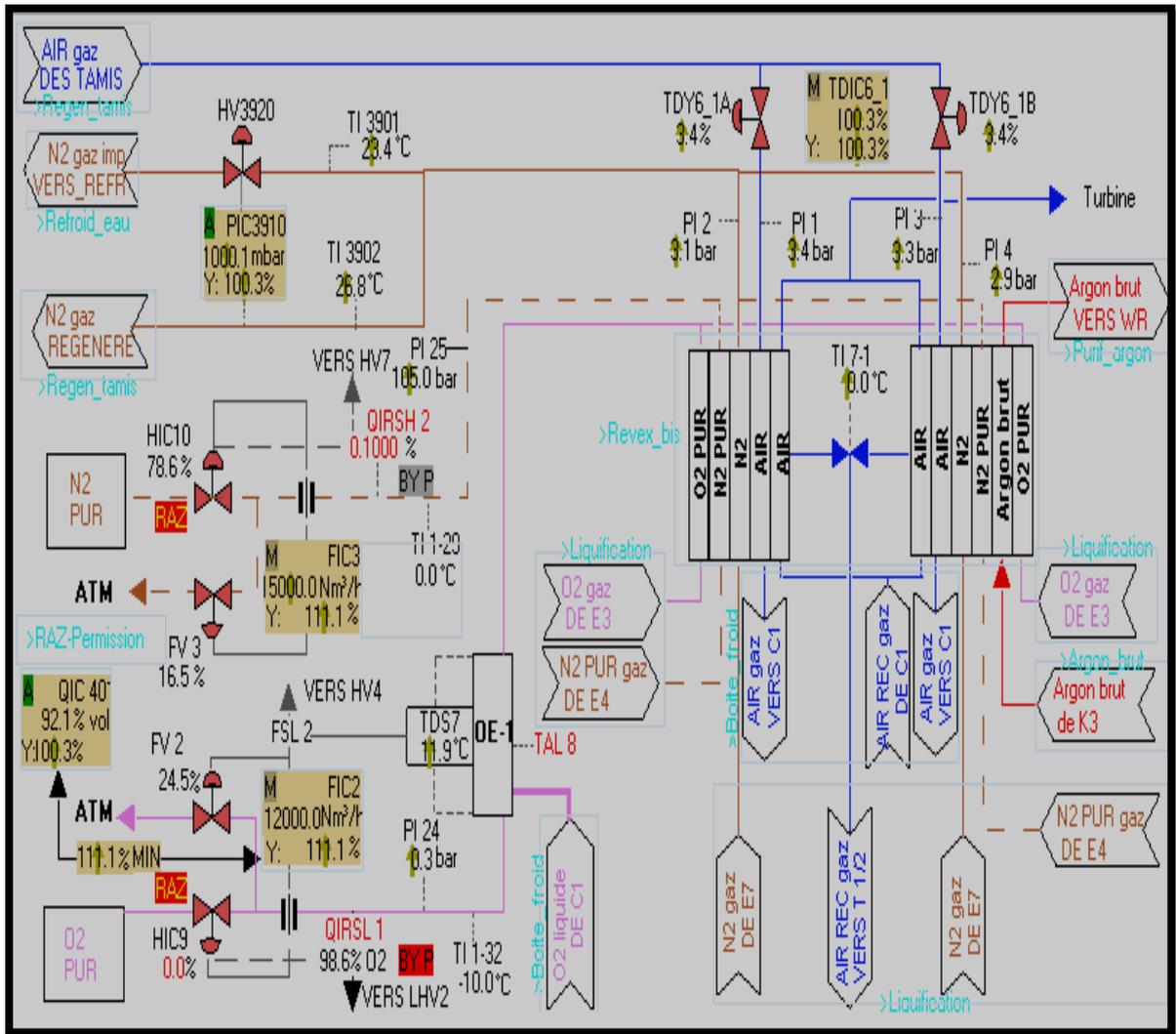


Figure I.4 : schéma des échangeurs de chaleur réversibles de la centrale

2-6 Fractionnement d'air (C1/C2):

Pour fractionner l'air liquéfié, on met à profit le fait que ses constituants ont des points d'ébullition différents. Le principe du procédé est comparable à celui de la distillation de l'alcool. Comme les températures d'ébullition des composants de l'air sont relativement proches (oxygène: $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$, azote: $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), la séparation doit avoir lieu en plusieurs étapes dans des colonnes de distillation. Celles-ci contiennent des tamis et des garnissages dont la structure assure une grande surface de contact. Pendant le déplacement à contre-courant, le gaz ascendant s'enrichit en azote et le liquide qui ruisselle vers le bas en oxygène et en argon. Dans la colonne de séparation de l'argon, l'argon est séparé de l'oxygène restant.

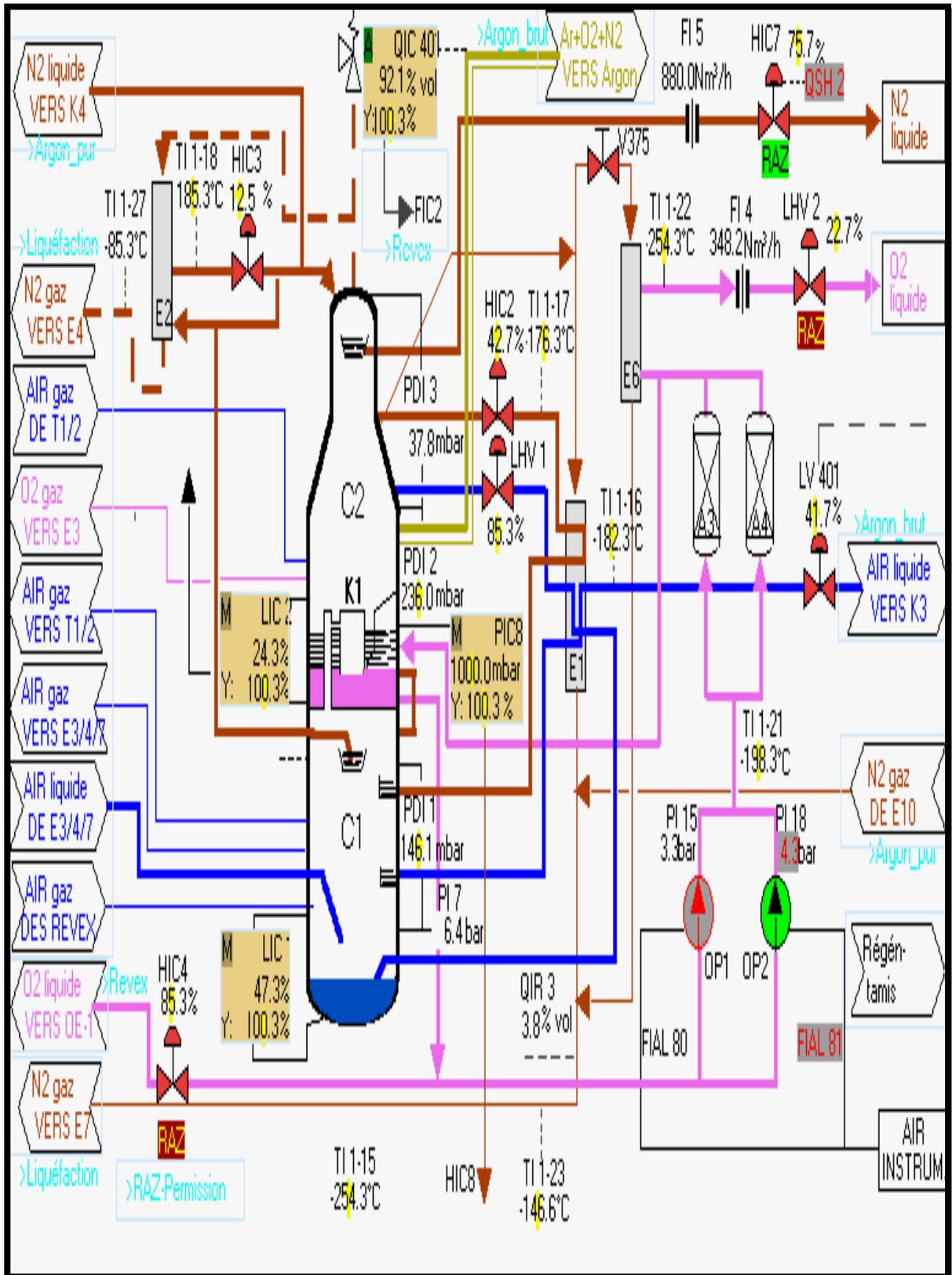


Figure I.5 : Emplacement de la double colonne (C1, C2)

2-7 Prélèvement et stockage des gaz :

Les gaz sont prélevés dans les colonnes de séparation et conservés dans des cuves de stockage en vue de leur utilisation ultérieure. L'azote est prélevé directement sous forme gazeuse pendant le processus et acheminé par pipeline chez les clients implantés à proximité.



Figure I.6 : les cigares de stockage des O₂ et N₂ gaz

Chapitre II

Gaz de l'air

1. Composition de l'air

L'air que nous respirons est un mélange gazeux constitué de 78 % d'azote, 21 % d'oxygène et 0,93 % d'argon. Les 0,1 % restants se composent essentiellement de dioxyde de carbone, d'hydrogène et de gaz rares. Donc 99,03% de l'air c'est un mélange d'oxygène et d'azote, la teneur dans l'air en ces deux composants majeurs est à peu près la même sur tout la surface terrestre, ceci est aussi valable pour les gaz rares, alors que la teneur en hydrocarbures, l'hydrogène et le gaz carbonique varient dans certain limites, la teneur dans l'aire en vapeur d'eau est très variables selon les conditions météorologiques et la situation locale. Ces constituants peuvent êtres obtenus par liquéfaction et distillation fractionnaire de l'air.

L'organisation de l'aviation civile internationale (OACI) définit l'air sec selon les bases suivantes :

- a) L'air est considéré comme un gaz parfait.
- b) L'humidité est négligeable.
- c) Les constantes physiques sont les suivantes :
 - Masse molaire : 28.9644 Kg/Kmol
 - Pression atmosphérique au niveau de la mer: 101325 Pa
 - Température au niveau de la mer : 15°C
 - Masse volumique au niveau de la mer : 1.225 Kg/m³
 - Constante universelle de gaz parfait : 8314.32 j/K.Kmol



Figure II.1 : composition de l'air. [7]

1.2 Points d'ébullition des composants de l'air : [8]

Sont données dans le **Tableau 3** : ces points d'ébullition sont mesurés à la pression atmosphérique et il faut noter que les points d'ébullition changent avec la pression. La balance de Kelvin est zéro, au point zéro absolu, qui est la plus basse température qui peut exister dans l'univers. Degrés zéro de Kelvin = $-273,15^{\circ}\text{C}$.

Les unités de Kelvin sont employées couramment dans la science et la technologie cryogéniques car elles sont beaucoup plus pratiques. On peut voir beaucoup plus facilement qui est le plus froid ou le plus chaud, par exemple le point d'ébullition de l'Azote liquide est plus froid que le Argon liquide, qui est plus froid que l'oxygène liquide. **Tableau II.1** : point d'ébullition des principaux gaz de l'air

Fluides	$T_{\text{eb}} \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{eb}} \text{ }^{\circ}\text{K}$
Eau H_2O	100	373.15 K
Propane C_4H_{10}	-42	231 K
Dioxyde de Carbone CO_2	-79	195 K
acétylène	-84	190 K
Oxyde d'azote N_2O	-89	185 K
Méthane CH_4	-162	112 K
Oxygène O_2	-183	90 K
Argon Ar	-186	87 K
Azote N_2	-196	77 K

Les différences des points d'ébullition ont l'influence essentielle sur la séparation des liquides par distillation.

1.3 Les principaux composants de l'air et leurs applications : [1]

Les composants majeurs dans l'air sont l'azote, l'oxygène l'argon avec un pourcentage de 78% et 21% et 0.9% successivement, on va définir leurs propriétés ainsi que leurs utilisations ci après.

1.3.1 L'oxygène :

C'est un gaz dans les conditions normales, incolore, sans saveur, indispensable à la vie et qui réagit vivement en présence d'autre corps chimiques, sa formule chimique O_2 , Numéro atomique $Z = 8$ et sa Masse molaire est 31.9987 g / mole . Point d'ébullition : -183°C , Point de congélation : -219°C .

L'oxygène intervient dans la plupart des procédés industriels dans lesquels des combustions ou réactions chimiques jouent un rôle, depuis le recuit d'acier jusqu'au traitement d'eau

Il est principalement utilisé en :

- Sidérurgie: il est utilisé dans les convertisseurs à oxygène pur pour l'affinage de la fonte et de l'acier.

- Métallurgie: il est employé pour le raffinage de cuivre.il est également utilisé pour le dosage du carbone des métaux.
- Médecine : traitement des insuffisances respiratoires.
- Dans l'industrie de papier: utilisé pour le blanchissement des pâtes à papier.
- Les usines de traitement des eaux usées emploient l'oxygène pour rendre le processus de traitement plus d'efficace et aussi d'augmenter la capacité des bassins pendant les expansions.
- Dans le domaine biologique : mélange à d'autre gaz, il sert à la réalisation d'atmosphère respirable.

1.3.2 L'azote :

L'azote est un gaz dans les conditions ordinaires 15 °C et 1barre. L'azote est un gaz incolore, sans odeur et sans saveur. C'est le composant principal de l'air (78.08 % en volume).

A la pression atmosphérique, pour des températures de -196 °C ; c'est un liquide incolore, un peu plus léger que l'eau. L'azote ne peut entraîner ni la respiration, ni la combustion (gaz inerte), mais joue un rôle essentiel en tant qu'élément de la matière. C'est un gaz ininflammable.

Il est principalement utilisé en :

- Métallurgie: traitement thermique (emmanchement).
- Chimie et pétrochimie: stimulation des puits producteurs d'hydrocarbures, protection de catalyseurs.
- Industrie alimentaire et pharmaceutique : conservation des fruits et de légumes, conditionnement des produits pharmaceutiques et alimentaire.
- Médecine : conservation des produits biologiques, congélation, surgélation, maintien en froid du sang et des tissus vivants.
- L'azote liquide remplace les réfrigérants traditionnels, tels que les fluorocarbones et l'ammoniaque, qui peuvent causer des soucis environnementaux ou de santé. Lors de sont utilisateur dans certain installation de fabrication.

1.3.3 L'argon :

Un gaz rare, inerte, incolore et inodore, il a une grande inertie chimique.

L'argon est le plus utilisé pour le soudage des aciers doux et inoxydables, l'aluminium et les alliages légers. En sidérurgie, et sous forme gazeux est un protecteur contre l'oxydation des métaux .il est utilisé comme un gaz vecteur en chromatographie.

1.4 Les technologies de séparation de l'air : [9]

L'air est séparé pour la production de l'oxygène, de l'azote, de l'argon et dans certain cas spéciaux d'autres gaz rares (krypton, xénon, hélium, néon) par la distillation

cryogénique d'air. Les usines de séparation d'air sont conçues pour produire de l'oxygène, et de l'azote par le processus de la compression, du refroidissement, de la liquéfaction et de la distillation de l'air. Les produits peuvent être fabriqués en forme gazeuse pour l'approvisionnement en canalisation (pipelines) ou en tant que liquide cryogénique pour le stockage et la distribution au près des sites d'utilisation par des camions citernes. Un des plus grands producteurs des usines de séparation d'air est la compagnie Linde, elle a construit approximativement 2800 usines cryogéniques de séparation d'air dans plus de 80 pays et elle domine le marché mondial de fabrications des usines de séparation de l'air.

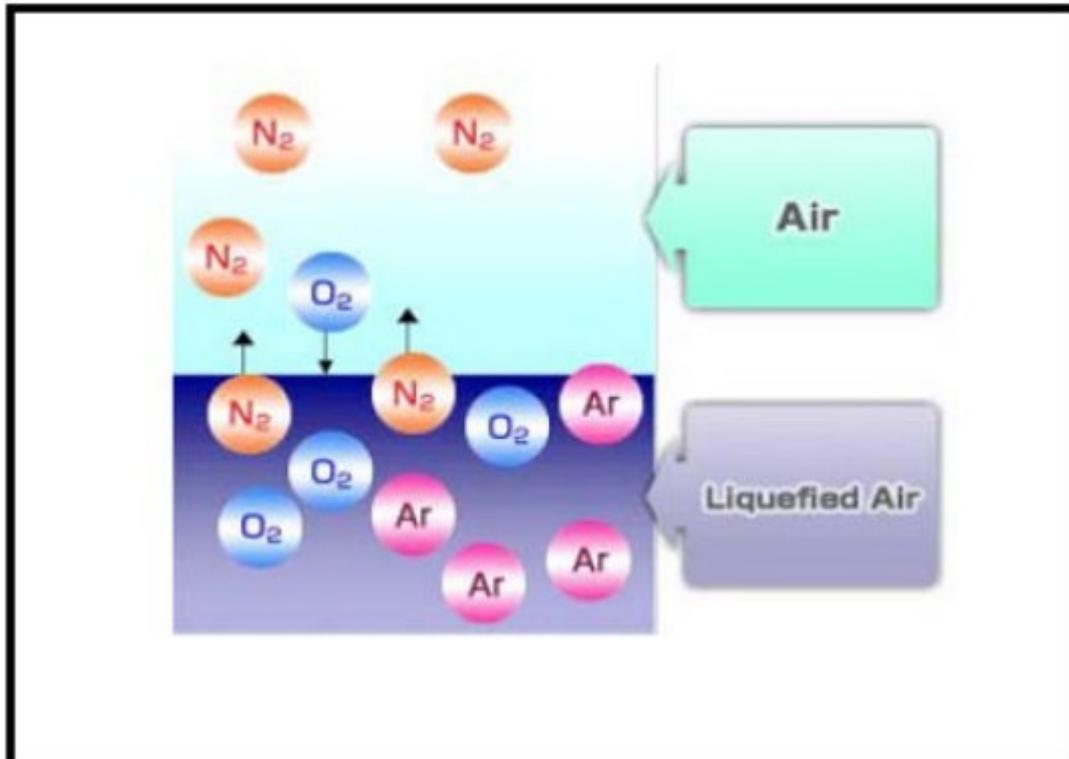


Figure II-2 : Schéma de séparation de l'air. [9]

L'air peut être séparé dans ses composants au moyen de distillation dans les unités spéciales. Les usines dites celle de fractionnement ou de séparation de l'air utilisent un processus thermique connu sous le nom de rectification cryogénique pour séparer les différents composants les uns des autres afin de produire l'azote et l'oxygène de haute pureté sous forme liquide et gazeuse. Les différentes technologies de séparation de l'air qui ont été développées sont :

- la séparation cryogénique
- la séparation par membrane
- la séparation par adsorption
- et autres

Ces différentes technologies s'appliquent selon les différentes conditions sur la quantité et la pureté des produits

2. Risques et précautions d'emplois liés à l'utilisation des gaz industriels

2.1 Gaz industriels :

Les gaz industriels sont des produits qui se présentent sous des états physiques particuliers : gaz comprimé sous pression (oxygène, air,...), gaz liquéfié sous pression (protoxyde d'azote, dioxyde de carbone,...) gaz liquéfié réfrigéré (oxygène liquide, azote liquide, ...). Ils sont disponibles soit sous forme de récipients mobiles (bouteilles notamment) lourds, réutilisables et de maniement complexe, soit sous forme de centrales d'approvisionnement avec réseau de canalisations et prises murales.

2.2 Récipients cryogéniques mobiles:

Les récipients cryogéniques mobiles contiennent un gaz à l'état liquide et qui est soutiré à l'état liquide. Il s'agit le plus souvent de petits récipients portables d'oxygène liquide, essentiellement utilisés par les patients en oxygénothérapie à domicile. Dans les établissements de santé, il existe aussi des récipients de gaz liquides, azote liquide par exemple, dont on utilise les très basses températures en cryochirurgie / cryothérapie, ou pour la conservation d'organes (récipients dits Dewar). Les récipients cryogéniques d'azote liquide, auto-pressurisés ou à pression atmosphérique, ont le statut de dispositif médical.

2.3 Les principales propriétés et caractéristiques des gaz sont les suivantes :

- gaz asphyxiants, inertes et non inertes gaz combustible ou inflammable.
- gaz comburant ou oxydant.
- gaz toxique, gaz corrosif, gaz cryogénique, gaz liquéfié, gaz sous pression.

Les risques, avec les précautions générales à prendre et la conduite à tenir en cas d'incident, sont listés selon qu'ils sont liés à la nature du gaz, à son état physique, au stockage, au transport, à la manutention et aux conditions d'utilisation.

2.3.1 Gaz asphyxiants inertes:

Tous les gaz contenant moins de 20% d'oxygène sont asphyxiants. Les premiers signes d'asphyxie (perte de connaissance ou de motricité) apparaissent dès que la teneur en oxygène est inférieure à 16%. Des pertes de connaissance pouvant conduire jusqu'à la mort sont observées au-dessous de 8%. La perte de connaissance peut être immédiate et sans signe annonciateur. Le risque d'asphyxie peut se produire en cas de fuite dans une atmosphère confinée ou d'inhalation directe par erreur suite à une confusion ou une interversion entre gaz. Un gaz à l'état liquide s'évapore rapidement et conduit à une expansion de volume considérable qui peut générer une atmosphère saturée en gaz asphyxiant.

Les gaz inertes sont des gaz non comburants, ininflammables, non toxiques et non corrosifs, mais qui diluent ou remplacent l'oxygène normalement présent dans l'air,

d'où leur caractère asphyxiant. Ils sont le plus souvent indécélables à l'odorat et on peut les inhaler sans en avoir conscience. Les gaz inertes concernés par le risque d'asphyxie sont notamment l'azote, le dioxyde de carbone, l'hélium (He), l'argon (Ar), le xénon (Xe). Les mélanges composés de ces gaz sont tous asphyxiants.

Précautions générales relatives au risque d'asphyxie :

- La teneur en oxygène dans les locaux doit être comprise entre 20% et 23%.
- L'aération du local de stockage ou d'utilisation est indispensable. Une attention particulière devra être portée aux gaz* plus lourds que l'air qui s'accumulent dans les points bas.

2.3.2 Gaz comburants et Gaz combustibles – inflammables :

1) Gaz comburants :

Ils permettent et accélèrent la combustion, en réagissant vivement avec les matières combustibles (papiers, tissus, plastiques, produits gras, bois, etc...). Les gaz concernés sont notamment l'oxygène, le protoxyde d'azote (pour ce gaz, ce caractère n'apparaît qu'à très haute température seulement), le mélange protoxyde d'azote-oxygène aussi jeu le rôle d'un gaz comburant.

2) Gaz combustibles (inflammables):

Un gaz est inflammable s'il est susceptible de s'enflammer à 20°C et à pression atmosphérique. Il brûle ou explose en présence d'air (ou d'un comburant) et d'une source d'énergie (chaleur, flamme, étincelles, ...). Les gaz de laboratoire tels que l'hydrogène, l'acétylène, le propane sont inflammables.

3. Précautions générales relatives au risque d'incendie, d'explosion et de toxicité :

3.1 Gaz inflammable :

- Si l'aération du local de stockage est indispensable, la propreté du lieu de stockage est nécessaire pour réduire les risques d'inflammation. Aucune substance inflammable ne doit être présente. Toute source de feu est à proscrire : moteur, étincelles, circuit électrique, cigarette, flamme nue, et fumer à proximité est interdit.
- La température du local ne doit pas excéder 50°C.
- Des appareils de lutte contre l'incendie sont présents et en bon état de fonctionnement. Ils sont à vérifier périodiquement.

3.2 Gaz toxiques :

Les gaz toxiques, au sens de la réglementation sur les matières dangereuses, tels que le monoxyde de carbone et le chlore utilisés dans les laboratoires. Ils nécessitent des précautions très particulières notamment en raison des risques de fuite.

4. Risques, précautions générales liées à l'état physique du gaz :

Selon la quantité de gaz introduite dans les récipients qui les contiennent, la température interne et l'isolation, les gaz se présentent soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide. On distingue ainsi les gaz cryogéniques, les gaz liquéfiés et les gaz comprimés selon les termes standards de la Pharmacopée européenne. La réglementation du transport des matières dangereuses par route (ADR) distingue respectivement les gaz liquéfiés réfrigérés, les gaz liquéfiés sous pression et les gaz comprimés). La plupart des gaz sont incolores et inodores. Par conséquent, ni une odeur particulière ni des vapeurs colorées ne permettent d'identifier un gaz et de signaler sa présence dans l'air ambiant.

4.1 Gaz plus lourds ou plus légers que l'air :

Un gaz plus lourd que l'air aura tendance à descendre et à rester au sol, et en l'absence d'aération, à s'accumuler sans se diluer dans l'air. Ainsi, le protoxyde d'azote, le dioxyde de carbone, et l'argon sont responsables d'un risque d'asphyxie dans les sous-sols mal aérés ou les locaux confinés. Les vapeurs gazeuses provenant de l'évaporation de gaz cryogéniques par fuites ou déversement accidentel (oxygène et azote liquide par exemple) sont très denses, car à très basses températures, et elles forment, par condensation de l'humidité atmosphérique, un brouillard blanc situé au-dessus du niveau du sol, s'étendant rapidement et pouvant s'introduire dans tout point bas. Les gaz plus légers que l'air, par exemple l'hydrogène, l'hélium, le gaz naturel, auront tendance à se concentrer au niveau du plafond d'où un risque d'asphyxie par déplacement de l'oxygène dans les locaux bas de plafond, voire à occuper tout le volume des locaux en cas de vaporisation massive de gaz cryogénique.

4.2 Gaz cryogéniques et Gaz liquéfiés :

4.2.1 Gaz cryogéniques :

Les gaz cryogéniques sont à l'état de liquides à très basse température, et sont contenus dans des récipients dits cryogéniques, parfois mobiles. Le risque des gaz cryogéniques est multiple pour le manipulateur :

- risque de brûlures (ou de gelures) par le froid en cas de déversement ou de projection de liquide.
- risque d'éclatement du récipient par surpression en cas d'obturation du dispositif de mise à l'air libre ou de l'évent avec projection d'éclats du récipient et du liquide cryogénique.

- risques liés à la nature du gaz en cas de vaporisation massive, - risque de fragilisation et de bris des matériaux non adaptés au contact avec l'azote liquide.

=> **Cas particulier de l'oxygène liquide** : En s'évaporant à température ambiante, l'oxygène liquide peut augmenter de plusieurs centaines de fois son volume. Le dégagement peut se produire lors des transferts et il sera d'autant plus important en cas de renversement accidentel. Du fait de son pouvoir comburant, le risque est celui d'une inflammation des vêtements ou de toute autre matière inflammable à la moindre étincelle (interrupteur,...), d'où un risque de brûlures en cas d'inflammation ou d'incendie.

=> **Cas particulier de l'azote liquide** : En s'évaporant à température ambiante, l'azote liquide peut augmenter de plusieurs centaines de fois son volume. Le dégagement peut se produire lors des transferts et il sera d'autant plus important en cas de renversement accidentel. Du fait de son caractère inerte, il y a un risque d'asphyxie, notamment dans les sous-sols mal aérés ou dans les locaux confinés.

4.2.2 Gaz liquéfiés:

Les gaz liquéfiés sont à l'état liquide à température ambiante et sous pression. La phase liquide est surmontée d'une phase gazeuse elle-même sous pression. Ils sont généralement conditionnés en bouteilles identiques à celles des gaz sous pression. Lors de l'utilisation, le soutirage du liquide entraîne une évaporation instantanée avec un refroidissement intense. Le risque de brûlures (ou des gelures) par le froid peut se produire en cas de projection de liquide lors de l'ouverture du robinet. Ce risque est aggravé si la bouteille est couchée ou si elle est équipée d'un tube plongeur.

5. Précautions générales relatives au risque de brûlure par le froid :

- Éviter tout contact avec le liquide.
- Manipuler les équipements avec des lunettes (ou visières) de protection et des gants adaptés aux gaz cryogéniques. Ne jamais toucher à mains nues les parties froides ou givrées du matériel.
- S'écarter des écoulements et faire attention aux accumulations de gaz dans les points bas.
- Utiliser les bouteilles fixées en position verticale. Ne pas ouvrir le robinet lorsque la bouteille de gaz liquéfié est renversée ou à l'horizontale.

5.1 Gaz sous haute pression:

Les gaz sous des pressions supérieures à 25 la pression expose à des risques d'éclatement des bouteilles ou du détendeur, de projection ou de propulsion de la

bouteille ou du détendeur, et de coup de feu. Les pressions indiquées correspondent à la température de 15°C, mais la pression augmente avec la température. Les gaz liquéfiés contiennent une très grande quantité de gaz ; l'augmentation de pression obtenue par élévation de la température est beaucoup plus forte qu'avec les gaz comprimés. Pour éviter les risques d'explosion, les robinets sont équipés d'un disque de rupture. Le récipient est conçu pour posséder une résistance intrinsèque suffisante dans les conditions normales d'utilisation. Tous les gaz en bouteille sont concernés et se présentent :

- à l'état gazeux comprimé :

Les bouteilles sont généralement à 200 bars à 15°C (cas de l'oxygène). Pour mémoire, une pression de 1 bar équivaut à 1 kg par cm².

- à l'état liquéfié :

Les bouteilles de dioxyde de carbone et de protoxyde d'azote ont généralement une pression d'environ 50 bars à 15°C. Différents risques sont associés à la haute pression :

- risque d'éclatement des bouteilles par élévation de pression causée par une augmentation de la température.
- risque d'éclatement du détendeur s'il n'est pas adapté à la pression de la bouteille.
- risque de projection du détendeur lors de l'ouverture du robinet de bouteille en cas de raccordement erroné (sur un filet du pas de vis, diamètre ne correspondant pas...).
- risque de projection ou de propulsion de la bouteille en cas de rupture au niveau du robinet par chute d'une bouteille non arrimée. Ce risque peut aussi se produire avec une bouteille de gaz liquéfié exposée à une très forte chaleur.
- risque de coup de feu avec les bouteilles d'oxygène.

6. Précautions générales relatives aux gaz sous haute pression :

- Ne pas dépasser une température de 50°C lors du stockage, le risque étant réel à partir de 65 °C.
- Arrimer les bouteilles de capacité supérieure à 5 litres avec un moyen approprié (chaînes, crochets...), afin de les maintenir en position verticale et d'éviter toute chute.
- Ne pas manipuler une bouteille dont le robinet n'est pas protégé par un chapeau, à l'exception des bouteilles d'une capacité inférieure à 5 litres.
- Ne jamais transvaser de gaz sous pression d'une bouteille à l'autre.

- Utiliser seulement les équipements spécifiques pour les raccordements aux bouteilles. La compatibilité au gaz et à la pression doit avoir été démontrée.
- Ne jamais se placer face à la sortie du robinet ni exposer le patient au flux gazeux lors de l'ouverture du robinet. Lors de l'ouverture d'une bouteille avec robinet manodétendeur intégré (RDI), éviter de se placer face à un des orifices de sortie du gaz : olive, prise médicale et soupape de sécurité (si elle est repérée). L'utilisateur doit se placer de côté.
- Ne jamais ouvrir le débitmètre avant le robinet.
- Ouvrir progressivement et sans forcer le robinet. Ne pas ouvrir le débitmètre directement au débit maximal. Privilégier le passage par les débits intermédiaires.
- Ne jamais utiliser une bouteille présentant un défaut d'étanchéité. Ne jamais utiliser une bouteille qui a subi un choc ou une chute, et le signaler par étiquetage. [10]

Chapitre III

Adsorption et fonctionnement du tamis moléculaires

I- L'adsorption : [11]

1. Introduction :

L'adsorption peut être définie comme l'opération unitaire de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'un mélange permettant ainsi leur séparation.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appelons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- l'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.
- l'adsorption chimique ou chimie sorption ou encore adsorption activée.

2. L'adsorption chimique :

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant, ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

3. L'adsorption physique :

La physisorption est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface. Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface. Ce deuxième type d'adsorption est celui qui nous intéresse au premier lieu, parce qu'il intervient dans les différentes utilisations des tamis moléculaires, il n'y a pas de liaison chimique entre les molécules adsorbées et le solide, c'est un cas d'équilibre entre (solide-gaz).

II- UTILISATIONS INDUSTRIELLES DE L'ADSORPTION :

1. **Séparations gazeuses :** La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination

d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures.

2. Séparations liquides :

Dans ce type d'opération entrent l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures.

Caractéristiques des adsorbants industriels :

Les adsorbants industriels doivent avoir les qualités suivantes :

- une haute capacité d'adsorption.
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- une sélectivité élevée.
- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.
- une grande inertie chimique.
- un prix peu élevé.

Sélectivité des adsorbants :

Pour que l'adsorption ait lieu il faut qu'il ait attraction entre les molécules du corps ou d'impuretés à adsorber et la surface de l'adsorbant avec des forces d'attraction faibles (Van Der Waals).

Il faut que le diamètre des impuretés adsorbées soit inférieur à celui des pores de l'adsorbant qui joue un rôle de piège à molécules, ainsi selon la nature de l'adsorbant et celle de l'impureté à adsorber, on définit une sélectivité des adsorbants. [8]

Tableau III.1 : sélectivité des adsorbants

Impuretés	Gel de silice	Alumine	Tamis
Eau	+	+	+
Hydrocarbures	+		+
CO₂	+		+
Oxydes d'azote	à basse température		à température ambiante
Ozone			+

3. PRINCIPAUX ADSORBANTS INDUSTRIELS :

Les adsorbants les plus utilisés sont :

- les charbons actifs, à base de carbone, préparés à haute température sont utilisés pour la régénération des solvants, la purification de CO₂ et des gaz industriels et le fractionnement des hydrocarbures.
- les oxydes d'aluminium (Al₂O₃ -n H₂O), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement

hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.

- les silices (silica gel : $\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$) fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.

- les tamis moléculaires, ce sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.

Quelques propriétés physiques de certains adsorbants sont regroupées dans le **tableau III.2** ci-dessous :

Nature	porosité interne (%)	degré de vide externe (%)	masse volumique ρ_b (g/cm³)	surface spécifique (m² /g)
alumine activée	30-40	40-50	0.72-0.88	200-300
tamis moléculaire	45-55	35	0.65-0.70	60-700
charbon actif	55-75	35-40	0.16-0.48	600-1400

3-1 REGENERATION ou "STRIPPING" :

L'adsorption physique est un phénomène réversible et l'opération de régénération est très importante dans l'industrie.

Puisque l'adsorption est exothermique, le stripping est endothermique. Il peut être accompli de l'une des manières suivantes :

- en élevant la température du solide afin que la tension de vapeur du soluté adsorbé devienne supérieure à sa pression partielle dans la phase gazeuse

- en réalisant un vide au dessus du solide de sorte que la pression totale soit inférieure à la tension de vapeur de l'adsorbat. Il faudra cependant fournir suffisamment de chaleur pour éviter une baisse de température due à l'endothermicité.

- en faisant circuler une vapeur inerte à travers l'adsorbant afin de maintenir la pression partielle de l'adsorbat inférieure à la pression d'équilibre de l'adsorbat sur le solide. On peut utiliser à cet effet une vapeur surchauffée dont la condensation partielle fournira les calories nécessaires à condition que les phases liquides présentes soient immiscibles

- en traitant le solide avec une autre vapeur qui en s'adsorbant préférentiellement déplace le soluté préalablement adsorbé (c'est le phénomène d'élution).

3-2 LOIS GENERALES DE L'ADSORPTION PHYSIQUE :

On peut déjà dégager quelques lois simples concernant l'adsorption physique :

- les gaz facilement condensables s'adsorbent en grande quantité (l'adsorption augmente avec le point d'ébullition de l'adsorbat).
- l'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant.
- l'adsorption croît avec la pression opératoire et décroît avec la température.
- l'adsorption croît avec la température critique de l'adsorbat.
- un gaz ou une vapeur adsorbé(e) préférentiellement déplace les autres gaz qui ont été adsorbés auparavant (élution).
- les molécules polaires s'adsorbent préférentiellement sur les adsorbants polaires.

4. EQUILIBRES D'ADSORPTION

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

4.1 MODES DE REPRESENTATION :

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

- les isothermes où l'on porte la masse de soluté (m) adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante
- les isobares qui traduisent les variations de m en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat dans la phase gazeuse
- les isostères qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse adsorbée constante.

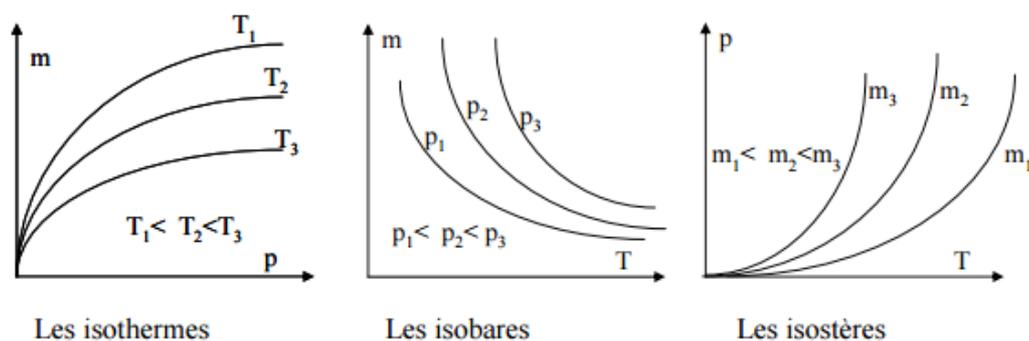


Figure III.1 : les équilibres d'adsorption

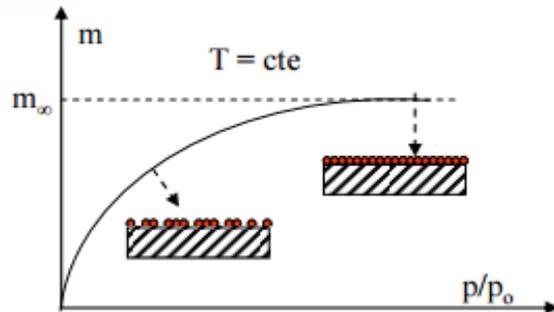
4.2 LES ISOTHERMES :

BRUNAUER a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux :

- type 1 : c'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique

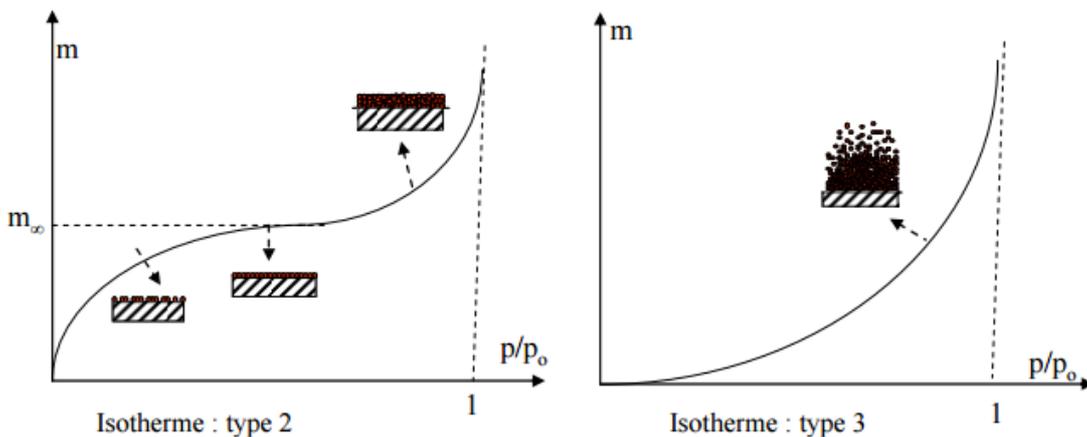
Remarque :

p représente la pression partielle
 p_0 la tension de vapeur du soluté, et
 p/p_0 l'activité ou saturation relative du soluté.



- type 2 : c'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie

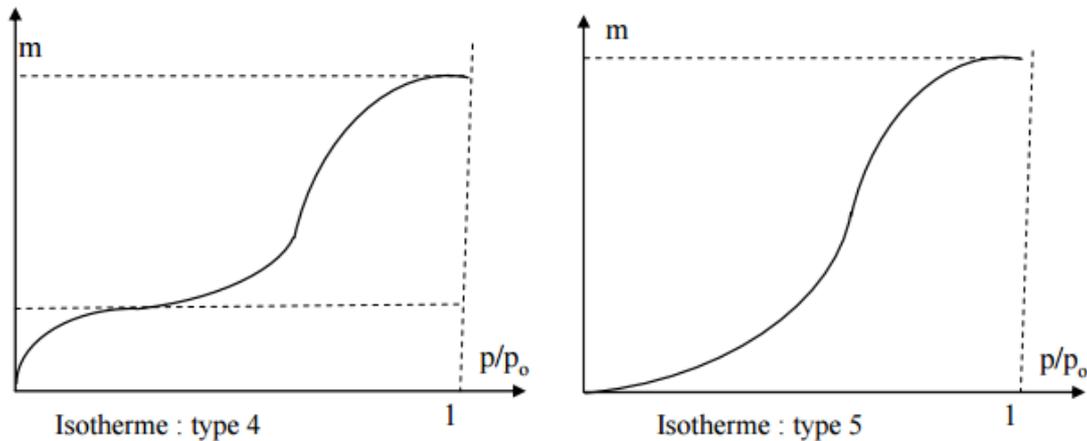
- type 3 : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. [11]



- type 4 : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

- type 5 : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une

ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.



4.3 Rappel sur la théorie de l'adsorption :

Il n'est pas de notre propos de discuter toutes les théories de l'adsorption mais nous allons en considérer brièvement quelques-unes.

4.3.1 Théorie de LANGMUIR : [11]

Moyennant les hypothèses suivantes :

- les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
 - tous les sites sont identiques
 - chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire
 - l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface
- LANGMUIR a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (1)$$

Où :

K_L est une fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption d'une molécule de soluté. Les sites étant considérés comme isoénergétiques et les molécules adsorbées parfaitement indépendantes les unes des autres, cette enthalpie d'adsorption est donc constante.

m : est la masse de soluté adsorbé à la pression partielle P par l'unité de masse d'adsorbant frais et m_{∞} est la masse qui serait adsorbée si toute la surface était complètement recouverte par une couche monomoléculaire de soluté

L'équation de LANGMUIR représente assez convenablement les isothermes de type 1.

Si la pression partielle P est très faible, l'équation (1) s'écrit : $m = m_{\infty} K_L P$ (2)

L'isotherme est ainsi linéaire et on retrouve la loi d'HENRY.

Si P est très grande, alors $m \cong m_{\infty}$ et la quantité adsorbée devient indépendante de la pression partielle.

Dans l'intervalle de pression intermédiaire, on peut écrire l'équation de LANGMUIR sous la forme :

$$P/m = 1/k_L m_{\infty} + P/m_{\infty}$$

Si l'on porte P/m en fonction de P à température constante, on obtient une droite de pente $1/m_{\infty}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(k_L m_{\infty})$, ce qui permet de déterminer k_L et m_{∞} .

4.3.2 Théorie de B.E.T : [11]

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une généralisation de la théorie de LANGMUIR à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par LANGMUIR. La principale différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. La chaleur libérée au cours de l'adsorption sur de tels sites est alors égale à la chaleur normale de liquéfaction. L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couche est :

$$m/m_{\infty} = \frac{C(P/P_0)}{(1-P/P_0)[1+(C-1)P/P_0]} \quad (4)$$

Où :

m est la masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant

m_{∞} la masse qui serait adsorbée si l'adsorbant était entièrement recouvert d'une monocouche

P la pression partielle de soluté

P_0 la tension de vapeur du soluté

Le paramètre C est une fonction de la température, de la chaleur d'adsorption des molécules sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction.

L'équation de B.E.T. peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{(P/P_0)}{m(1-P/P_0)} = \frac{1}{m_{\infty}C} + \frac{C-1}{m_{\infty}C} \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

En portant les variations observées du terme $(P/P_0)/[m(1-P/P_0)]$ en fonction de la saturation relative (P/P_0) de la phase gazeuse en soluté, on obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine $[1/(m_{\infty}C)]$ et la pente $[(C-1)/(m_{\infty}C)]$ permettent d'évaluer la masse m_{∞} qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche monomoléculaire de soluté.

Connaissant le volume et la surface occupés par une molécule adsorbée, on déduit facilement la surface spécifique.

Notons que l'équation de B.E.T., pour un nombre n fini de couches, s'écrit sous la forme

$$m/m_{\infty} = \frac{P/P_0}{1 - (n+1) \frac{C(P/P_0)}{(1-P/P_0)}} \quad (6)$$

$C > 1$ et $n = 1$: on obtient une isotherme de type 1

$$m/m_{\infty} = \frac{C(P/P_0)}{(1-P/P_0)} \quad (7)$$

$C > 1$ et $n > 1$: on obtient une isotherme de type 2

$C < 1$ et $n > 1$: une isotherme de type 3

III- LES ADSORBEURS INDUSTRIELS

1. Les tamis moléculaires cristallins:

Sont des solides caractérisés par l'existence de canaux et cavités pouvant accueillir des entités hôtes telles que des ions, des molécules organiques, des nano objets... Les zéolithes font partie de ces composés et sont définies comme des tecto-alumino-silicates poreux, dont la charpente est formée par l'enchaînement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 reliés entre eux par leurs sommets ($T=Si, Al$). Ainsi, ~130 types de charpentes sont répertoriés et des composés adoptant de nouvelles topologies sont régulièrement découverts; ces divers types diffèrent par la taille des canaux et cavités formés, par la dimensionnalité des canaux (unidimensionnels, bidimensionnels avec ou sans intersection entre les canaux...). La substitution d'un atome de silicium de la charpente zéolithique par un atome d'aluminium introduit une charge négative (SiO_4 ou AlO_4^-) qui doit alors être compensée par un cation (cation compensateur de charge) résidant à l'intérieur des canaux de la zéolithe. Des structures cristallines poreuses existent également pour les aluminophosphates qui possèdent alors une charpente électriquement neutre mais polaire. Les tamis moléculaires cristallins incluent également des composés présentant des atomes en coordination autre que tétraédrique.

Grâce à leurs caractéristiques structurales (canaux et cavités) et électroniques (charpente chargée), les tamis moléculaires sont utilisés dans de nombreux procédés physico-chimiques : échange cationique, séparation moléculaire, catalyse, et plus récemment, comme constituants de matériaux composites. Par exemple, les propriétés catalytiques sélectives du tamis moléculaire de type de charpente MFI font que ce

matériau est utilisé pour la conversion du méthanol en essence. Un second exemple est l'adsorption de p-nitroaniline dans les tamis moléculaires de type MFI et AFI. Cette molécule organique polaire forme à l'état natif des cristaux centrosymétriques ne présentant pas de propriétés de doublage de fréquence (génération d'un faisceau de fréquence ν_2 à partir d'un faisceau de fréquence). Lorsque cette molécule est adsorbée dans les canaux. [12]

2. DESSECHAGE ET ELIMINATION DES IMPURETES :

2.1 L'effet de la présence des impuretés :

L'air sort de la colonne de lavage saturé en eau, est envoyé vers les adsorbants, où il sera purifié complètement de l'humidité, du gaz carbonique et des hydrocarbures (méthane ou l'acétylène).

Ces derniers peuvent être un danger pour la sécurité de l'installation parce qu'ils forment des cristaux par leur changement de phase (dépôts solides), ce qui influence le fonctionnement de l'installation, les très basses températures nécessitent pour liquéfier l'air vont voir l'humidité et le CO_2 à leur température de cristallisation.

Ces cristaux vont provoquer l'encrassement des parois internes et de bouchages des échangeurs REVEX, ce qui entraîne à long terme la réduction du débit d'air. Ce dépôt solide se dépose sur les parois de l'échangeur réversible avec une épaisseur grandissante en fonction de temps ce qui tend à faire diminuer la quantité de chaleur et donc il conduit à une variation du gradient de température à l'intérieur du passage d'air. Ce mauvais échange de chaleur engendrera une difformité du dépôt solide sur la surface libre qui deviendra hétérogène.

Le méthane CH_4 et l'acétylène C_2H_2 , qui n'atteignent pas leurs températures de liquéfaction et restent en phase vapeur dans les différents liquides de la haute colonne, forment un mélange explosif quand leur concentration augmente dans la cuve de liquide riche en oxygène et dans le bain oxygène liquide au niveau du bloc condenseur.

2.2 Elimination des impuretés contenues dans l'air du procédé :

Les impuretés existantes dans l'air de procédés tel que CO_2 , humidité et hydrocarbures sont dangereuses pour les équipements en aval du TC, pour cela, le constructeur a réfléchi de mettre un système capable d'éliminer ces substances, la conception d'un système d'épuration d'air étant difficile à réaliser et très coûteuse.

Les initiateurs de projet (COX) ont utilisé les caractéristiques même de ces impuretés pour s'en débarrasser c'est-à-dire que le CO_2 et H_2O sont débarrassés dans les REVEX en phase gazeuse et les hydrocarbures sont éliminés en phase liquide à travers des filtres, mais ce procédé de séparation devient moins efficace donc il a été remplacé par les tamis moléculaires adsorbants **Figure III.4.**

3. Description de la section des tamis moléculaire :

Le procédé de déshydratation utilisé à la centrale à oxygène (COX) est le procédé d'adsorption par tamis moléculaires qui est généralement le procédé le plus utilisé.

Ce système mettant en amont de l'échangeur fonctionne à température moyenne de 12°C à peu près, qui est assurée par les tours de refroidissement,

3.1 La section de déshydratation:

Cette section est constituée essentiellement de :

♣ Deux adsorbants à lit fixe contenant 6100 Kg d'alumine qui adsorbent l'humidité, et de 19100kg de tamis moléculaires de type 13X adsorbant de CO₂ et même des hydrocarbures. En période d'exploitation, un sécheur adsorbe alors que le deuxième est en phase régénération avec l'azote impure venant des REVEX en passant par une résistance et un accumulateur de chaleur, la durée de service de l'adsorbant ainsi que sa régénération est de 3 à 4 heures ; 1 heure pour le chauffage et 2 heures pour refroidissement, l'air sort de l'adsorbant à T=19°C vers les échangeurs REVEX.

a) L'alumine :

Formule chimique Al₂O₃

L'alumine a été choisie en raison de sa grande sélectivité pour les molécules polaires tel que d'eau, cet adsorbant est stable jusqu'à 500°C, sa régénération se fait par voie thermique entre 200°C et 250°C, il est surtout utilisé pour séchage dynamique des gaz.



Figure III.2: l'alumine

b) Le 13X (Zéolite) :

Formule chimique n'est pas connue.

Une Zéolite, ou zéolithes (du latin zéolithus, du grec zéo ou zein (Bouillir) et lithos (la pierre) est un minérale appartenant à la famille des aluminosilicates de métaux des groupes IA et IIA du tableau périodique des éléments, tel (le calcium, le magnésium, et le potassium).

La composition des zéolites et proche de celle des argiles, leur formule chimique, très variable, elle respecte le squelette suivant :

$\text{Na}_{x_1} \text{Ca}_{x_2} \text{Mg}_{x_3} \text{Ba}_{x_4} \text{K}_{x_5} \text{Al}_{x_6} [\text{Si}_{x_7} \text{O}_{x_8}]_{x_9} \text{H}_2\text{O}$, ou x_1 à x_9 sont des entiers positifs ou nuls.

Par exemple la natrolite a pour formule $\text{Na}_2[\text{Si}_3 \text{Al} \text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les zéolites sont des polymères inorganiques cristallins structurellement complexes, basés sur une suite indéfinie.

Les zéolites peuvent être naturelle se forment sur des terrains ou les roches et les cendres volcanique ont réagi avec les eaux souterrains alcalines et aussi dans les couches de dépôts organiques des bassins superficiels, cette formation dure plusieurs centaines ou milliers d'années. Les zéolites sont très rarement pures car elles sont généralement contaminés et à divers degrés par d'autre minéraux métalliques, du

quartz ou d'autres zéolites. Pour cette raison, les zéolites naturelles sont exclues de beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles. Les zéolites synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme, ces paramètres sont extrêmement importants pour certaines applications telles que les utilisations catalytiques en lit fluidisé (pour l'industrie pétrolière en particulier) et pour les utiliser comme des adsorbants. [1]

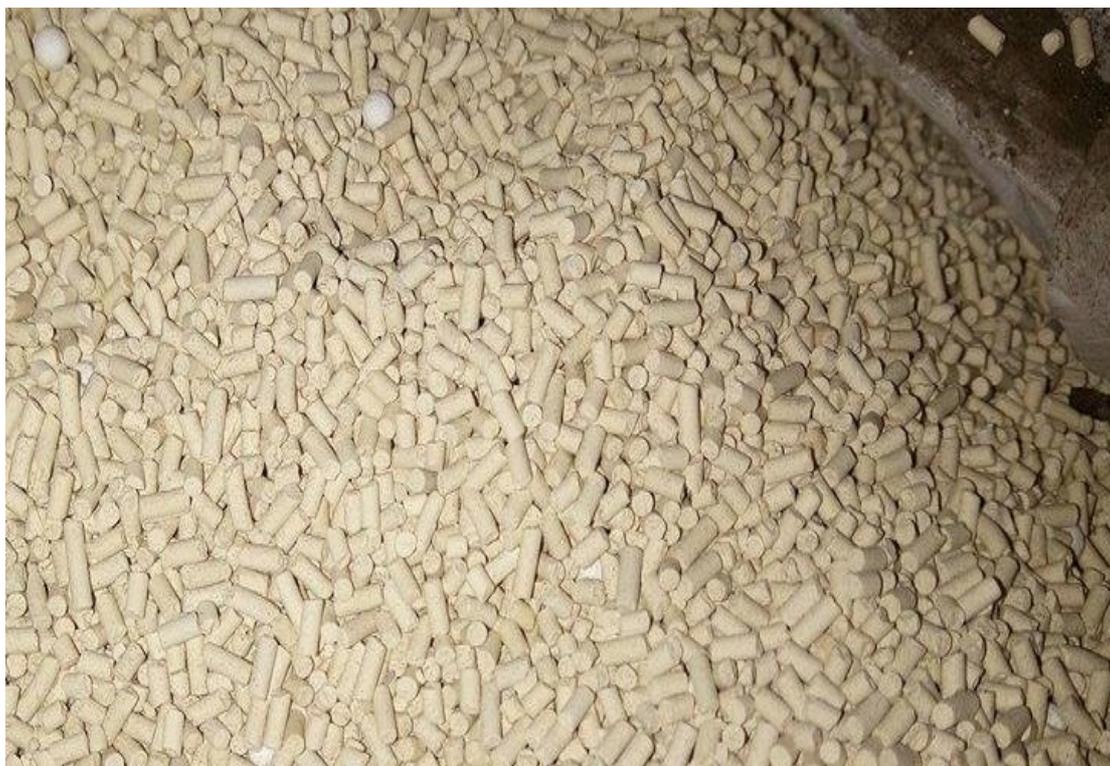


Figure III.3 : Le (zéolite) 13X

- Les zéolithes de type faujasite (FAU) :

La structure faujasite (FAU) est constituée de 24 tétraèdres TO_4 reliés de manière à former 8 cycles à 6 tétraèdres et 6 cycles à 4 tétraèdres, qui forment un cube-octaèdre encore appelé cage sodalite ou cage β . La structure peut se décrire comme un assemblage de cube octaèdres reliés les uns aux autres par des prismes hexagonaux (figure III.4). Cet assemblage fait apparaître une grande cavité polyédrique à 26 faces appelées supercage (ou cage α) qui constitue l'unité de base de la microporosité de cette zéolithe. Les supercages sont assimilées à des pseudo-sphères de 13 Å de diamètre et d'environ 850 Å³ de volume. Elles communiquent entre elles par l'intermédiaire d'ouvertures à 12 atomes d'oxygène (7,4 Å de diamètre), ce qui permet l'accès à de nombreuses molécules. La cage β a un diamètre de 7 Å et un volume de 160 Å³ environ. Elle est connectée à la supercage par des ouvertures à 6 atomes d'oxygène de 3 Å de diamètre environ. Elle est donc inaccessible au CO_2 .

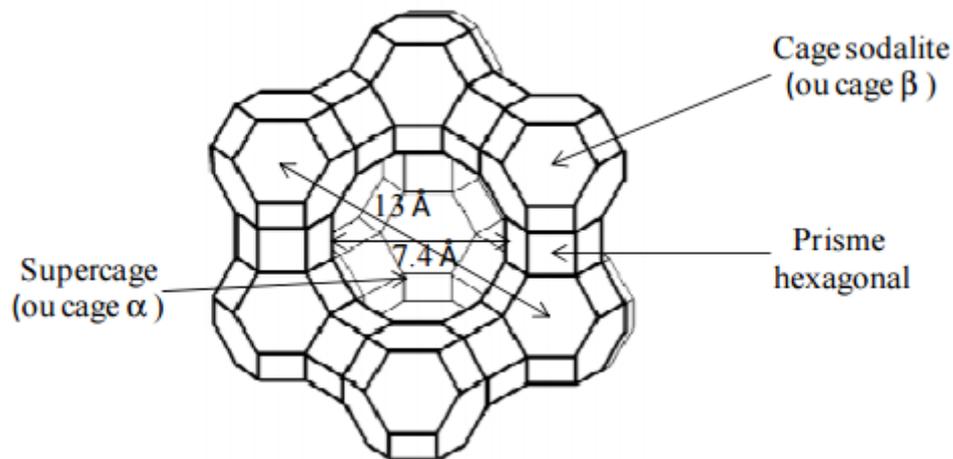


Figure III.4 : Représentation de la structure faujasite. [13]

La maille élémentaire de la faujasite comprend 8 cages α et 16 prismes hexagonaux, formant une structure cubique à faces centrées. Son paramètre de maille varie de 24,2 à 24,8 Å selon le nombre d'aluminium de la charpente et les cations de compensation (nature et nombre). On distingue deux types de zéolithes faujasite (formule de maille $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{192-x}\text{O}_{384}$ avec x le nombre d'aluminium et de sodium dans la structure) selon la composition et le rapport Si/Al : La faujasite X dont le rapport Si/Al est compris entre 1 et 1,5. La faujasite Y dont le rapport Si/Al est supérieur à 1,5. Ces zéolithes sont synthétisées par voie hydrothermale. Cette technique ne permet pas d'obtenir un rapport Si/Al supérieur à trois. La valeur des rapports Si/Al de la zéolithe obtenue dépend principalement de la proportion de chacun des constituants de l'hydrogel de départ. [13]

On a aussi :

- ♣ Un refroidisseur de gaz de régénération par l'azote impure de la boîte froide.
- ♣ Un tour de lavage pour refroidir l'air comprimé et éliminer les poussières afin d'éviter l'érosion et le colmatage des tamis.
- ♣ Un réchauffeur de gaz de régénération (résistance électrique) et un accumulateur de chaleur.
- ♣ Un analyseur de CO_2 en ligne situé à la sortie de la section de D'adsorbent mesure la teneur en CO_2 du gaz traité.

Le gaz d'alimentation sortant du refroidisseur E2416 à 13°C et 5.1 bar avec un débit de 71000Nm³/h et sort à 15°C, 70000 Nm³/h, une pression de 4.8 bars.

Il traverse de haut en bas les sécheurs qui réduisent la teneur en eau à moins de 1 ppm et 0ppm de CO_2

Après, le gaz d'alimentation est envoyé aux échangeurs de refroidissement(REVEX) de la section de liquéfaction.

- Les différentes phases de fonctionnement des tamis sont:

A- Pressurisation : C'est une opération permettant d'augmenter graduellement la pression d'adsorbent qui va entrer en service pour éviter les problèmes de différence de pression pendant la permutation des adsorbents.

B- Adsorption : Une opération qui dure 3 heures et 20 min, elle est réalisée à haute pression (5.1bar) avec une température de fonctionnement de 13°C.

C- Régénération :

En industrie, la régénération des adsorbants solides (charbon actif, zéolithes...) après saturation est une opération indispensable compte tenu des coûts élevés des adsorbants utilisés. Plusieurs procédés, dont la régénération thermique (TSA : Température Swing Adsorption) sont souvent utilisés. Cependant, certains solides (tel que le charbon actif) sont difficilement régénérables, du fait de leur sensibilité à haute température. Par conséquent, seules les espèces adsorbées faiblement liées seront désorbées, d'où une régénération partielle de l'adsorbant. Dans le cas des zéolithes (exemple : 13 X), la régénération de l'adsorbant à haute température est meilleure que dans le cas du charbon actif, due à leurs structures poreuses bien cristallisées. Cependant, l'application d'une température élevée (> 500°C) lors des traitements de régénération sur ce type d'adsorbants (zéolithes) peut détruire certains sites d'adsorption ou causer l'effondrement de la structure. Par conséquent, cela entraîne une perte de capacité d'adsorption. Selon la température de désorption utilisée (cycles d'adsorption/désorption), les quantités des espèces adsorbées peuvent diminuer à cause de l'adsorption irréversible des espèces (formation des carbonates par exemple).

La phase de régénération consiste en deux étapes :

3-1 L'étape de chauffage : qui dure 1 heure jusqu'à une température de 198°C se compose de trois séquences :

a) Heating rump up:

Le lit est chauffé graduellement pendant 20mn, temps durant lequel la température du gaz de régénération passe de 120 à 200 °C.

b) Heating steady:

Chauffage du gaz de régénération avec une température constante de 200 °C pendant environ 25mn.

c) Heating rump down:

La température du gaz de régénération diminue graduellement pendant 15 mn durant lesquelles la température passe de 200 à 120 °C.

3-2 Refroidissement :

Le cycle de refroidissement qui suit le cycle de chauffage, refroidit le lit à la température d'adsorption et dure 01h45mn.

D- Dépressurisation :

Cette étape se fait à l'aide de deux types de vanne ; une vanne régulatrice permet d'assurer une dépressurisation lente, et une vanne tout ou rien s'ouvre complètement pour une dépressurisation rapide cette opération dure 5 min

3.2 Schéma et cycle d'installation:

L'épuration de l'air par adsorption des impuretés après la compression (humidité, CO₂, Hydrocarbure, oxyde d'azote, Ozone) se réalise au niveau de la double bouteille remplies chacune d'adsorbant constitué d'un lit d'alumine et un lit de tamis moléculaire.

Adsorbent :

Code de désignation A2626 A, A2626 B

Conditions d'adsorption :

Tableaux III.3 : caractéristiques des adsorbents

Gaz brut	air (CO ₂ ≤ 800 ppm)
Débit de gaz	100000 Nm ³ /h
pression d'adsorption	6.9 bar
température d'adsorption	285(12) K (°C)

Adsorbents :

nombre d'adsorbents	2-horizontal
diamètre intérieur	4.2 m
Longueur cylindrique	6.487 m
Longueur totale grille porteuse	8.5 m
section grille porteuse	31.149 m ²
Longueur totale récipient int	8.607 m
temps d'adsorption	3.4 h

chute de pression (déversement)	28 mbar
---------------------------------	---------

Garnissage des adsorbeurs :

adsorbant –haut	tamis moléculaire UOP 13X-APG
quantité par adsorbeur	19100 kg
hauteur	0.95 m
adsorbant-bas	gel d'alumine 2-5 mm
quantité par adsorbeur	6100 kg
Hauteur	0.25 m
volume total d'adsorbant	38.65 m ³
auteur total	1.2 m

Régénération :

gaz de régénération	gaz résiduel CB N2 impur)
débit du gaz de régénération	20000 Nm ³ /h
pression du gaz de régénération	1.05 bar
température (entr.ads)	453(180) K (°C)
chute de pression (déversement)	32 mbar
temps de réchauffement	0.95 h
temps de refroidissement	2.12 h
sens réchauffement/refroidissement	descendant

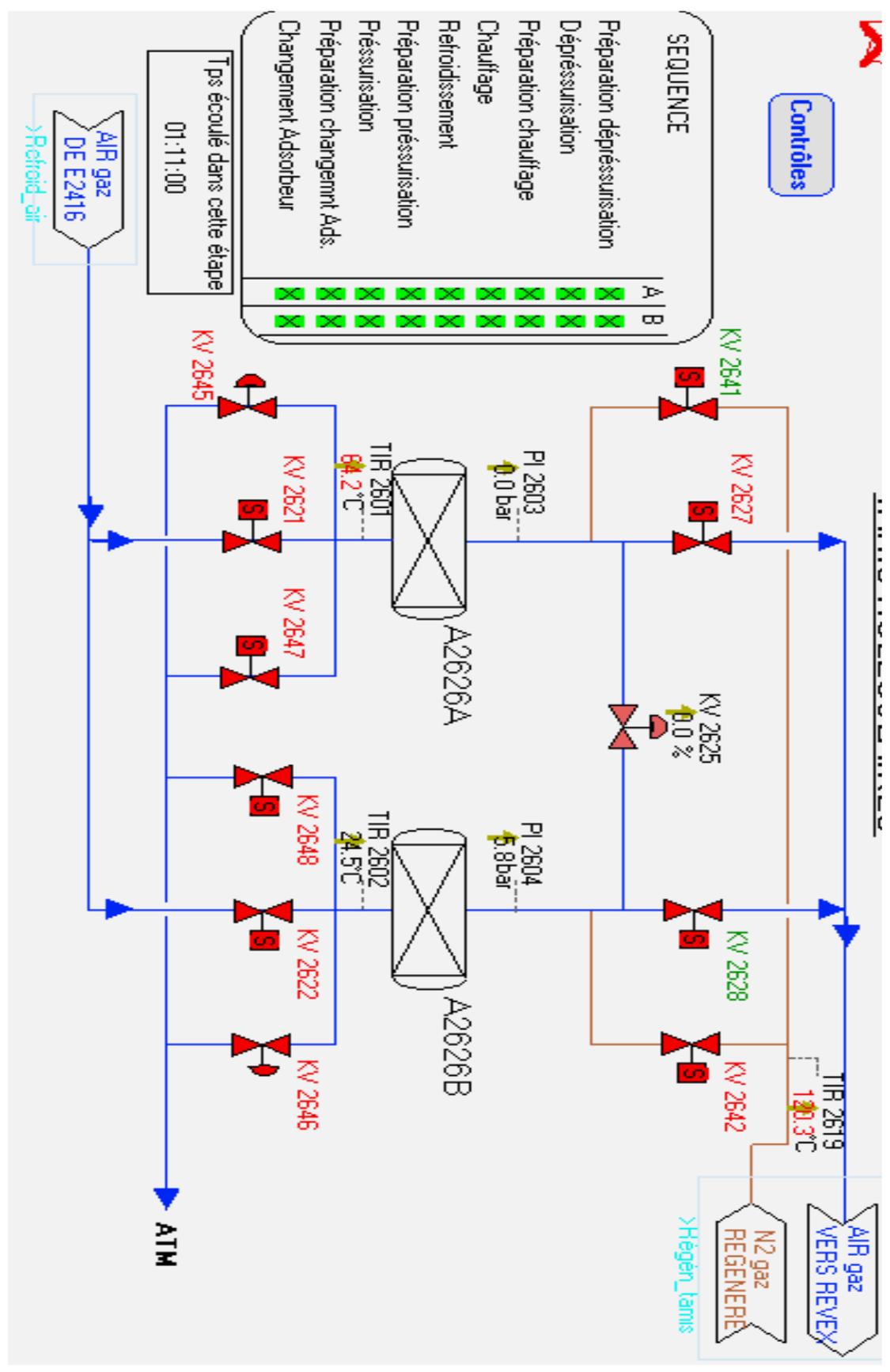


Figure III.5 : installation d'un adsorbent à lit fixe

L'alumine est peu active pour l'arrêt du CO₂, mais elle est très efficace pour la vapeur d'eau.

Le cycle adsorption –désorption pour les deux tamis donné par ses deux étapes :

-E.puration (adsorption) l'air à 10°C et 5.5 bar.

-régénération (désorption) azote impur à 1.3 bar chauffée entre (90 et 190°C), à l'aide d'une résistance électrique et un accumulateur (dispositif de préchauffage).

Le cycle représente selon le diagramme (cycle adsorption-désorption) **Figure III.5**

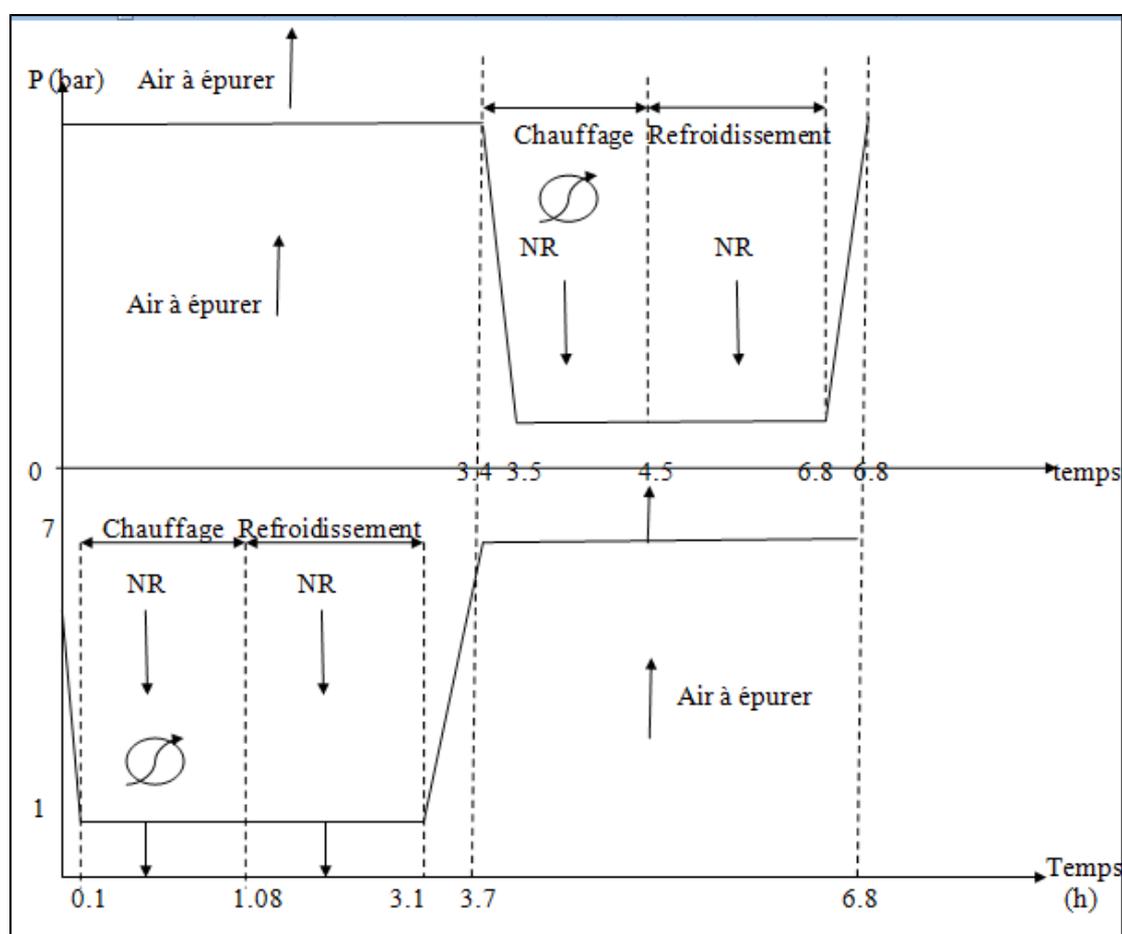


Figure III.6 : cycle adsorption –désorption

Le déroulement de l'installation d'adsorbants se réalise par huit pas

Ils sont respectivement : dans le tableau ci dessous

Tableau III.4 : durée des étapes de fonctionnement des tamis

Etape	Temps
Préparation dépressurisation	00:00:50
Dépressurisation	00:05:00
Préparation chauffage	00:05:00
Chauffage	01 :05:00
Refroidissement	02:05:00
Préparation pressurisation	00 :01:00
Pressurisation	00:01:00
Changement Adsorbours	

3.3 Epuration « phase adsorption » :

a) Evolution des concentrations dans l'adsorbours :

Lorsque l'air traverse les lits d'alumine et de tamis moléculaires, l'eau est adsorbée dans le lit d'alumine, puis le CO₂ dans le tamis moléculaire.

b) Perçage :

Si l'eau n'est pas arrêtée par le lit d'alumine, il sera arrêtée par le tamis moléculaire qui est vide « avide » donc on dit que l'alumine est percée, ce perçage influe sur la quantité de tamis disponible pour le CO₂ alors il risque d'être présent dans l'air en teneur non négligeable en sortie des bouteilles aussi les températures de régénération (90-180°C) est insuffisante.

3.4 Régénération « phase désorption » :

3.4.1 Méthodes de régénération :

Ce procédé consiste à extraire les substances fixées dans la structure poreuse du tamis à la fin de la phase d'adsorption. il existe quatre méthodes de régénération entre lesquelles il convient de choisir en fonction de considérations économiques et techniques.

a) Augmentation de la température :

Elle consiste à porter le lit à une température telle que la capacité d'adsorption devenant pratiquement nulle, le corps adsorbé quitte la surface du tamis moléculaire et se trouve rapidement éliminée par un courant gazeux ceci peut être réalisé à la pression de service ou sous pression réduite.

L'échauffement du lit d'adsorption est réalisé au moyen d'un courant de gaz chaud qui sert également de fluide vecteur pour l'évacuation des molécules désorbées.

b) Abaissement de la pression à l'aide d'un gaz exempt de l'impureté :

La régénération est basée sur le fait qu'une diminution de pression à une température constante entraîne une réduction de la capacité d'adsorption.

Cette régénération dite « sans échange de chaleur » se réalise à l'aide d'un gaz (gaz épuré) que l'on détend de manière à obtenir une pression partielle faible de produit adsorbé, et par conséquent, une capacité à l'équilibre.

Dans ces conditions le produit adsorbé se désorbe très facilement et est évacué par le courant gazeux.

Les cycles exigés par ce procédé sont très courts en générale quelques minutes.

c) Régénération par entraînement :

Cette méthode élimine le composé adsorbé grâce à l'entraînement par un fluide dans lequel il est soluble, soit miscible.

Ce procédé ne nécessite aucune variation de température ou de pression, mais implique l'absence totale de molécule adsorbable dans le fluide d'entraînement.

d) Régénération par déplacement :

Lorsque les méthodes précédentes ne peuvent être employées, on a recours à l'artifice suivant : un fluide contenant une forte concentration d'un corps facilement adsorbé est envoyé dans la colonne.

Ce corps en concentration importante est alors capable de déplacer le composé précédent fixé par les tamis moléculaires qui seront ensuite régénérés par l'une des trois premières méthodes.

Pratiquement on combine les quatre techniques en réalisant :

- 1- La purge de l'adsorbent par la dépressurisation.
- 2- Le chauffage de l'adsorbent à l'aide d'un gaz propre chauffé (azote impur).
- 3- Le refroidissement à l'aide du même gaz mais froid dans le but :

Dégager la chaleur dans l'adsorbent.

Sortir des impuretés désorbées à l'état gazeux de l'adsorbent. [1]

3.5 Circuit de régénération : [14]

On utilise l'azote impur issu de l'installation comme gaz de régénération.

L'azote impur sort des REVEX vers la résistance pour le chauffage et accumule sa chaleur dans un accumulateur (voir Figure III.6).

a) Réchauffeur électrique :

Sa fonction est le réchauffement du gaz de préchauffage électrique c'est un récipient cylindrique doté d'éléments chauffants électriques.

Tableau III.5 : caractéristiques de fonctionnement.

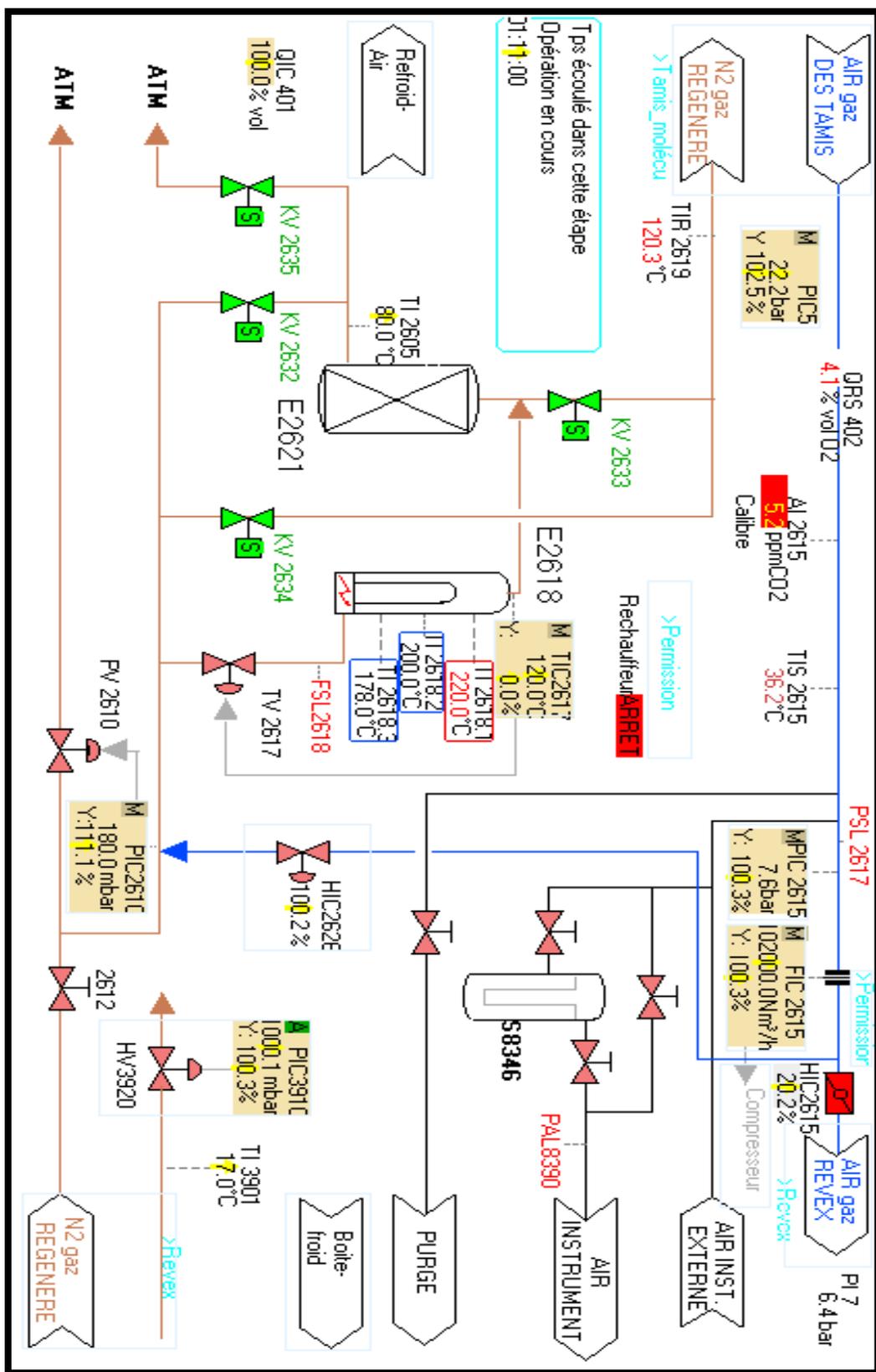
gaz à chauffer	azote impur
débit	5600 Nm ³ /h
pression de processus	1.15 bar
température d'entrée	12°C
température de sortie	190°C
puissance de chauffage	430KW

b) Accumulateur de chaleur :

Son rôle est de réchauffer le gaz de régénération à la température requise pour régénérer les adsorbés à tamis moléculaires, se sont des récipients cylindriques remplis d'un garnissage de fragments quartzites servant à l'accumulation de chaleur, son fonctionnement comprend essentiellement deux phases :

- Accumulation de chaleur dans la masse accumulatrice pendant la phase de refroidissement des adsorbés à tamis moléculaire, une partie du gaz de régénération traverse l'accumulateur de chaleur de haut en bas, le gaz réchauffé abandonne sa chaleur à la masse accumulatrice.
- Restitution de chaleur accumulée pendant le réchauffement des adsorbés, le flux de gaz de régénération traverse l'accumulateur de bas en haut et se réchauffe en prélevant la chaleur dans la masse accumulatrice.

Figure III.7 : cycle de chauffage d'azote



c) Profil de température en sortie d'une bouteille en régénération : [15]

Le profil de température en fonction du temps, en sortie de la bouteille en désorption donne une bonne consigne de l'efficacité d'une régénération.

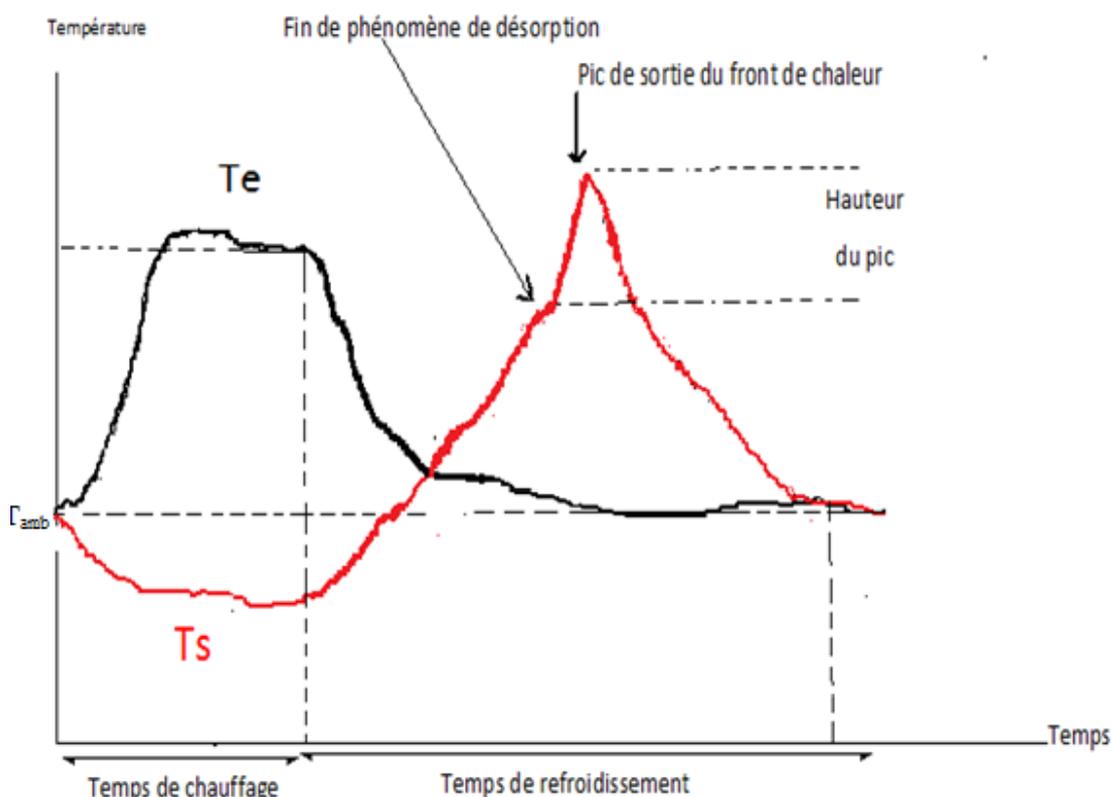


Figure III.7: profil de température pendant la régénération.

T_e : température de l'azote impur en sortie de réchauffeur.

T_s : température de l'azote impur en sortie la bouteille en régénération.

Ce profil désigne que dans la première phase de désorption, à froid.

L'azote impur à la régénération n'est pas encore chaud car le front de chaleur mettant un certain temps à ce propager dans les lits, et encore la température de sortie diminuée parce que la désorption est un phénomène que l'on qualifie d'endothermique c'est-à-dire consommant de la chaleur.

Dans la deuxième phase, le front de chaleur parvient à la sortie de la bouteille et commence la phase de désorption à chaud.

Dans une dernière phase on remarque une augmentation rapide de la température de sortie de l'azote impur, c'est un pique de sortie du front de chaleur qu'il indique en effet que toutes impuretés ont été désorbés.

S'il n'apparaît pas cela indique que la régénération a été incomplète et donc le risque de perçage est développé lors de la prochaine phase d'adsorption.

Conclusion :

Les tamis moléculaires sont souvent utilisés pour des applications de purification, afin de purifier les flux de gaz et de permettre une séparation des matériaux et de les faire sécher. Un tamis moléculaire est en fait un filtre contenant des pores microscopiques d'une taille précise, conçu pour absorber des molécules liquides ou gazeuses spécifiques et pour ne pas laisser passer les molécules plus grandes.

Le principal problème de ces tamis réside dans le fait que la quantité de matériel qu'ils peuvent absorber est limitée (par ex. environ 20 % du poids). Par conséquent, le tamis moléculaire aura besoin d'être « régénéré » afin de retirer les matériaux absorbés et de le préparer à être réutilisé. Les appareils de chauffage industriel proposent une solution fiable pour régénérer les tamis moléculaires. En chauffant un gaz porteur, tel que l'azote, à des températures suffisamment élevées pour inverser le processus d'absorption, ces appareils de chauffage permettent aux flux de gaz de rester purs. [16]

Chapitre IV

Partie calcul

1. Introduction :

Ce chapitre est consacré au dimensionnement des tamis moléculaires d'unité COX 3. On envisage la détermination de la charge d'alumine, le calcul de la charge du 13 X, la chaleur et le débit nécessaire pour la régénération des tamis pour cette unité et la comparaison de nos résultats avec ceux du constructeur.

2. Dimensionnement du tamis moléculaires de la COX3 :

Le tamis moléculaire est constitué de 2 lits superposés, l'un contenant de l'alumine destinée à retenir l'humidité de l'air et l'autre contenant le 13X destiné à retenir essentiellement le CO₂ et les hydrocarbures.

2.1 Calcul de la charge d'alumine :

On doit prévoir la quantité d'alumine nécessaire à une élimination totale de la quantité d'eau grâce aux adsorbants.

La démarche consistera en l'utilisation de la phase de régénération des adsorbants pour déterminer la masse du lit d'alumine requise. C'est à partir de l'étape chauffage qu'est établi un bilan en eau avant et après passage du gaz régénération.

A- Bilan de matière sur l'H₂O :

Le bilan en eau ; dans l'azote régénérateur et dans l'adsorbant à déshydrater avant et après désorption, s'écrit comme suit :

La quantité d'eau dans le solide et dans le gaz **avant** régénération

=

La quantité d'eau dans le solide et dans le gaz **après** régénération

$$m_{\text{eau}} \text{ dans l'alumine avant régénération} + m_{\text{eau}} \text{ dans } N_2 \text{ avant régénération}$$

=

$$m_{\text{eau}} \text{ dans l'alumine après régénération} + m_{\text{eau}} \text{ dans } N_2 \text{ après régénération}$$

$$Ss. X_1 + G_{(N_2)} \Psi_{N1} = Ss. X_2 + G_{(N_2)} \Psi_{N2} \quad (1)$$

Ss : masse du solide sec (alumine) [kg de solide]

G(N₂) : masse du gaz sec (azote impur) [kg]

Ψ_{N1}, Ψ_{N2} : humidité absolue du gaz respectivement avant et après sortie du solide en [kg d'eau/kg de gaz sec]
 X_1, X_2 : rapport massique obtenus à partir des fractions massiques (x_1, x_2), ces dernières sont tirées à partir des isothermes d'adsorption d'humidité sur l'alumine.
 X = masse d'eau/masse du solide

Sachant que:

$$x = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse d'eau} + \text{masse de solide}}$$

C'est-à-dire :

$$\left\{ \begin{array}{l} X = m_{H_2O} / m_s \\ x = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_s} \end{array} \right. \longrightarrow X = \frac{x}{1-x}$$

Tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{N1} = 0 ; \text{l'azote de régénération entre dans les tamis sec.} \\ X_2 = 0 ; \text{l'alumine après régénération, ne contient plus de trace d'eau.} \end{array} \right.$$

Donc l'équation (1) devient :

$$Ss \cdot X_1 = G_{(N2)} \Psi_{N2} \quad (2)$$

$$D'où : Ss = \frac{G_{(N2)} \Psi_{N2}}{X_1} \quad (3)$$

Pour déterminer la quantité d'alumine, il faut connaître le débit d'azote impur.

Le débit de régénération nécessaire doit être suffisant pour permettre la désorption totale. L'azote régénération ainsi fournis aux deux lits d'adsorbants doit égale à la quantité de chaleur nécessaire et suffisante à la désorption complète des désorptions complètes des impuretés préalablement adsorbée

B- Bilan énergétique :

La quantité de chaleur
fournie par le gaz de
régénération

Q_g

=

La quantité de chaleur de
désorption (du CO_2 dans
 $13X$ +d'eau dans l'alumine

Q_i

$$Q_g = \dot{m}_{(N_2)} t_{ch} C_{p_{N_2}} \Delta T = Q_i \quad (4)$$

$$G_{S_{(N_2)}} = Q_i / t_{ch} \cdot C_{p_{N_2}} \cdot \Delta T \quad (5)$$

$\dot{m}_{(N_2)}$: débit d'azote impur Kg de N₂/h

t_{ch} : temps de chauffage.

$C_{p_{N_2}}$: chaleur spécifique de l'azote à T_m (température moyenne de l'air à l'entrée du tamis en régénération).

ΔT : Différence entre température de l'air à l'entrée du tamis en régénération et la température de l'air refroidit au niveau de la colonne de lavage.

Q_i : chaleur de désorption de la masse de dioxyde de carbone dans le 13X et de la masse d'humidité dans l'alumine.

- Selon le concepteur de l'installation, il faut 1000 [kcal/kg] pour la désorption.
- Pour désorber 1 kg de H₂O sur l'alumine il faut 700 [kcal/kg]
- Pour désorber 1 kg de CO₂ sur le 13X il faut 250 [kcal/kg]

Ψ_{α_2} : l'humidité saturante de l'air à ($T = 12^\circ\text{C}$, $P_t = 5.95$ bars) l'entrée tamis moléculaire
 $\Psi_{\alpha_2} = [P_v''(12^\circ\text{C}) / P_t - P_v''(12^\circ\text{C})] \cdot 0,622$

On a : $P_v''(12^\circ\text{C}) = 14.02$ mbar (**Annexe 1**)

P_v'' : pression partielle de vapeur saturante

$$\Psi_{\alpha_2} = [14.02 / (5.95 \cdot 10^3 - 14.02)] \cdot 0,622 = 1.411 \cdot 10^{-3} \text{ kg d'H}_2\text{O/kg d'air sec}$$

t_s : temps de service du tamis = 3,5 heures

G_{AS} : débit d'air sec = 129230.75 kg d'air sec /h

La quantité d'eau adsorbée par l'alumine sera égale à :

$$G_{AS} \cdot \Psi_{\alpha_2} \cdot t_s = (129230.75) (1.411 \cdot 10^{-3}) (3.5) = 638.19 \text{ kg H}_2\text{O}$$

$$M_{\text{eau liquide}} = 638.19 \text{ kg H}_2\text{O}$$

La quantité de CO₂ adsorbée par le 13X sera déterminée par :

$$M_{CO_2} = G_{air} \cdot Y_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2} \cdot t_s \quad (6)$$

G_{air} : débit d'air (Nm³/h)

Y_{CO_2} : concentration de CO₂ dans l'air à l'entrée de l'installation est égale à 400 ppm = 0.04 %.

$\rho_{CO_2} = 1.996$ kg/Nm³ à 0°C.

$$M_{CO_2} = (100000) (0.04\%) (1.996) (3.5) = 276.44 \text{ kg de } CO_2$$

$$\mathbf{M_{CO_2} = 276.44 \text{ kg de } CO_2}$$

2.2 Calcul du débit de N₂ de régénération en phase chauffage $\dot{m}_{(N_2)}$

D'après la conservation de chaleur :

$$Q_i = Q_{CO_2} + Q_{H_2O}$$

Les quantités de chaleur de désorption seront :

$$Q_{CO_2} = 250 \text{ [kcal/kg]} \cdot M_{CO_2}$$

$$Q_{CO_2} = (250) (276.44) = 69860 \text{ kcal}$$

$$\mathbf{Q_{CO_2} = 292.433 \cdot 10^3 \text{ kJ}}$$

$$Q_{H_2O} = 700 \text{ [kcal/kg]} \cdot M_{H_2O}$$

$$Q_{H_2O} = (700) (638.19) = 446.733 \cdot 10^3 \text{ kcal}$$

$$\mathbf{Q_{H_2O} = 1870.024 \cdot 10^3 \text{ kJ}}$$

A partir de la température moyenne T_m de l'air à l'entrée du tamis moléculaire en régénération (air provenance de l'accumulateur et celui refroidi à la sortie de la colonne de lavage).

$$T_m = \frac{180 + 13}{2} = 96.5 \text{ } ^\circ C$$

$$\rho = 0.926 \text{ kg/m}^3, \quad C_{p_{N_2}} = 1.0421 \text{ KJ/kg} \cdot ^\circ K \text{ Annexe 2}, \quad t_{ch} = 1.083 \text{ h}$$

$$\Delta T = (180 - 13) = 167 \text{ } ^\circ C$$

$$\dot{m}_{(N_2)} = Q_{H_2O} + Q_{CO_2} / (C_{p_{N_2}} \cdot t_{ch} \cdot \Delta T)$$

$\dot{m}_{(N_2)}$: débit massique du gaz sec (azote impur) [kg/h]

$$\dot{m}_{(N_2)} = 1870.024 \cdot 10^3 + 292.433 \cdot 10^3 / (1.0421 \cdot 1.083 \cdot 167) = 11473.42 \text{ kg } N_2/h$$

$$\mathbf{\dot{m}_{(N_2)} = 11473.42 \text{ kg } N_2/h}$$

En divisant par la masse volumique de l'azote on obtient :

$$\mathbf{\dot{m}_{(N_2)} = 12390.30 \text{ m}^3/h}$$

Soit, dans les conditions normales :

$$\dot{m}(N_2) \frac{273}{300}$$

$$\dot{m}_{(N_2)} = 11275.17 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

2.3 Calcul de la masse d'alumine :

Selon l'équation (3) on peut calculer la masse d'alumine :

$$S_s = G_{(N_2)} \Psi''_{N_2} / X_1$$

En déterminant la fraction massique à partir des isothermes d'adsorption (**annexe7**) :

$$x = 33.53 \%$$

On obtient le rapport massique :

$$X_1 = \frac{33.53/100}{1 - (33.5/100)} = 0.5044$$

$$X_1 = 0.5044 \text{ kg H}_2\text{O/kg d'alumine}$$

La masse d'azote est égale à :

$$G_{(N_2)} = \dot{m}_{(N_2)} t_{\text{reg}}$$

$$G_{(N_2)} = (114.73.42 \text{ kg/h}) (1.083 \text{ h}) = 12425.714 \text{ kg N}_2$$

L'humidité absolue de l'azote à la sortie du tamis s'écrit :

$$\Psi_{N_2} = 5.17 \cdot 10^{-2} \text{ kg H}_2\text{O} / \text{kg N}_2 \text{ sec}$$

D'après l'équation (3) on obtient :

$$S_s = \frac{12425.714 (5.17 \cdot 10^{-2})}{0.5044} = 1273.61$$

$$S_s = 1273.61 \text{ kg d'alumine}$$

Il est important de prévoir un vieillissement de l'adsorbant, le coefficient de vieillissement pour l'alumine est égal à 2, on obtient une masse réelle d'alumine égale à :

$$M_{\text{alumine}} = (1273.61) 2 = 2547.22 \text{ kg} = 2.547 \text{ tonnes d'alumine}$$

La valeur de masse d'alumine étant **largement inférieur** à celle fournie par les concepteurs du projet d'épuration d'air ; on pourrait affirmer que le **13X** dans les conditions de travail adopté **ne contribue pas à l'élimination de l'humidité** contenue dans l'air du procédé. La masse fournie par le concepteur de l'installation est égale à 6.1 tonne d'alumine pour un cycle d'adsorption maximal de 8 heures, donc on calculera la masse d'alumine qu'il faut pour une quantité d'eau accumulée pendant cette durée.

- La quantité d'eau adsorbée est :

$$M_{\text{eau}} = G_{\text{AS}} \cdot \Psi''_{\text{O}_2} \cdot t_s = (129230.75) (1.411 \cdot 10^{-3}) 8\text{h} = 1458.72$$

$$M_{\text{eau}} = \mathbf{1458.72 \text{ kg d'eau}}$$

- La quantité d'CO₂ adsorbée est :

$$M_{\text{CO}_2} = G_{\text{air}} \cdot Y_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \cdot t_s = (100000 \frac{0.04}{100} 1.996) 8\text{h} = \mathbf{638.72 \text{ kg de CO}_2}$$

- Les chaleurs de désorption nécessaires seront :

q_d : chaleur de désorption de la masse de dioxyde de carbone dans le 13X et de la masse d'humidité dans l'alumine pour 8 heures.

$$q_d(\text{H}_2\text{O}) = 4328491.44 \text{ KJ}$$

$$q_d(\text{CO}_2) = 668420.48 \text{ KJ}$$

Les autres données numériques de l'équation (3) permettent l'obtention du débit du gaz de régénération

$$\dot{m}_{(\text{N}_2)} = \frac{(4328491.44 + 668420.48)}{(1.042)(167)(1.083)} = 26514.84 \text{ kg d'azote /h}$$

$$\dot{m}_{(\text{N}_2)} = \mathbf{26056.70 \text{ Nm}^3/\text{h}}$$

Le débit de régénération réellement utilisé dans l'unité est de 20000 Nm³ d'azote/h, au lieu de 26056.70 Nm³ d'azote/h (débit calculé).

- La quantité d'alumine est :

$$\Psi_{\text{N}_2} = 5.387 \cdot 10^{-2} \text{ kg H}_2\text{O/kg N}_2\text{sec}$$

D'où la masse utilisée dans chaque adsorbteur déterminée par l'éq (3) :

$$S_s \leq \frac{2605.7 (5.387 \cdot 10^{-2})}{0.5044}$$

$$S_s = 2782.85 \text{ kg d'alumine}$$

$$S_s = (2782.85) 2 = 5565.77 \text{ kg d'alumine}$$

$$S_s = \mathbf{5.565 \text{ tonnes d'alumine}}$$

La masse fournie par les concepteurs est égale à 6.1 tonne d'alumine .on peut expliquer cette différence environ (535kg) par 2 hypothèses :

- Le désir des concepteurs de préserver le lit de 13X qui succède à celui de l'alumine (13X très sensible à l'eau liquide).
- Le 13X ne doit avoir comme seul rôle que l'élimination du CO₂.

2.4 Calcul de la charge de 13X :

Le constructeur s'est basé sur la teneur de CO₂ contenue dans l'air pour calculer la charge nécessaire ; sachant que cette dégradation de l'adsorbant sous l'effet quantité de CO₂ ne dépasse pas les 400 ppm en moyenne. L'élévation de la température de gaz de régénération jusqu'à 180°C pour but d'éviter la dégradation de l'adsorbant sous l'effet du contact avec l'eau car le 13X est très sensible à l'eau, cette température de régénération correspond à un cycle d'adsorption de 8h pour les deux adsorbants et 3.5h pour chaque adsorbant.

A- Bilan matière sur le CO₂ :

(Ce qui rentre dans le tamis en CO₂) – (Ce qui sort de tamis en CO₂)

=

(Ce qui s'adsorbe en CO₂ dans le tamis) + (Ce qui s'accumule en CO₂ dans le tamis)

On désire un air à 0 ppm de CO₂ à la sortie du tamis et qui on a une adsorption physique, son bilan s'écrit alors :

(Ce qui rentre dans le tamis en CO₂) = (Ce qui s'adsorbe en CO₂ dans le tamis)

$$M_e \text{ CO}_2 (\text{entrée}) = M_a \text{ CO}_2 (\text{sortie}) \quad (6)$$

Le second membre de cette égalité se partage en deux parties étant donné que le CO₂ est adsorbé dans la zone de la saturation (équilibre) et dans le front d'adsorption.

$M_a \text{ CO}_2 = M_s \text{ CO}_2 (\text{dans la zone d'équilibre}) + M_f \text{ CO}_2 (\text{dans le front d'adsorption})$

$$M_a \text{ CO}_2 = M_s \text{ CO}_2 + M_f \text{ CO}_2 \quad (7)$$

Les deux quantités du second membre s'expriment par :

$$M_s \text{ CO}_2 = M_s \cdot \tau_s \quad (8)$$

$$M_f \text{ CO}_2 = M_s \cdot \tau_f \quad (9)$$

M_s : masse de l'adsorbant à l'équilibre [kg]

M_f : masse d'adsorbant dans le front d'adsorption [kg]

τ_s : taux d'adsorption de CO₂ par le 13X à la saturation

τ_f : taux d'adsorption de CO₂ par le 13X dans le front

La masse totale d'adsorbant égale à la masse d'adsorbant à la saturation plus la masse d'adsorbant dans le front d'adsorption

$$M = M_s + M_f \quad (10)$$

D'où : $M_f = M - M_s$

: D'après les équations (9) et (10) on aura

$$M_f \text{ CO}_2 = (M - M_s) \cdot \tau_f \quad (11)$$

: Le premier membre de l'égalité (6) est donné par

$$M_e \text{ CO}_2 = V_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2}$$

V_{CO_2} : volume total de CO_2 à l'entrée de l'adsorbant

ρ_{CO_2} : masse volumique de CO_2 dans les conditions normales

: Le volume de CO_2 est donné par

$$V_{\text{CO}_2} = Q_{\text{air}} \cdot Y_{\text{CO}_2} \cdot t_s \quad (12)$$

Q_{air} : débit d'air normalisé à l'entrée

Y_{CO_2} : fraction volumique de CO_2 à l'entrée

t_s : temps de service adopté

Donc :
$$M_e \text{ CO}_2 = Q_{\text{air}} \cdot Y_{\text{CO}_2} \cdot t_s \cdot \rho_{\text{CO}_2} = M_s \cdot \tau_s + M_f \cdot \tau_f$$

C'est-à-dire :
$$Q_{\text{air}} \cdot Y_{\text{CO}_2} \cdot t_s \cdot \rho_{\text{CO}_2} = M_s \cdot \tau_s + (M - M_s) \cdot \tau_f$$

: On déduit la relation de la masse d'adsorbant

$$\frac{Q_{\text{air}} \cdot Y_{\text{CO}_2} \cdot t_s \cdot \rho_{\text{CO}_2} - M_s(\tau_s - \tau_f)}{\tau_f} = M \quad (13)$$

: Les valeurs de τ_f et τ_s sont tirées à partir du **tableau IV.1**

Tableau IV.1 : valeurs des taux d'adsorption τ_s et τ_f

pression de l'air (bar)	pression partielle du CO_2 à 400 ppm dans l'air (mmHg)	taux de saturation de 13X τ_s		taux dans le front d'adsorption 13X τ_f
		(g/kg)	(g/dm ³)	(g/dm ³)

5	1.52	24.55	13.5	7.2
10	3.04	30.5	16.8	8.6
25	7.60	36.4	20.0	10.9
150	4.55	38.6	21.2	11.2

: La pression partielle de CO₂ dans l'air à 6 bar absolu est égale à

$$Y_{CO_2} = P_{CO_2} = (0.04/100) 6 = 2.88 \cdot 10^{-3} \text{ bar} = 2.1888 \text{ mmHg}$$

: D'après le **Tableau IV.1** on a

$$\tau_s = 26.28 \text{ g de CO}_2/\text{kg de 13X}$$

$$\tau_f = 7.647 \text{ g de CO}_2/\text{dm}^3 \text{ de 13X}$$

Sachant que : $\rho_{13X} = 0.58 \text{ kg/dm}^3$

$$\dot{\tau} \frac{7.647}{0.58} \text{ On obtient : } \tau_f$$

$$\tau_f = 13.18 \text{ g de CO}_2/\text{kg de 13}$$

La masse à la saturation M_s est tirée à partir de l'isotherme d'équilibre de l'adsorption du CO₂ par le 13X (**annexe 7**).

On trouve d'après l'isotherme un taux d'adsorption A^*_0 :

$$A^*_0 = 39.5 \text{ Ncm}^3 \text{ de CO}_2/\text{g de 13X}$$

La quantité de CO₂ à éliminer durant le cycle d'adsorption de 3.5h sera déterminée à l'aide de l'équation (12) connaissant :

$$Q_{\text{air}} = 100000 \text{ Nm}^3 \text{ d'air/h}$$

$$Y_{CO_2} = 400 \text{ ppm} = 0.04 \%$$

$$\rho_{CO_2} = 1996 \text{ g de CO}_2/\text{Nm}^3 \text{ de CO}_2$$

$$t_s = 3.5 \text{ h}$$

$$\tau_s = 26.28 \text{ g de CO}_2/\text{kg de 13X}$$

$$\tau_f = 13.18 \text{ g de CO}_2/\text{kg de 13X}$$

$$V_{CO_2} = Q_{\text{air}} Y_{CO_2} t_s = 100000 [0.04/100] 3.5$$

$$V_{CO_2} = 140 \text{ Nm}^3 \text{ de CO}_2$$

En combinant cette dernière valeur (quantité de CO₂ à éliminer) et le taux à l'équilibre déterminé graphiquement, on trouve :

$$M_s = \frac{140}{39 \cdot 10^{-6}} = 3.59 \cdot 10^6 \text{ g de 13X}$$

$$M_s = 3590 \text{ kg de 13 X}$$

En remplaçant la valeur numérique dans l'équation (13) :

$$M = \frac{[100000(0.0004)19963.5] - [3.59 \cdot 10^3(26.28 - 13.18)]}{13.18}$$

$$M = 17633.61 \text{ kg de 13X}$$

$$M = 17.633 \text{ tonnes de 13X}$$

Cette masse d'adsorbant M doit être majorée d'un coefficient tenant compte de la dégradation du tamis, ce coefficient est égal à 1.3 donc : $M_{réelle} = 1.3 M$

Ce qui donne une masse effective d'adsorbant égale à :

$$M_{réelle} = 1.3 (17.633) = 22.92 \text{ tonne}$$

$$M_{réelle} = 22.92 \text{ tonne de 13X}$$

2.5 calcul de la hauteur du lit :

En considérant que la section transversale du tamis équivaut à celle de l'adsorbant cylindrique soit de forme rectangulaire (section droite), la hauteur du lit de 13X sera donnée par la formule suivante :

$$H = \frac{V}{S} \quad (14)$$

V : volume du lit de 13X (volume occupé par les grains du solide)

S : Section transversale du lit $S = L \cdot b$

L : longueur intérieure du cylindre (8.607 m)

b : largeur intérieure du cylindre (4.2 m)

H : hauteur du lit de 13X

Il est clair qu'une masse granulaire (poreuse) déversée dans un récipient occupera un volume supérieur à celui occupé par les grains de cette masse. Le volume qu'occupera cette masse sera égal au volume du solide (volume des grains) plus le volume inter-granulaire (volume occupé par le vide entre les grains).

Le volume total occupé par la masse déversée du 13X est égal à :

$$V_{\text{total}} = V_{\text{solide}} + V_{\text{vide}} \quad (15)$$

Le volume du vide pour les tamis moléculaire de 1/16'' est donné par l'**annexe 8** suivant :

D'après le tableau ci-dessus, $V_{\text{vide}} = 32\%$ du volume total du lit.

Le volume total devient :

$$V_t = V_s + 0.32 V_t$$

$$V_s = 0.68 V_t$$

Alors l'équation de la hauteur devient :

$$H = \frac{0.68 V_t}{S}$$

$$\text{Or : } V_t = \frac{M_{\text{réelle}}}{\rho_{13X}}$$

$$H = \frac{0.68 M_{\text{réelle}} / \rho_{13X}}{S}$$

$$M_{\text{réelle}} = 22.92 \cdot 10^3 \text{ kg} ; \rho_{13X} = 0.58 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$H = \frac{0.68 \cdot 22.92 \cdot 10^3}{0.58 \cdot 10^3 \cdot 8.60742} = 0.74$$

$$\boxed{H = 0.74 \text{ m}}$$

- Calcul du temps de saturation

On procède à la vérification de la hauteur trouvée ci-dessous en fonction de la masse calculée à l'aide de la formule donnant le temps de saturation du tamis qui est :

$$\frac{z \cdot \dot{v}}{k}$$

$$\frac{z \cdot \dot{v}}{v} \sqrt{H} - b \sqrt{t}$$

$$\sqrt{t} = \sqrt{t}$$

t : temps de saturation total du tamis

z^i : Constante égale à a_0^*/C_0

a_0^* : taux d'adsorption de CO_2 à l'équilibre

C_0 : concentration initiale de CO_2 dans l'air

v : vitesse de circulation de l'air à l'intérieur du lit de 13X

H : hauteur du lit de 13X

b : coefficient qui dépend de la concentration initiale et finale de CO_2 dans le lit de 13X, $b = 1.84$

N.B : le coefficient b a été choisi pour la plus petite valeur de la concentration finale du dioxyde de carbone dans le lit de 13X car on ne dispose pas dans l'annexe correspondant de la valeur de b pour une concentration de CO_2 à la fin de l'adsorption.

En effet, dans le procédé étudié ; il n'est pas admis d'avoir une quantité résiduelle de dioxyde de carbone dans le lit de 13X après chaque cycle d'adsorption.

K : coefficient de transfert de masse de CO_2 gaz dans le 13X donné par la relation du nombre du Nusselt :

$$\text{Nu} = 1.6 \text{Re}^{0.54} = k d^2 / D \quad (16)$$

$$K = \frac{1.6 \mathfrak{R}^{0.54} D}{d^2} \quad (17)$$

Re : nombre de Reynolds donné par : $\text{Re} = vd/\mu$

V : vitesse de l'air dans le tamis (m/s)

d : diamètre de grain (m)

μ : viscosité cinématique de l'air (m^2/s)

D: coefficient de diffusion de CO_2 dans le 13X (m^2/s)

- Calcul de la vitesse de l'air

On prend une vitesse de circulation compatible avec la vitesse limite d'attrition (éloigné de la vitesse d'abrasion des grains d'adsorbant par frottement), cette dernière est déterminée par la formule empirique de Ledoux :

$$Gm^2 = 0.0167 \rho_g \rho_a D_a g \quad (18)$$

Gm : vitesse massique de l'air ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$)

ρ_g : masse volumique de l'air

ρ_a : masse volumique de l'adsorbant

D_a : diamètre moyen des grains d'adsorbant

g : accélération de la pesanteur = 9.8 m/s²

$k_a = \sqrt{\rho_a D a}$: coefficient dépendant de l'adsorbant.

La vitesse d'attrition (m/s) est :

$$v_a = \frac{Gm}{\rho g} = \mathbf{0.405} \cdot \frac{K a}{\sqrt{\rho g}} \quad (19)$$

La vitesse du gaz à considérer devra être inférieure à v_a pour éviter l'attrition, on prend

$$v_r = 0.9 v_a$$

$$\text{Soit : } v_r = 0.36 \frac{K a}{\sqrt{\rho g}}$$

On prend : ρ_a : 0.58 10³ kg/m³ de 13X

$$D_a : (1/16'') = 0.159 \text{ cm}$$

On a ρ_g à 13°C et à 1 bar égale à 1.192 kg/m³ et dans les conditions de service qui sont $t=13^\circ\text{C}$ et $P=7$ bar, on aura ; $\rho_g = 7.41 \text{ kg/m}^3$ d'air ;

$$v_r \approx 0.36 \frac{\sqrt{0.58 \cdot 10^3 \cdot 1.59 \cdot 10^{-3}}}{\sqrt{7.41}}$$

$$\mathbf{v_r = 0.127 \text{ m/s} = v}$$

La viscosité de l'air à 13°C est $\mu = 1.38 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$

Diamètre des grains: $d = 1.59 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

Nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = vd/\mu = \frac{0.127 \cdot 1.59 \cdot 10^{-3}}{1.38 \cdot 10^{-5}} = 14.63$$

Coefficient de transfert de masse :

$$K \approx \frac{1.6 \text{ Re}^{0.54} D}{d^2}$$

La seule inconnue qui reste est le coefficient de diffusion D .

- **Calcul du coefficient de diffusion D (CO₂-13X)**

Le **tableau IV.2** est établi d'après « Zéolites molecular sieves » [7]

Type Zéolite	Cation	Forme	Adsorbant	Température (°C)	D (cm ² /s)	diamètre cinétique d(A)
X	Na	Grains	Ar	154	180.10 ⁻³	3.42
X	Na	Grains	Kr	154	59. 10 ⁻³	3.61
X	Na	Grains	CO ₂	154	x	3.3
X	Na	Grains	H ₂	154	517.5 10 ⁻³	2.89

Tableau IV.2: Détermination du coefficient de diffusion D par la méthode chromatographie

Par itération on a, à 154°C et 1 bar

$$D_{t_0} = \frac{\Delta d}{\Delta D} = \frac{3.42 - 2.9}{180.10^{-3} - 517.5 10^{-3}} = 256.4 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Dans les conditions de service :

t₁ = 13°C, P₁ = 6.5 bar

On a :

$$D_{t_1} = D_{t_0} \frac{P_1}{P_0} \left(\frac{T_1}{T_0} \right)^2 \quad (20)$$

$$D_{t_1} = 256.4 10^{-3} \left(\frac{1}{6.5} \right) \frac{286^{\frac{3}{2}}}{427} = 2.16 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$K = 5.82 \text{ s}^{-1}$$

- **Calcul de Γ^***

1 m³ d'air (dans les conditions de service) 0.174 Nm³ d'air

$$\Gamma^* = a_0^*/c_0 \quad (21)$$

a_0^* : 39.10^{-3} Nm^3 de CO_2 de 13X

En tenant compte de la masse volumique de 13X on obtient :

$a_0^* = 22.62 \text{ Nm}^3$ de CO_2 de 13X

On a : $C_0 = 0.04 \%$ de volume d'air = $4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ de CO_2/m^3 d'air

En convertissant, on obtient $C_0 = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^3$ de CO_2/Nm^3 d'air

$$\Gamma^* = 9834.78$$

Calcul de temps de saturation

$$\frac{z \cdot \zeta}{k}$$

$$\frac{z \cdot \zeta}{v} \sqrt{H - b \sqrt{\zeta}}$$

$$\sqrt{t} = \sqrt{\zeta}$$

$$\Gamma^* = 9834.78 ; \quad v = 0.127 \text{ m/s} ; H = 0.74 \text{ m} ; b = 1.84 ; k = 5.821$$

En remplaçant dans l'équation du temps on trouve :

$$\sqrt{t} = \zeta \quad 163.75 \quad \text{D'où } t = 26814.06 \text{ s}$$

Nous obtenons donc un temps de saturation égal à :

$$t = 7.44 \text{ h}$$

Ce temps correspond est à un quart d'heure près au temps de cycle de régénération adopté pour les adsorbants des tamis moléculaires.

3. Comparaison avec la masse de 13X fournie :

La masse d'adsorbant qui a été réceptionnée par l'unité lors de l'installation du nouveau processus est de 19.1 tonne de 13 X dans chaque un des adsorbants : information reçue par les responsable technique de l'unité.

Nous constatons que cette masse d'adsorbant est nettement inférieure à celle obtenue après nos calculs. Nous formulons l'hypothèse que nous allons vérifier ci-dessous qu'il s'agit d'une masse obtenue pour un coefficient de vieillissement de tamis égal à 1.1

Effectivement, si nous reprenons la masse que nous avons obtenue depuis l'équation d'hauteur de lit, c'est-à-dire $M = 17.63$ tonne et que nous la multiplions par un coefficient de vieillissement de tamis égal 1.1 on trouve 19.39 tonne soit à la décimale près de la valeur de la masse fournie par le constructeur. Le choix d'un coefficient 1.3

donnant $M = 22.91$ tonnes motivé par une sécurité supplémentaire à la mise en place d'adsorbants

- **Calcul du temps de saturation de la masse réceptionnée :**

Calcul de la hauteur du lit de 13X :

$$H = 0.68 \frac{M}{\rho S} = 0.68 \frac{19.1 \cdot 10^3}{0.58 \cdot 10^3 \cdot 8.607 \cdot 4.2} = 0.62 \text{ m}$$

Alors la hauteur du lit de 13X est :

$$H = 0.62 \text{ m}$$

Calcul du temps de saturation :

$$\Gamma^* = 9834.78; v = 0.127 \text{ m/s}; H = 0.62 \text{ m}; b = 1.84; k = 5.821 \text{ s}^{-1}$$

$$\sqrt{t} = 143.48 \text{ s}$$

$$t = 5.72 \text{ h}$$

La masse utilisée à ce moment même dans chaque adsorbant se sature donc au bout de 5.72 h ; en notant que le procédé suit un cycle d'adsorption de 8h pour chaque adsorbant (par la suite de la température de régénération utilisée : 180°C), la durée du cycle confirmée par nos calculs, il est clair qu'il serait hasardeux de laisser les tamis en service pour une durée avoisinant le temps de saturation présumé exact.

Le temps de service de 3.5 heures a été sûrement imposé par le fournisseur en vue de respecter cette limite d'environ 6 heures, il a aussi été établi afin de prévenir tous risques de fuites d'impuretés dans la boîte froide, et empêcher un vieillissement trop rapide de l'adsorbant.

Tableau IV.3 : comparaisons des résultats du dimensionnement des tamis de la COX3 avec ceux du constructeur

Lit d'adsorbant A 13X-1/16''	Constructeur	Résultats obtenus	Ecart
Masse du lit d'alumine (tonne)	6.1	5.565	0.535
Masse du lit de 13X (tonne)	19.1	22.92	3.82

Hauteur du lit non poreux (m)	0.62	0.74	0.12
Hauteur du lit poreux (m)	0.91	1.09	0.18
Temps de service (h)	03.5	03.5	00
Cycle d'adsorption (h)	08	08	00
Temps de saturation du lit (h)	06	05.72	0.28

4. Démarrage de la COX4 :

Avec la mise en service de la HF la centrale à oxygène sera obligé de démarrer l'unité 4, qui est en arrêt depuis deux ans ce qui va poser des problèmes

Le soufflage : avant d'envoyer le gaz dans tout l'installation il faut mettre en soufflage dans la partie chaude (turbocompresseur, colonne de lavage tour de refroidissement et tamis) pour détecter les problèmes existants, après une semaine de soufflage un seul problème qui nous rencontre, c'est l'apparition de CO₂ à la sortie du tamis.

Si on envoie l'air qui contient du CO₂ vers la zone froide on aura beaucoup de problèmes pour cela on propose d'augmenter le temps de chauffage jusqu'à 8 h de régénération après un certain temps (4 jours) la concentration de CO₂ stabilise dans la valeur de 0 ppm, donc on est prêt d'entamer la prochaine étape.

Mise à froid : être sûr que la zone chaude ne contient aucune fuite et tous les paramètres sont réglés on passera à la mise à froid par l'envoi du gaz vers les REVEX et la colonne de distillation et les turbines qui va créer le froid, dans cette étape toutes les vanne de purge sont ouvertes à l'atmosphère

Après l'obtention de la température cryogénique on entrera dans la dernière étape: **la production** (cette étape n'est pas encore entamée, le temps de rédiger ce mémoire).

5. Recommandations :

Le problème des centrales à oxygènes est le mauvais refroidissement et la faible efficacité des échangeurs de la partie chaude, suite à la mauvaise qualité de l'eau venant de la bache alimentaire. L'eau est pleine de boue et particules favorisent la corrosion, la croissance des bactéries et des algues engendrant un phénomène d'encrassement au niveau des équipements. Ce dernier réduit les surfaces d'échange lesquelles provoquent la diminution du débit d'écoulement et entraînent l'élévation des

températures dont les répercussions sont néfastes au fonctionnement des tamis moléculaires.

Dans l'objectif d'augmenter les débits de production et atteindre les performances des centrales à oxygène un traitement d'eau industrielle doit être effectué sur plusieurs endroits du circuit de refroidissement. Pour cela, nous proposons la nouvelle cartographie de traitement de l'eau industrielle suivante :

- **Un traitement anti boue**

Ce traitement doit être effectué en amont de la centrale à oxygène avant la bache alimentaire (l'expérience a montré que le traitement par filtre à sable au niveau de la bache alimentaire est peu efficace suite aux problèmes rencontrés au niveau des vannes des 03 filtres à sable). Deux filtres dont un est en service et l'autre en secours (il sera mis en service après la saturation du filtre en service) sont à installer, leur coût est de 800000.00 DA.

- **Un traitement anti algues**

Procéder d'injection de l'eau de javel par bloc dans 4 cellules de la bache alimentaire ; l'eau de javel concentrée et avec une autonomie importante n'est absolument pas coûteuse, comparée à l'arrêt de l'installation (arrêt de production des produits de la centrale à oxygène) pour nettoyage ou révision des vannes qui coutent des dizaines de milliards de DA.

- **Un traitement anti corrosion**

Ce traitement anti corrosion permet d'éviter la fissuration des conduites de la centrale à oxygène, il nécessite l'installation d'un fût de produit chimique « Kemabio » avec une pompe doseuse au niveau des emplacements suivants :

- La colonne de lavage E07.
- L'entrée E01.
- L'injection à l'intérieur de la bache alimentaire (fait).
- L'injection au niveau de l'entrée principale d'eau (avant la bache alimentaire et après les filtres à boue).

6. Conclusion :

Par ailleurs, la quantité de tamis moléculaire est surdimensionnée par rapport au besoin de l'installation dans les conditions actuelles de marche .de ce fait, nous recommandons une augmentation du temps d'adsorption. Nos calculs indiquent que l'appareil peut rester opérationnel et efficace pendant 8 heures pour chaque tamis.

Conclusion générale

Notre projet de fin d'étude avait pour but de maîtriser le fonctionnement des différents équipements de la centrale à oxygène en générale et d'étudier l'unité de séparation de l'air. Notre attention s'est localisé sur l'unité de COX 3, particulièrement le système d'épuration (tamis moléculaire).

De ce fait nous avons calculé l'ensemble des équipements liés a ce procédé (calcul charge des tamis moléculaire 13X, l'alumine, débit d'azote impur régénérateur).

Il ressort essentiellement de cette étude que :

La COX dotées d'un système d'épuration en tête, constitué d'adsorbours à tamis moléculaires, au niveau desquels les impuretés sont éliminées par sélectivité en tête d'installation. Le CO_2 et H_2O sont éliminés en phase gazeuse alors que les hydrocarbures sont éliminés en phase liquide.

Les résultats de l'étude du système d'épuration de l'air montrent que :

- ✓ L'air atmosphérique à l'entrée de l'installation contient d'importantes quantités d'eau et de CO_2 à éliminer.
- ✓ La comparaison des résultats du dimensionnement du tamis horizontal de la COX 3 avec ceux du constructeur montrent qu'il faut 5.56 tonnes d'alumine au lieu de 6.1 tonnes et 23 tonnes de 13X au lieu de 19 tonnes préconisées par le constructeur.
- ✓ La masse utilisée dans chaque adsorbours se sature au bout de 5.72h, avec une $\frac{1}{4}$ d'heure environ par rapport au temps fixé par le constructeur 6h.
- ✓ La régénération de l'alumine et de 13X, est obtenue par un débit d'azote impur régénérant de $26056 \text{ Nm}^3/\text{h}$

D'une manière générale, les calculs effectués montrent que ceux-ci ne s'écartent pas tellement de ceux préconisés par le concepteur de l'installation. Le nouveau système d'épuration en tête est en période de jeunesse, le matériel est fiable. La sécurité est renforcée, le risque zéro est pratiquement atteint en matière d'accidents (explosions).

Par ailleurs, la quantité de tamis moléculaire est surdimensionnée par rapport au besoin de l'installation dans les conditions actuelles de marche .de ce fait, nous recommandons une augmentation du temps d'adsorption. Nos calculs indiquent que l'appareil peut rester opérationnel et efficace pendant 8 heures pour chaque tamis.

L'élaboration de ce mémoire nous a permis d'enrichir nos connaissances pratiques dans le domaine industriel et particulièrement du domaine de la liquéfaction et production du gaz de l'air à travers le stage effectué à l'unité COX spécialisée dans la récupération de O_2 , N_2 et Ar et interconnectée à d'autres unités situées en amont et en aval.

Références bibliographiques

- [1] : mémoire de fin d'étude. CHETKH WALID. Génie d'environnement .Université Badji Mokhtar « **l'amélioration de production d'argon au niveau de l'unité de centrale à oxygène** », édition 2008
- [2] : mémoire de fin d'étude, S.Bougdoura, G.chimique, Université Badji Mokhtar « **étude d'une unité de séparation de l'air** », édition 2007.
- [3]: mémoire de fin d'étude, A. Chenouf, Génie mécanique UBMA, « **Etude des systèmes d'épuration de l'air au niveau de Cryosid** », édition 2001
- [4]: mémoire de fin d'étude, G. chimique, UBMA, « **Etude d'une unité de séparation de l'air (vérification des systèmes d'épuration et amélioration du pourcentage de production d'O₂ au niveau de la double colonne)** », édition 2007.
- [5]: air comprimé ELLIPSE - ISE sprl rue de la Justice 47 7190 MARCHE-LEZ-ECAUSSINNES
- [6] : mémoire de fin d'étude, A. Haouam, G. Mécanique Université Badji Mokhtar « **étude des système de refroidissement** », A. Haouam, édition 2015
- [7] : internet : https://www.google.dz/search?q=composition+de+l%27aire+en+pourcentage&esp=2&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwibsNWjnvrSAhUFWxQKHa5XC2oQ_AUIBigB&biw=1366&bih=662#imgrc=6HT7mqBytE0G0M0: **consulter le 05/04/2017**
- [8] : Air séparation techniques course by Anders Lenneskog, Cryogenic plants. Version 8, June 2007.

[9]: mémoire de fin d'étude, H. Medjloul et all, G. mécanique, Université Akli Mohand Oulhadj de BOUIRA « **séparation cryogénique de l'air** », édition 2015.

[10] : Risques et précautions d'emploi liés à l'utilisation des gaz à usage médical, ANSM, juillet 2012

[11]: Note cours INP, M. HEMATI ;« **L'ADSORPTION INDUSTRIELLE** »

[12] : Thèse, E. AUBERT, Université Henri Poincaré, Nancy-I
« **Etude des interactions de molécules hôtes dans des zéolithes synthétiques par diffraction des rayons X à haute résolution** »
Soutenue publiquement le 13 Novembre 2003,

[13] : Thèse, Charly Mve Mfoumou, École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac « **Piégeage du dioxyde de carbone sur solides à base de zéolithe faujasite X : adsorption seul, en mélange binaire et/ou en présence d'eau ; étude en thermodésorption**» Soutenue publiquement e 05 décembre 2012.

[14]: mémoire de fin d'étude. Génie chimique, Université Badji Mokhtar « **redimensionnement d'un échangeur à plaques** », édition 2005

[15]: internet : TF11-chapitre III <https://www.HTML-Kit> consulté le **03/04/2017**.

[16] :internet :<https://www.chromalox.com/frCA/Solutions/Process%20Heating%20Solutions/Applications/Mol%20Sieve%20Regeneration%20Heaters> ; consulté le **13/05/2017**.

Annexe 1 :

**Chaleur massique à pression constante entre 0 et t °C de différents gaz
(kcal/kg.deg)**

T °C	O ₂	N ₂	H ₂ O	CO ₂
0	0.218	0.248	0.443	0.196
100	0.220	0.249	0.446	0.208
200	0.223	0.250	0.451	0.219
300	0.227	0.251	0.456	0.229

**Constante thermodynamiques de la vapeur d'eau saturante (pour calcul
psychométrique) :**

T °C	P _v "(mbar)	C _p Btu/lbm- °F	T °C	P _v "(mbar)	C _p Btu/lbm- °F
-1	5.676	-	32	47.53	579.3
0	6.104	597.3	33	50.29	578.7
1	6.566	596.7	34	53.18	578.2
10	12.27	591.7	35	56.22	577.9
11	13.12	591.2	36	59.40	577.6
12	14.02	590.6	37	62.74	576.5
15	17.04	588.9	38	66.24	575.9
16	18.07	588.3	39	69.91	575.3
17	19.36	587.7	40	73.75	574.7
29	40.04	581.0	41	77.78	574.1
30	42.41	580.4	99	977.8	539.6
31	44.92	579.9	110	1013.2	539.0

Annexe 2

Propriété de l'air a pression atmosphérique

T °C	ρ (lbm/ft ³)	C_p (Btu/lbm-°F)	μ (ft ² /sec 10 ⁵)
-173	0.2248	0.2452	2.070
-123	0.1478	0.2412	4.675
-73	0.1104	0.2401	8.062
-23	0.08882	0.2401	10.22
27	0.0735	0.2402	16.88
77	0.0623	0.2422	22.38
127	0.0551	0.2410	27.88
177	0.0489	0.2438	31.06
227	0.0440	0.2459	40.80
SI Unités	kg/m ³	j/kg-°K	m ² /s
To convert to SI,multiply Tabulated values by	1.0601846*10¹	4.184*10³	9.290304*10⁻²

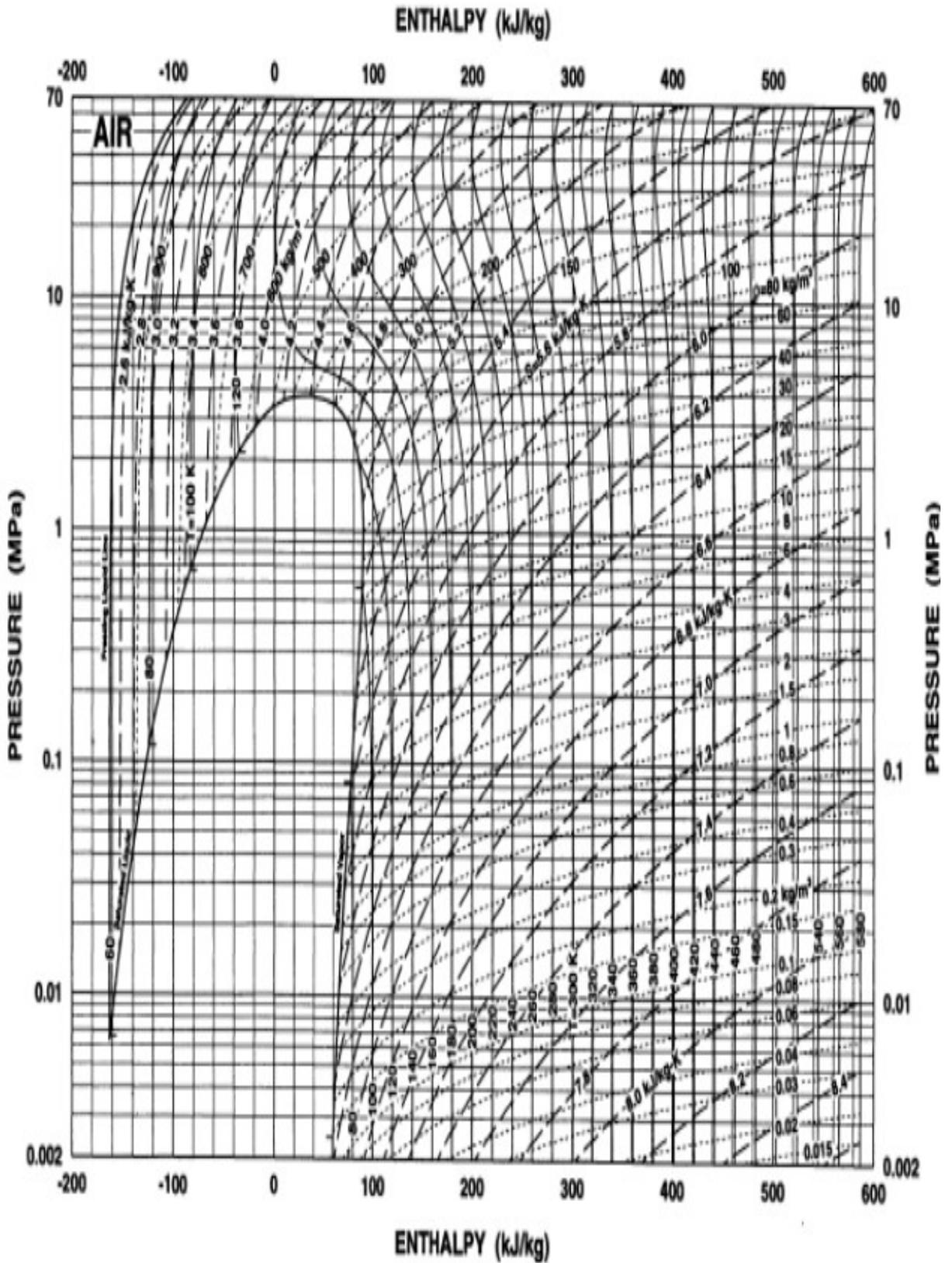
Propriété de l'azote à pression atmosphérique

T °C	ρ (lbm/ft ³)	C_p (Btu/lbm-°F)	μ (ft ² /sec 10 ⁵)
-173	0.2173	0.2561	2.121
-73	0.1068	0.2491	8.146
27	0.0713	0.2486	16.82
127	0.0533	0.2498	27.71
227	0.0426	0.2521	40.54
327	0.0355	0.2569	55.10
SI Unités	kg/m ³	j/kg-°K	m ² /s
To convert to SI,multiply Tabulated values by	1.0601846*10¹	4.184*10³	9.290304*10⁻²

Annexe 3 : conversions mathématiques

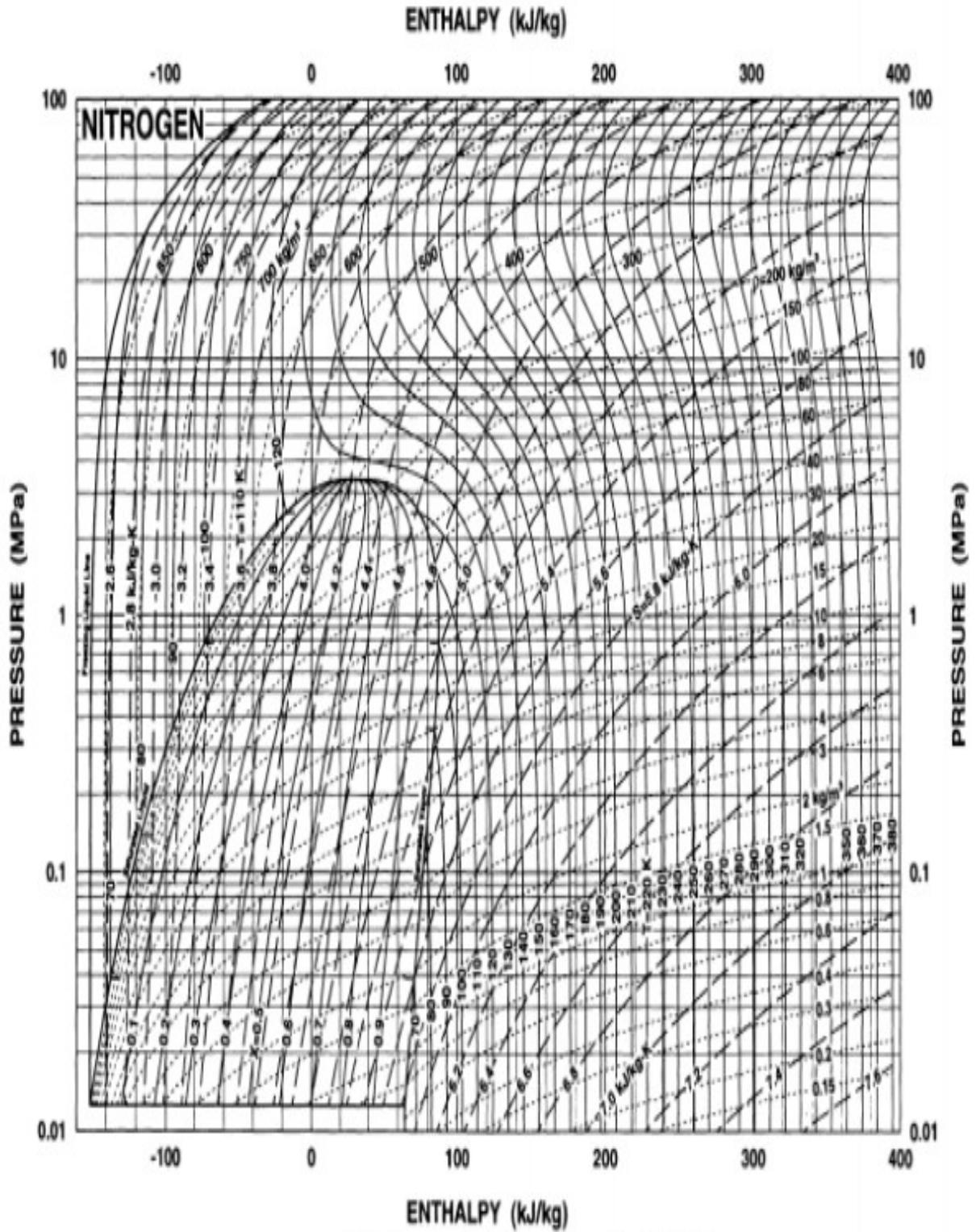
1 bar	=	14,5 psi
1Kg	=	2.2046 lb
1M	=	3.2808 ft
1 kg/cm ²	=	14,22 psi
1 kcal	=	3,968 Btu
1 kJ/kg.C°	=	4,187 Btu/lb.F°
1 centpoise	=	2,419 lb/hr.ft
1 kg. Mole	=	2,2045 lb mole
1 C°	=	(9/5.C°+32) F°
1 kg/m ³	=	0.0624 lb/ft ³
1 mm	=	0.03936 inch
1 m ³ /min	=	35.31467 ft ³ /min
1 ppm	=	0.0475 lb/MMSCF

Annexe 4



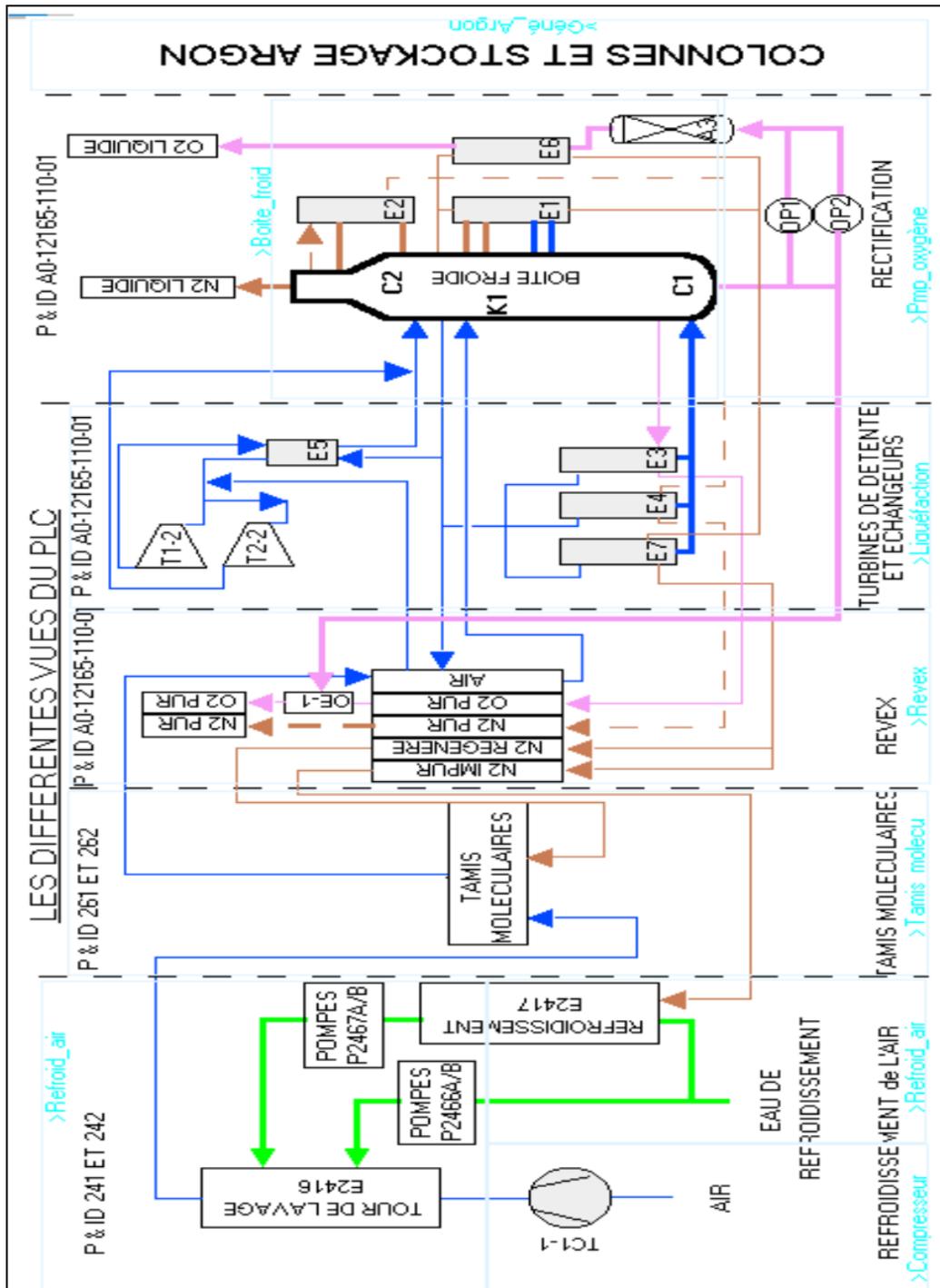
P-H diagram for air (P = 0.002-70 MPa)

Annexe 5

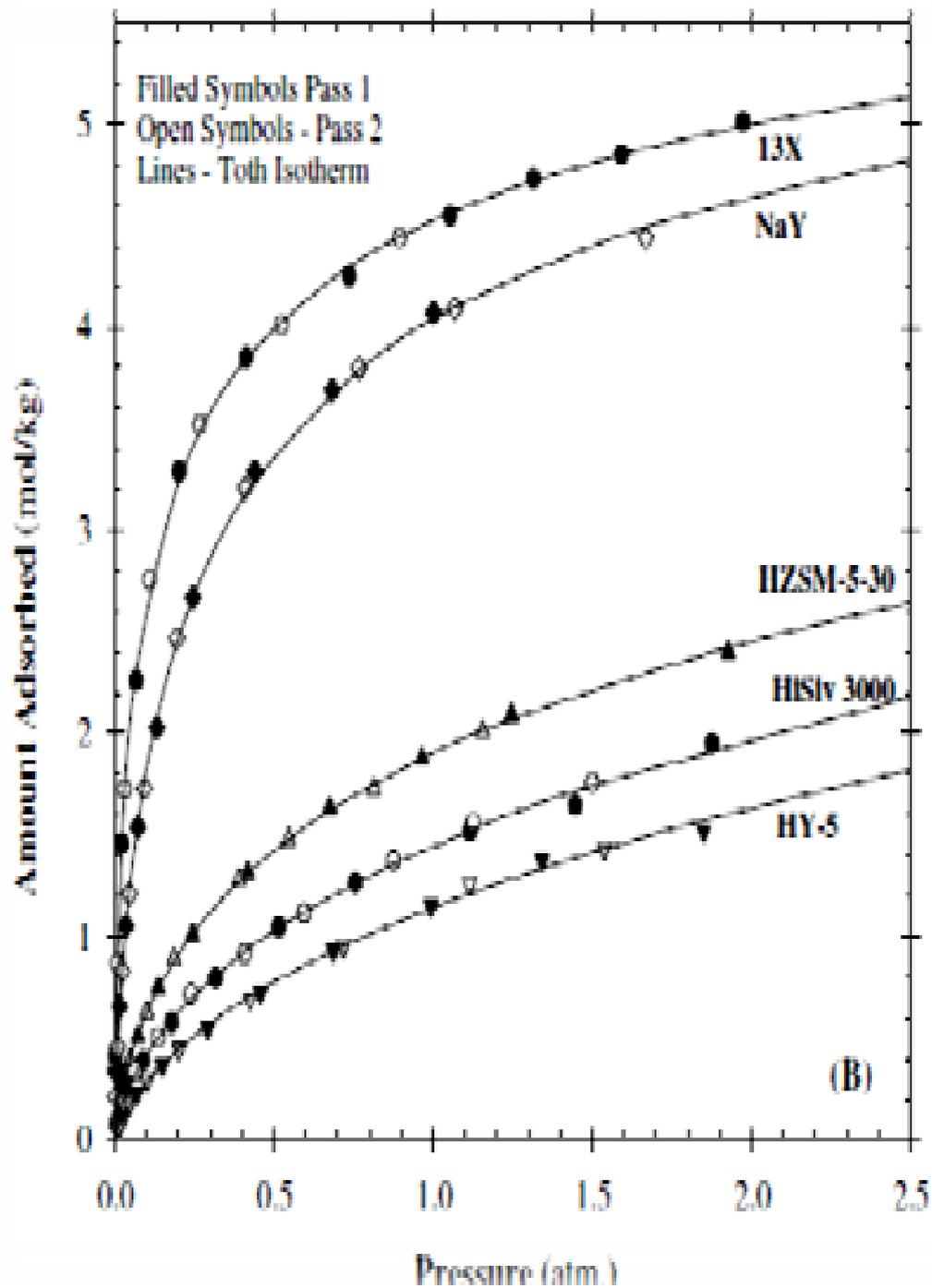


P-H diagram for nitrogen ($P = 0.01 - 100$ MPa)

Annexe 6 : schémas de l'installation



Annexe 7: Isothermes d'adsorption du CO₂ sur différentes zéolithes [



Annexe 8: Distribution du volume dans des lits de tamis moléculaire avec des grains de 1/16''

	Lit garni avec 1/16'' grains (%)	Lit garni avec 1/8'' grains (%)
Vide inter cristallin	19.1	19.6
Vide inter cristallin	22.7	21.4
Vide inter cristallin	32	32
portion solide de cristaux	19.9	20.5
portion solide de liant	6.3	6.5
Total	100	100

<u>LEGENDE</u>			
O2 liquide		Magenta moyen , 3p	 Plaque orifice (débitmètre)
O2 gaz		Magenta moyen , 1p	 Vanne de régulation
AIR liquide		Signal bleu , 3p	 Vanne tout-ou-rien
AIR gaz		Signal bleu, 1p	 Vanne manuelle
AIR instruments		noir, 1p	
N2 liquide		Signal brun , 3p	
N2 impur et régénéré		Signal brun, 1p	
N2 pur		Signal brun, 1p	
Ar liquide		Signal rouge , 3p	Vert : Marche
Ar gaz		Signal rouge , 1p	Rouge : Arrêt
EAU		Signal vert , 3p	Jaune : Défaut
Hydrogène		Signal cyan , 1p	
Ar+O2+N2		Jaune citron moyen	