

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LVALEF

Département: Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie chimique

Thème

Amélioration du taux de récupération de l'isobutane du complexe de Skikda
CP2K

Lotfi AKROUM

Sous la direction de : Mr Rabah BOUARAB Pr (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (13/06/2017).

Composition du jury :

Président	Mr A.SELATNIA	Pr (ENP)
Promoteur	Mr R.BOUARAB	Pr (ENP)
Examinatrices	Melle F. KIES	MCA(ENP)
	Mme Y.TCHOULAK	MAA(ENP)

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LVALEF

Département: Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie chimique

Thème

Amélioration du taux de récupération de l'isobutane du complexe de Skikda
CP2K

Lotfi AKROUM

Sous la direction de : Mr Rabah BOUARAB Pr (ENP)

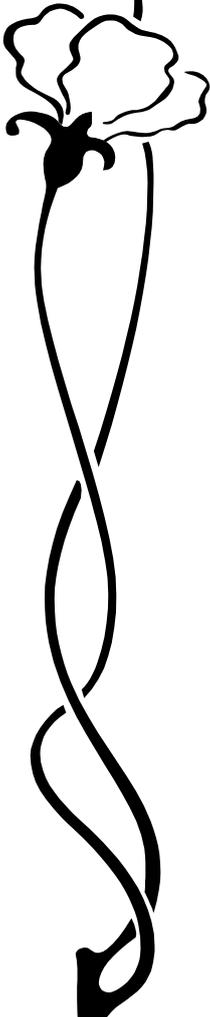
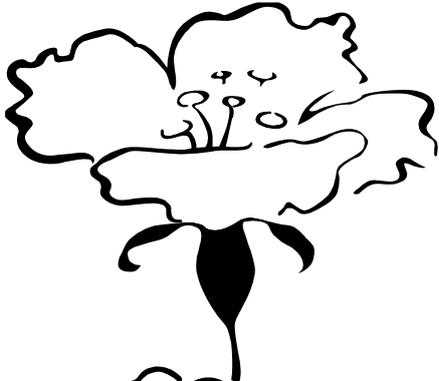
Présenté et soutenu publiquement le (13/06/2017).

Composition du jury :

Président	Mr A.SELATNIA	Pr (ENP)
Promoteur	Mr R.BOUARAB	Pr (ENP)
Examinatrices	Melle F. KIES	MCA(ENP)
	Mme Y.TCHOULAK	MAA(ENP)

ENP 2017

DEDICACE



Je dédie ce travail

À ma mère en témoignage de mon affection et mon admiration pour son courage et sa dignité et à qui je ne saurai jamais exprimer toute ma reconnaissance...

À mon père qui m'a tout donné et qui a su de ses précieux conseils m'inspirer le sens de la dignité, du courage et du travail, qu'il trouve ici l'accomplissement de tous ses vœux...

À mes frères , À ma sœur, à qui je souhaite beaucoup de réussite.

À tous mes amis, amies et camarades en témoignage de mes plus profondes amitiés et ma sincère sympathie.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

REMERCIEMENTS

*Je veux tout d'abord et avant tout remercier **Dieu** tout-puissant de m'avoir donné à la fois la force et le courage d'accomplir ce travail.*

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à mes parents pour leurs soutiens et leurs encouragements, et leur patience durant toutes les étapes de ma vie.

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **R. BOUARAB** de m'avoir aidé à réaliser ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toutes mes reconnaissances à Mr **S. KEDDOUS**, pour m'avoir fait partager toute son expérience et ses compétences ; pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de cette période de stage, sachant répondre à toutes nos interrogations pour la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie tout le personnel des différents départements du CP2K qui m'ont aidé de près ou de loin. Particulièrement, Mr **A. LEULMI**, et Mr **M. CHABANE** du département production, avec lesquels j'étais en contact, et qui ont tout le temps été plus qu'aimables, ne ménageant aucun effort pour nous aider et répondre à mes différentes questions, qu'elles soient d'ordre technique ou autre.*

*Je tiens à remercier Mr **A. SELAT NJA**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Mme **F. KJES** et Mme*

***Y. TCHOULAK** pour avoir consacré une partie de leur temps pour examiner ce travail.*

Sans oublier mes chers enseignants du département de génie chimique qui ont assuré ma formation.

ملخص : تحسين معدل استرداد الأيزوبيوتان

البولي إيثيلين هو جزء من عائلة البوليوليفين ويعتبر اليوم البولي مر الأكثر انتاجا في العالم الحمولة السنوية تصل إلى حوالي 70 مليون طن. في إطار هذا العمل سنقوم بالتفصيل عملية التصنيع فيليبس من HDPE من خلال التركيز على حلبة الانتعاش الأيزوبيوتان من أجل تحسين معدل الاسترداد هذه المادة ، لهذا سنلجأ لحساب كميات المادة في مختلف وحدات الهيكل واختبار تشغيل دائرة التبريد البروبان و لبحث لتحسينها من خلال توفير حلول مناسبة لاسترداد أكبر قدر ممكن من ايزوبيوتين.

كلمات مفتاحية : HDPE , عملية التصنيع فيليبس , البوليوليفين , البولي إيثيلين

ABSTRACT:

Polyethylene belong to the family of polyolefin and today it is the most produced polymer in the world, with an annual tonnage of approximately 70 million tonnes.

In the framework of this work we will detail the Phillips process of PEHD fabrication focusing on the recovery circuit of isobutene in order to improve its recovery rate for this we will carry out a balance of material in the different zones of the installation and verify propane refrigeration system and expose it and seek to improve it by proposing relevant solutions in order to recover the maximum amount of isobutene.

Key Words: polyolefin, PEHD, isobutene, Phillips process, Polyethylene.

Résumé : Amélioration du taux de récupération de l'isobutane

Le polyéthylène fait partie de la famille des polyoléfines et c'est aujourd'hui le polymère le plus produit dans le monde, son tonnage annuel atteignant environ 70 millions de tonnes. Dans le cadre de ce travail nous détaillerons le procédé Phillips de fabrication du PEHD en se focalisant sur le circuit de récupération de l'isobutane dans le but d'améliorer son taux de récupération, pour cela nous allons effectuer un bilan de matière dans les différentes zones de l'installation et vérifier le fonctionnement du circuit de réfrigération au propane ainsi l'exposer et chercher à l'améliorer en proposant des solutions pertinentes afin de récupérer le maximum d'isobutane.

Mots clés : PEHD, isobutane, Procédé Phillips, Polyoléfines, Polymère.

Table des matières

Table des matières :

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste de nomenclatures.....	
Liste des abréviations.....	
Introduction générale.....	16
Chapitre 1 : Présentation de l'organisme d'accueil.....	20
1.1. Introduction.....	20
1.2. Présentation du complexe CP2K (PEHD).....	20
1.2.1. Historique.....	20
1.2.2. Implantation	21
1.2.3. Présentation du CP2K	22
1.2.4. Grades du PEHD produits au niveau de CP2K.....	23
1.2.5. Production annuelle.....	23
1.3. Conclusion.....	23
Chapitre2 : Généralité sur les polymères.....	25
2.1. Définitions.....	25
2.2. Obtention des polymères	27
2.2.1. Polyaddition	27
2.2.2. Polymérisation par condensation ou ouverture de cycle.....	27
2.3. Classification des polymères	28
2.3.1. Classification par structure	28
2.3.2. Par propriétés thermiques et mécaniques.....	30
2.2. Conclusion	32
Chapitre3 : Généralité sur les polyéthylènes.....	33
3.1. Introduction.....	33
3.2. Historique	33
3.3. Les différents types de polyéthylènes.....	34
3.4. Les propriétés du polyéthylène	35
3.5. Différents procédés de fabrication du PEHD	36
Chapitre 4 : Système de réfrigération et fluides frigorigènes.....	39

Table des matières

4.1.	Introduction.....	39
4.2.	Principe des cycles à compression de vapeur.....	40
4.3.	Le cycle de réfrigération	40
4.4.	Exemple d'une installation frigorifique industrielle.....	40
4.5.	Le fluide frigorigène.....	41
4.5.1	Les différents fluides frigorigènes	42
4.5.2.	Classification.....	42
4.5.3.	Choix du fluide frigorigène.....	42
4.6.	Conclusion.....	43
Chapitre5 : Procédé Philips Petroleum Company.		45
5.1.	Description générale du procédé.....	45
5.2.	Préparation et traitement des matières premières	46
5.2.1.	Ethylène	46
5.2.2.	Héxène	52
5.2.3.	Isobutane	53
5.2.4.	Hydrogène	54
5.3.	Activation du catalyseur	55
5.4.	Le réacteur et son alimentation.....	56
5.5.	Mécanisme réactionnel.....	57
5.6.	Purification et récupération de gaz de recyclage	58
5.6.1.	Récupération des solides	59
5.6.2.	Colonne d'isobutane de recyclage (950-173)	59
5.7.	Conclusion.....	60
Chapitre6 : Problématique et proposition des solutions.....		62
6.1.	Introduction.....	62
6.2.	Consommation annuelle d'isobutane.....	62
6.3.	Problématique	63
6.4.	Bilan de Matière	64
6.4.1.	Bilan de matière à l'entrée du réacteur	64
6.4.2.	Bilan de matière à la sortie du réacteur	64
6.4.3.	Bilan de matière de la Chambre de Flash	65
6.4.4.	Bilan de matière de la colonne de purification	67
6.5.	Les causes des pertes élevées en isobutane	67

Table des matières

6.6. Vérification du Système de fonctionnement de cycle propane.....	69
6.6.1. Description du système.....	69
6.6.2. Conditions de fonctionnement de cycle de réfrigération au propane.....	70
Conclusion générale.....	74
Références bibliographiques	77
Annexe	78

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations.	23
Tableau 1.2 Production annuelle du complexe CP2K des six dernières années	22
Tableau 2.1: Polymérisation des différents monomères et leurs utilisations	26
Tableau 3.1: Propriétés des principaux grades de polyéthylène.	36
Tableau 5.1: Les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur R3-15.....	48
Tableau 5.2: Composition du catalyseur du réacteur d'élimination du CO2.	50
Tableau 6.1: Consommation annuelle d'isobutane.	62
Tableau 6.2: Comparaison du rapport [isobutane(Kg)/PEHD(t)] du cas réel avec le design ..	63
Tableau 6.4: Les débits massiques moyens des réactifs à l'entrée du réacteur.....	64
Tableau 6.5:Les débits et compositions massiques des constituants à l'entrée et la sortie du réacteur.....	65
Tableau 6.6: Les débits et compositions massiques des constituants à la tête et du fond de la chambre de flash.	67
Tableau 6.7 : Composition massique de l'Off gaz.	68
Tableau 6.8: Conditions de marche de la boucle de propane dans le cas réel et le cas design	71

Liste des figures

Liste des figures

Figure 01: Production mondiale de polymère en 2012	16
Figure 02. Répartition en tonnage de la production mondiale des polymères en 2011	17
Figure 1.1 : Implantation du complexe CP2K.....	21
Figure 2.1: Polymères linéaires	29
Figure 2.2: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)	29
Figure 2.3: Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.....	29
Figure 2.4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.....	30
Figure 2.5 : Comportement des polymères thermoplastiques avec la chaleur	30
Figure 2.6 : Comportement des polymères thermodurcissables avec la chaleur.	31
Figure 2.7 : Comportement des élastomères avec l'action mécanique.....	31
Figure 3.1: Représentation des différents grades de polyéthylène.....	34
Figure 4.1 : Cycle de détente directe classique.	39
Figure 4.2 : Cycle frigorifique de base, a-cycle frigorifique de base, b-Principe de la réfrigération.....	40
Figure 4.4 : Exemple d'une installation frigorifique industrielle [16].	41
Figure 5.1: Schéma synoptique de procédé de production de PEHD.	46
Figure 5.2: Traitement de l'Éthylène dans la série des traiteurs	52
Figure 5.3: Traitement de l'Hexène	53
Figure 5.4 : Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane	53
Figure 5.6: Traitement de l'hydrogène.....	54
Figure 5.7: Activateur du catalyseur.	56
Figure 5.8: Purification et récupération des gaz de purge et de recyclage.....	59
Figure 5.9 : Colonne de purification de l'isobutane.....	60
Figure 6.1: Comparaison du rapport [isobutane(Kg)/PEHD(t)] du cas réel avec le design....	63
Figure 6.2: Schéma représentatif du cycle propane.....	70

Liste des abréviations

Nomenclature des équipements

Le nom de l'équipement	L'équipement
Les colonnes et les ballons de séparation	
950-101	Réacteur d'élimination d'acétylène
950-103	Réacteur d'élimination d'oxygène
950-104	Réacteur d'élimination de monoxyde de carbone
950-105	Séparateur du refroidisseur d'éthylène au sécheur
950-106	Réacteur d'élimination de dioxyde de carbone
950-107	Réacteur sécheur de l'éthylène
950-111	Colonne de dégazage d'héxène
950-112	Réservoir d'alimentation d'héxène
950-114	Traiteur d'élimination de l'eau de l'héxène
950-121	Colonne de dégazage de l'isobutane frais
950-122	Réservoir d'alimentation de l'isobutane frais
950-124	Sécheur d'isobutane frais
950-125	Sécheur d'isobutane de recyclage
950-132	Sécheur d'hydrogène
950-151	Pot d'addition d'antistatique
950-155	Réacteur
950-159	Réservoir tampon de réfrigérant au réacteur
950-160	Pattes de décantation de réacteur
950-161	Chambre de flash
950-162	Chambre de flash alternatif
950-173	Colonne de purification de l'isobutane
950-174	Accumulateur de colonne de recyclage
950-175	Colonne d'évent de recyclage
950-176	Réservoir de stockage de l'isobutane de recyclage
950-183	Dépôt d'expansion du propane
950-184	Accumulateur de propane
950-186	Séparateur d'aspiration
950-187	Séparateur d'huile
950-422	Réservoir de charge de catalyseur à l'activateur
950-423	Activateur de catalyseur
950-461	Réservoir de stockage de l'héxène
950-462	Réservoir de stockage de l'isobutane

Liste des abréviations

Les pompes et les compresseurs	
160-101	Compresseur d'éthylène
160-171	Compresseur de gaz de recyclage
161-181	Compresseur de propane
650-182	Pompe d'huile
670-111	Pompe d'héxène au sécheur
670-121	Pompe d'isobutane frais au sécheur
670-151	Pompe de réacteur
670-155	Pompe réfrigération du réacteur
670-172	Pompe d'isobutane de recyclage au sécheur
670-461	Pompe d'alimentation d'isobutane au dégazeur
670-463	Pompe d'alimentation d'héxène au dégazeur
Les échangeurs de chaleur	
360-421	Four de l'activateur
360-422	Préchauffeur air d'activation
410-101	Réchauffeur d'éthylène
410-103	Refroidisseur d'éthylène au sécheur
410-111	Condenseur colonne dégazage d'héxène
410-112	Rebouilleur colonne dégazage d'héxène
410-113	Refroidisseur d'héxène au sécheur
410-121	Condenseur colonne de dégazage de l'isobutane frais
410-122	Rebouilleur colonne de dégazage de l'isobutane frais
410-171	Refroidisseur inter-étage du compresseur de gaz de recyclage
410-172	Rebouilleur colonne de recyclage
410-173	Condenseur colonne de recyclage
410-174	Condenseur colonne d'évent d'éthylène
410-175	Economiseur de propane de réfrigération
410-176	Refroidisseur de l'extraction latérale de la colonne de recyclage
410-177	Refroidisseur de l'isobutane de recyclage au sécheur
410-184	Condenseur du propane
410-185	Séparateur d'aspiration

Liste des abréviations

Nomenclature :

Symbole	Signification	Unité
C_p	La chaleur spécifique d'un fluide à pression constante	kcal /(kg.K)
C_v	La chaleur spécifique d'un fluide à volume constant	kcal /(kg.K)
M	Masse molaire du polymère	kg/kmole
M_0	Masse molaire du monomère	kg/kmole
P_{sat}	Pression de saturation	Pascal ou Atm
P_{cond}	Pression de condensation	Pascal ou Atm
P_{vap}	Pression de vaporisation	Pascal ou Atm
Q_C	Quantité de chaleur fournie à la source chaude	kcal
Q_F	Quantité de chaleur prélevée de la source froide	kcal
Q_{cond}	Quantité de chaleur de condensation	kcal
Q_{vap}	Quantité de chaleur de vaporisation	kcal
$Q_{m.éth}$	Débit massique d'éthylène entrant le réacteur	kg/h
$Q_{m.éth.nR}$	Débit massique d'éthylène non réagi	kg/h
$Q_{m.éth.R}$	Débit massique d'éthylène réagi	kg/h
$Q_{hex.nR}$	Débit massique d'hexène non réagi	kg/h
$Q_{m.iso}$	Débit massique de l'isobutane entrant dans le réacteur	kg/h
$Q_{m.hex}$	Débit massique de l'hexène entrant dans le réacteur	kg/h
$Q_{m.hex.nR}$	Débit massique de l'hexène non réagi	kg/h
$Q_{m.hex.R}$	Débit massique de l'hexène réagi	kg/h
$Q_{m.cat}$	Débit massique du catalyseur entrant dans le réacteur	kg/h
$Q_{m.éth.CF}$	Débit massique de l'éthylène entrant dans la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.tete.CF}$	Débit massique totale de tête de la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.entrée CF}$	Débit massique total à l'entrée de la colonne de flash	kg/h

Liste des abréviations

$Q_{m.éth.têteCF}$	Débit massique de l'éthylène à la tête de la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.éth.fondCF}$	Débit massique de l'éthylène au fond de la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.iso.CF}$	Débit massique de l'isobutane entrant dans la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.iso.têteCF}$	Débit massique d'isobutane dans la tête de la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.iso.fond.CF}$	Débit massique de l'isobutane dans le fond de flash	kg/h
$Q_{m.hex.CF}$	Débit massique d'hexène entrant dans la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.hex.tête.CF}$	Débit massique d'hexène à la tête de la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.hex.fond.CF}$	Débit massique d'hexène au fond de la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.pol}$	Débit massique du polymère formé	kg/h
$Q_{m.pol.CF}$	Débit massique du polymère entrant dans la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.pol.tête.CF}$	Débit massique du polymère dans la tête de la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.pol.fond.CF}$	Débit du polymère sortant du fond de la colonne de flash	kg/h
$Q_{m.pol.CP}$	Débit du polymère entrant dans la colonne de purification	kg/h
$Q_{m.N2.CP}$	Débit de l'azote entrant dans la colonne de purification	kg/h
$Q_{m.gaz.CP}$	Débit total des gaz entrant dans la colonne de purification	kg/h
S	L'entropie	kcal/kg
T_f	Température de fusion	°C ou K
T_c	Température de la source chaude	°C ou K
T_F	Température de la source froide	°C ou K
$X_{C2\ Tête\ CF}$	Fraction de l'éthylène dans la tête de la chambre de flash	-
$X_{C4\ Tête\ CF}$	Fraction de l'isobutane dans la tête de la chambre de flash	-
$X_{C6\ Tête\ CF}$	Fraction de l'hexène dans la tête de la chambre de flash	-
$X_{éth}$	Taux de conversion de l'éthylène dans le réacteur	-
X_{hex}	Taux de conversion de l'hexène dans le réacteur	-

Liste des abréviations

Abréviations

CP1K	Complexe Pétrochimique 1 Skikda
CP2K	Complexe Pétrochimique 2 Skikda
PEHD	Polyéthylène Haut Densité
PEBD	Polyéthylène Base Densité
PEBDL	Polyéthylène Base Densité Linéaire
UHMWPE	polyéthylène Ultra-Haute Masse Molaire
GL1K	Train de liquéfaction du gaz naturel de Skikda
GL3Z	Train de liquéfaction du gaz naturel d'Arzew
GNL	Gaz Naturel Liquifié
CP1Z	Complexe pétrochimique d'Arzew
ICI	Imperial Chemical Industries
HP	Haute Pression
BP	Basse Pression

Introduction générale

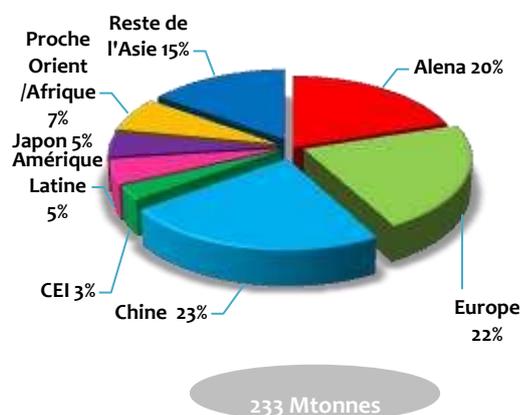
Introduction générale

Les polymères sont des macromolécules composées d'enchaînements d'une ou plusieurs unités répétitives appelées monomères. Grâce à une vaste gamme de monomères polymérisables, les polymères possèdent des propriétés physiques, optiques, chimiques très variées, ce qui explique qu'ils sont aujourd'hui présents dans tous les domaines d'application tels que les transports, l'agriculture, la santé, l'informatique, etc.

Après la Libération en 1945 et avec les années 50, la consommation de masse et la diversification crée une explosion des demandes et confortent l'essor de cette industrie nouvelle.

Les matières plastiques seront essentiellement fabriquées par la pétrochimie, à partir du pétrole ou du gaz naturel. Les usages sont très variés et entrent dans les petits objets de la vie de tous les jours.

La production mondiale de plastiques augmente chaque année (+ 2,9 % en 2012) et pose des problèmes liés à la pétrochimie et au devenir des plastiques usagés. La prise de conscience des enjeux environnementaux se développe et incite à de nouveaux progrès.

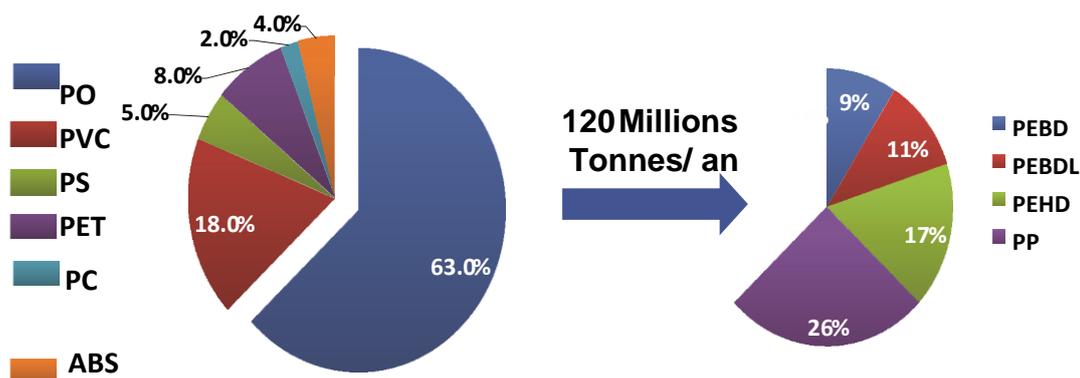


Source: Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)

Figure 01: Production mondiale de polymère en 2012

Les polyoléfinés sont des polymères thermoplastiques composés de chaînes hydrocarbonées obtenues à partir de la polymérisation des oléfines (éthylène, propylène ...). Ces matériaux occupent aujourd'hui une place majeure dans l'industrie des polymères car ils

représentent à eux seuls plus de 50% de la production mondiale des polymères Figure 02. L'essor connu par les polyoléfines ces dernières décennies s'explique par leur large gamme de propriétés mécaniques, leur inertie vis-à-vis de la plupart des produits chimiques, leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût de production. L'efficacité des procédés industriels de production ainsi que la forte disponibilité de la matière première issue directement de la pétrochimie en font des matériaux courants et bon marché.



PO : Polyoléfine ; PVC : poly chlorure de vinyle ; PS : polystyrène ; PET : Poly (téréphtalate d'éthylène) ; PC : polycarbonate ; ABS : acrylonitrile butadiène styrène ; PEBD : polyéthylène basse densité. PEBDL : polyéthylène basse densité linéaire ; PEHD : polyéthylène haute densité ; PP : polypropylène.

Figure 02. Répartition en tonnage de la production mondiale des polymères en 2011. [1]

Le polyéthylène fait partie de la famille des polyoléfines et c'est aujourd'hui le polymère le plus produit dans le monde, son tonnage annuel atteignant environ 70 millions de tonnes.

La demande en polyéthylène ne fait que croître à travers le monde et l'Algérie n'échappe pas à cette tendance.

Ainsi, pour satisfaire le marché national, l'Algérie a acquis l'unité PEHD qui se trouve au niveau du CP2K afin de réduire ses importations en polyéthylène et essayer d'exporter.

Cette étude porte essentiellement sur le circuit de récupération de l'isobutane dans le but d'améliorer le taux de récupération de ce constituant. Pour cela nous allons effectuer un bilan de matière dans les différentes zones de l'installation et étudier le fonctionnement du circuit de réfrigération du condenseur, l'exposer et chercher à l'améliorer en proposant des solutions afin de récupérer le maximum d'isobutane.

Nous entamons ce travail par une description brève du complexe CP2K. Ainsi, nous présenterons l'implantation du complexe, ses différentes zones, départements et services et les grades du PEHD produits au niveau de CP2K.

Nous passerons en revue quelques notions sur les polymères et le polyéthylène ainsi que leurs différents procédés de fabrication et leurs utilisations.

Dans le cadre de ce travail, nous expliquerons les différentes étapes et installations de fabrication du PEHD du procédé Phillips ainsi que les traitements effectués aux matières premières avant l'entrée du réacteur afin de satisfaire les spécifications requises.

Chapitre 1:
Présentation de l'organisme d'accueil

Chapitre 1: Présentation de l'organisme d'accueil

1.1. Introduction

Ce chapitre comporte la présentation générale du complexe CP2K en passant en revue sa situation géographique, les dates relatives aux étapes de construction et de démarrage de l'unité PEHD. L'organisation et le découpage du complexe seront aussi présentés.

Enfin, nous terminerons par exposer la gamme des grades PEHD produits par CP2K ainsi que la production annuelle des quatre dernières années.

1.2. Présentation du complexe CP2K (PEHD)

1.2.1 . Historique

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

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

1.2.2 . Implantation

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

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

- Au Nord : par la mer Méditerranée ;
- Au Sud : par la route principale de la zone industrielle et SOMIK ;

- A l'Est : par la FIR (Force d'Intervention et de Réserve) ;
- A l'Ouest : par CP1K (Complexe Pétrochimique 1 de Skikda).

La figure ci-dessous représente l'implantation du complexe CP2K :



Figure 1.1 : Implantation du complexe CP2K

1.2.3 . Présentation du CP2K

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

Le complexe utilise comme matières premières principales :

- L'éthylène consommé d'une moyenne de 133 000 t/an approvisionné du complexe CP1K situé à proximité ou bien l'éthylène importé (Italie, Libye, Espagne, Arabie Saoudite) ;
- Isobutane venant du GL1K situé également à proximité consommé d'une moyenne de 2500 t/an ;
- Hexène-1 importé d'une moyenne de 1 430 t/an.

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

1.2.3.1. Découpage du complexe

Le complexe est composé de 04 zones importantes qui sont :

- Zone off site

C'est la zone qui comporte les utilités (chaudières, air, azote, eau distillée, eau anti-incendie, eau potable...) ainsi que les différentes installations auxiliaires de l'unité telles que : la torche, le stockage de l'isobutane et de l'hexène, le traitement des eaux et l'activation du catalyseur.

- Zone humide

C'est celle qui comporte le réacteur, les différents traiteurs et les compresseurs...

- Zone sèche

Elle est composée de l'extrudeuse, des soufflantes, des silos de stockage des produits finis ainsi que de la partie de l'ensachage.

- Zone bâtiment

Comme son nom l'indique, c'est dans cette zone qu'on trouve : le bloc administratif et des finances, la cantine et les vestiaires, le bloc sécurité et infirmerie, le magasin, etc.

1.2.4 . Grades du PEHD produits au niveau de CP2K

Le complexe CP2K propose toute une gamme de PEHD comportant neuf grades différents. Ces derniers sont caractérisés par leur indice de fluidité et leur densité, qui sont rapportés dans le **tableau 1.1** dans la page suivante.

1.2.4.1 Production annuelle

La production du PEHD au niveau de CP2K des six dernières années est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 1-2 : Production annuelle du complexe CP2K des six dernières années

Année	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Quantité produite	10577	15705	11415	1614	14005	15101

Unité : TM/an

Source:CP2K, Sonatrach.

Loin d'atteindre la capacité de production maximale de l'unité PEHD, faute de quantités insuffisantes d'éthylène. En 2014, la production a connu une dégringolade, année où nous avons marqué un seul bateau d'éthylène de plus il y'a eu un problème dans la pompe de recyclage de l'isobutane d'où l'arrêt de l'unité, pour enregistrer une production de 1614 tonnes contre 15000 tonnes environs en 2015 et 2016.

Tableau 1.1 : Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations.

Grade	Indice de fluidité (Poudre/granulé)	Densité	Utilisation
TR 402	0,11-0,19/0,08-0,14	0,9430-0,9460	PIPE : (Tube Eau).
TR 418	-	-	Tube gaz
5502	0,55-0,70 /0,27-0,43	0,9530-0,9580	Soufflage : des bouteilles de petite et grande taille
TR 140	0,33-0,48/0,20-0,36	0,9430-0,9480	FILM : Usage Général toute sacherie
TR 144	0,25-0,38/0,14-0,24	0,9420-0,9470	FILM : Usage Général toute sacherie
6080	7,0-10,0/6,80-9,20	0,9590-0,9650	Injection : Palette, caisse, bidon, bouchon, casier, articles de ménage
6030	2,0-3,80/1,80-3,20	0,9590-0,9650	Injection : Palette, caisse, bidon, bouchon, casier, articles de ménage
6040	3,0-5,80/2,80-5,20	0,9590-0,9650	Injection : Palette, caisse, bidon, bouchon, casier, articles de ménage
6006L	0,80-1,15/0,47-0,73	0,9570 min	Soufflage : des bouteilles de petite et grande taille

1.3. Conclusion

Certains grades sont produits plus que d'autres, et cela est dû au fait que CP2K est tenu de suivre la tendance du marché en essayant de répondre à la demande formulée par ses clients. Toute la production de CP2K est soumise à des tests de conformité qui garantissent une bonne qualité nécessaire à la production de produits finis.

Chapitre 2:

Généralités sur les polymères

Chapitre 2: Généralités sur les polymères

2.1. Introduction

L'utilisation de matières plastiques remonte à l'antiquité : les égyptiens employaient des colles à base de gélatine d'os, de caséine de lait, d'albumine d'œuf,... plusieurs siècles av. J.C. les hommes utilisaient les propriétés plastiques de la corne, des écailles de tortue, de l'ambre, du caoutchouc,... chauffés et moulés pour fabriquer de nombreux objets.

Cependant, à partir de la fin du XIX^e siècle débute la mise au point de nouvelles matières, les plastiques semi-synthétiques faits de polymères naturels modifiés chimiquement par des produits chimiques.

Au début du XX^e siècle, la fabrication de plastiques à partir de polymères naturels (cellulose et caséine notamment) fait place à la synthèse de nouvelles matières plastiques entièrement synthétiques. Les besoins militaires des première et seconde guerres mondiales entraînent un développement industriel et technologique de cette chimie de synthèse. [2]

Depuis, les matériaux plastiques se développent et accompagnent l'histoire contemporaine.

2.2. Définitions

2.2.1. Polymère : On appelle **polymère** une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées **monomères** (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

2.2.2. La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

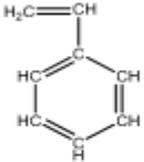
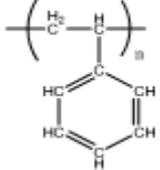
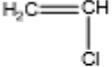
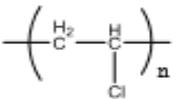
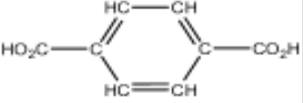
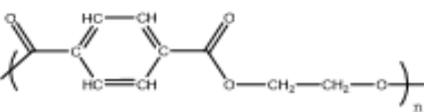
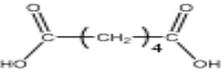
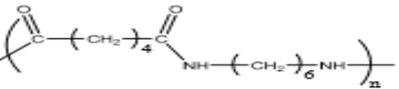
2.2.3. Macromolécule grande molécule constituée d'unités qui se répètent et qui dérivent de monomères.

Chapitre 2: Généralités sur les polymères

Il dérive de la polymérisation de l'éthène : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, monomère du polyéthylène. On écrit plus simplement le PE : $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ avec n un entier. L'unité de répétition est $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)$.

Exemples

Tableau 2.1: Polymérisation des différents monomères et leurs utilisations. [3]

	Monomère	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthène ou éthylène	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Sac plastique Sac poubelle Bouteille de produit d'entretien
PS (Polystyrène)	 styrène		Isolant thermique Emballage
PVC (Polychlorure de vinyle)	 chloroéthène ou chlorure de vinyle		Revêtement de sol
Polyester Exemple : PET (Polyéthylène téréphtalate)	2 monomères : un diacide et un dialcool Diacide :  Diol ou dialcool : $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$		Fibres textile : Tergal®, vêtement de sport, maillot de bain Bouteille d'eau minérale
Polyamide Exemple : Nylon 6,6	diacide et une diamine Diacide :  Diamine : $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$		Fibres textile Corde de guitare

Il existe :

- Des polymères **naturels** : cellulose, caoutchouc, protéine, laine.

- Des polymères **synthétiques** : polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET)...

2.2.4. Degré de polymérisation DP_n

La polymérisation des monomères ne conduit pas forcément à un produit unique, c'est-à-dire que la valeur de « n » n'est pas connue a priori. Ainsi la masse molaire d'un polymère n'est pas unique et elle dépend de la valeur de « n ». Pour rendre compte de cette dispersion de masse molaire moléculaire, on définit le nombre moyen de motifs par chaîne qu'on appelle **degré de polymérisation** : soit **M** la masse molaire du polymère et **M₀** la masse molaire du monomère, alors le degré de polymérisation est : $DP_n = \frac{M}{M_0}$

2.3. Obtention des polymères

On les obtient de deux façons différentes :

- **Polyaddition**: on additionne les monomères : il n'y a pas de pertes d'atomes.
- **Polycondensation**: les monomères réagissent entre eux pour former le polymère et (le plus souvent) une petite molécule.

2.3.1. Polyaddition

Cette réaction concerne les polymères découlant des monomères possédant des fonctions alcène (C=C) (exemple : PE, PS, PVC). Exemple :

Il existe quatre types de polymérisation en chaîne :

- a- **Polymérisation radicalaire**
- b- **Polymérisation cationique**
- c- **Polymérisation anionique**
- d- **Polymérisation de coordination [4]**

2.3.2. Polymérisation par condensation ou ouverture de cycle

Deux types de polymérisation par étapes sont possibles :

a-Polymérisation par condensation : la polymérisation par condensation produit des polymères importants comme les polyesters, les polyamides (nylons), les polycarbonates, les polyuréthanes et les résines phénol formaldéhyde. [4]

b-Polymérisation par ouverture de cycle : La polymérisation par ouverture de cycle produit un petit nombre de polymères synthétiques commerciaux. La réaction d'ouverture de cycle la plus importante est celle du caprolactame pour la production du nylon 6 :



Les monomères utilisés dans la polymérisation par ouverture de cycle (par addition) sont des composés cycliques qui s'ouvrent facilement avec l'action d'un catalyseur durant la réaction. De petits cycles tendus conviennent pour ce type de réaction. [4]

2.4. Classement des polymères

2.4.1 Par structure

a. POLYMÈRES LINÉAIRES

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la **température de transition vitreuse**.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La **figure 2.1** donne différents exemples de polymères linéaires. [5]

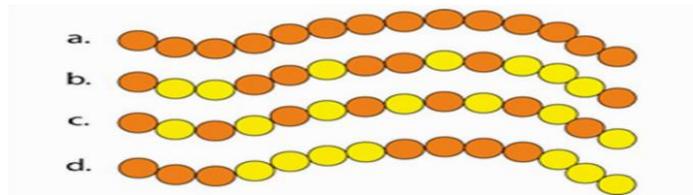


Figure 2.1: Polymères linéaires

(a : homopolymère, b. : copolymère statistique, c. : copolymère alterné, d. : copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

b. **POLYMÈRES RAMIFIÉS**

Des chaînes homopolymériques ou Co-polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires. [5]

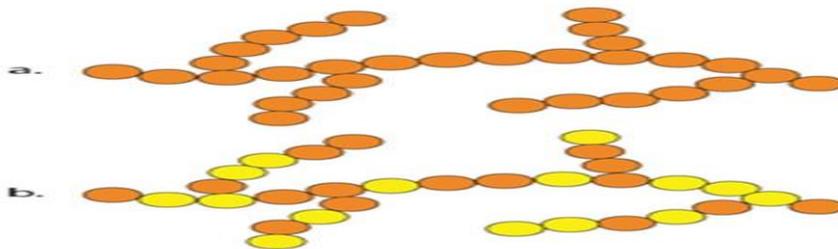


Figure 2.2: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

c. **POLYMÈRES RÉTICULÉS**

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. [5]

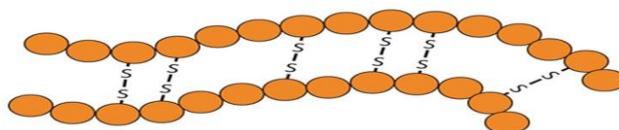


Figure 2.3: Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

d. **POLYMÈRES AMORPHES ET POLYMÈRES CRISTALLISÉS**

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline. [5]

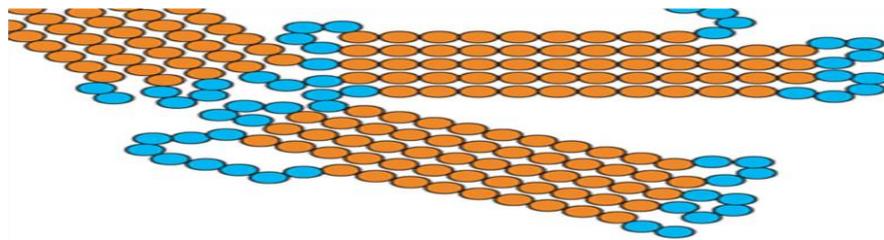


Figure 2.4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

2.4.2- Par propriétés thermiques et mécaniques

Les différences de propriétés résultent de la différence de structure des polymères et des interactions ou véritables liaisons entre les chaînes.

a. **Polymère thermoplastique**

Sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et devient malléable, en se refroidissant, il se durcit en conservant la forme donnée à chaud. Ex : PE, PS, Polyamide. [6]

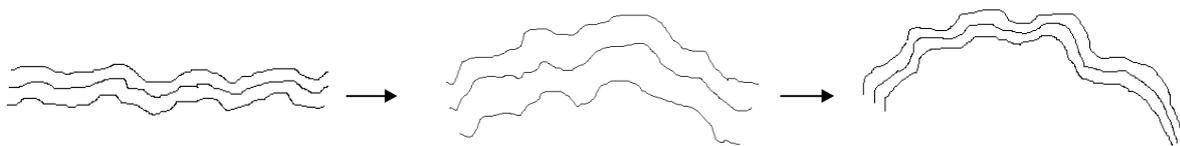


Figure 2.5 : Comportement des polymères thermoplastiques avec la chaleur.

b. **Polymère thermodurcissable**

Sous l'effet de la chaleur, il devient dur et ne peut plus fondre. Une nouvelle hausse de température mènerait à une destruction du polymère.

Explication : les polymères thermodurcissables sont réticulés : ils sont obtenus par réaction chimique : les réticulations (liaisons covalentes) sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues. [6]

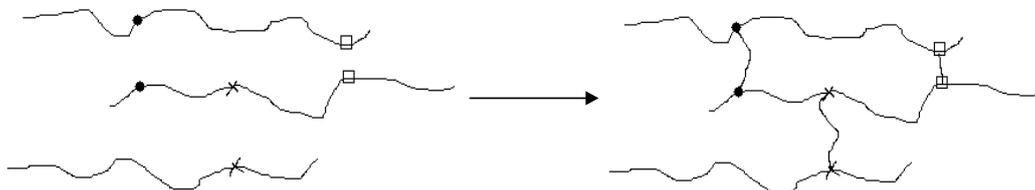


Figure 2.6 : Comportement des polymères thermodurcissables avec la chaleur.

c- Les élastomères

Ils s'étirent sous l'effet d'une action mécanique et reviennent à leur forme initiale lorsque l'action mécanique cesse. Ex : caoutchouc, polyester.

Explication : les élastomères sont des polymères réticulés :

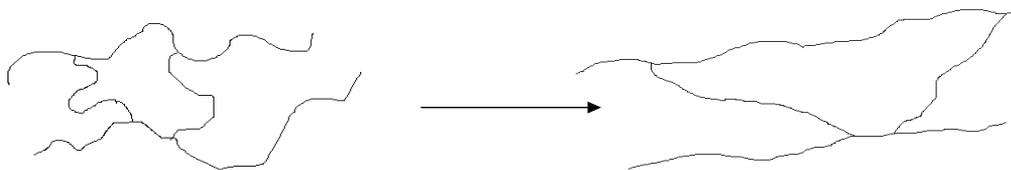


Figure 2.7 : Comportement des élastomères avec l'action mécanique. [6]

2.5 CONCLUSION

Les polymères représentent une branche de la chimie à part entière car avec des molécules dont la chimie est proche (les dérivés vinyliques avec la double liaison $C=C$), on obtient des polymères avec des propriétés physico-chimiques très différentes. Les uns sont des thermoplastiques solubles ou non dans l'eau, les autres des thermodurs insolubles et infusibles.

C'est la connaissance des mécanismes de « prise » et de la chimie des polymères des matériaux polymères, d'une façon simple et schématique, qui permet aux praticiens de discuter avec les fabricants et de choisir au mieux le matériau adapté à chaque cas tout en connaissant leurs limites et les précautions à prendre pour optimiser le résultat.

Chapitre 3:

Généralités sur le polyéthylène

Chapitre 3: Généralités sur le polyéthylène

3.1. Introduction

Le polyéthylène (PE) est le polymère le plus utilisé dans le monde. Il représente à lui seul environ un quart de la production mondiale de l'industrie des matériaux plastiques, soit 70 millions de tonnes par an. Depuis sa découverte dans les années 30, le PE a connu un intérêt grandissant grâce à son inertie chimique, ses propriétés mécaniques, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût de production. Il est produit industriellement par polymérisation radicalaire à haute pression ($> 1\ 000$ bar) et haute température (> 150 °C) et par polymérisation catalytique par coordination/insertion à plus basse température (< 100 °C) et plus basse pression (< 50 bar).

3.2-Historique

Le premier polyéthylène a été synthétisé à la fin du 19^e siècle par Hans von Pechman par décomposition du diazomethane. Néanmoins, c'est une découverte faite par une équipe de la ICI, Imperial Chemical Industries, en 1933 qui a conduit au début de son industrialisation. Fawcett et Gibson qui travaillaient alors sur la réaction de l'éthylène avec le benzaldéhyde à haute pression ont obtenu un produit de réaction inattendu : une cire blanche. Celle-ci a été caractérisée comme du polyéthylène peu cristallin. La réaction a été difficile à reproduire et il a fallu attendre 1935 pour que Michael Perrin de l'ICI définisse les conditions opératoires de la polymérisation radicalaire de l'éthylène. La production industrielle de ce polymère, appelé aujourd'hui PEBD, a démarré en 1939. [7]

La seconde grande avancée dans l'histoire du polyéthylène a été le développement des catalyseurs métalliques capables de polymériser l'éthylène dans des conditions plus douces de pression et de température. En 1951, Phillips Petroleum a été le premier groupe à mettre au point des catalyseurs à base d'oxyde de chrome pour la synthèse du polyéthylène [8]. Peu de temps après, Ziegler a montré qu'un complexe de titane associé à un alkyle d'aluminium était un système aussi efficace que les catalyseurs Phillips et permettait d'obtenir des polymères linéaires de hautes masses molaires. En 1952, Natta a synthétisé pour la première fois du polypropylène iso-tactique en utilisant le système catalytique de Ziegler [9].

Ziegler et Natta ont reçu le prix Nobel de chimie en 1963 pour leurs travaux sur la catalyse de polymérisation des oléfines.

3.3. Les différents types de polyéthylènes.

Le polyéthylène (PE) est un polymère composé de chaînes hydrocarbonées de structure générale $-(CH_2-CH_2)_n-$, plusieurs grades de polyéthylène existent avec des microstructures différentes. Ils sont regroupés en général de manière assez artificielle en trois classes [7]

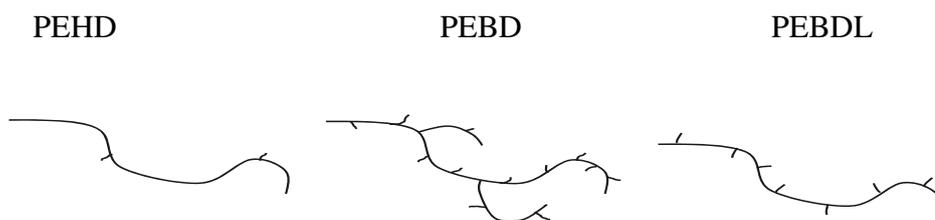


Figure 3.2: Représentation des différents grades de polyéthylène.

a) *Polyéthylène haute densité (PEHD, HDPE en anglais)*

Le polyéthylène haute densité est le grade qui se rapproche le plus de la structure idéale du polyéthylène. C'est un polymère linéaire avec quelques ramifications. La faible quantité de défauts dans sa structure, les ramifications, lui permet de s'organiser sous forme de cristaux et d'atteindre des taux de cristallinité élevés. C'est pourquoi il possède la densité la plus élevée parmi les polyéthylènes : 0,94 à 0,97 g/cm³. Le PEHD est synthétisé par catalyse (Ziegler-Natta ou Phillips) et utilisé pour des applications comme les bouteilles de lait, les flacons de détergeant ou de cosmétique, les tuyaux d'eau ou les jouets. [10]

b) *Polyéthylène basse densité (PEBD, LDPE en anglais)*

Le polyéthylène basse densité est un polymère fortement ramifié. La présence des ramifications le long des chaînes de polymère gêne leur organisation et donc leur cristallisation. Par conséquent sa densité est plus faible que celle du PEHD et se situe entre 0,90 et 0,94 g/cm³. Le PEBD est synthétisé par polymérisation radicalaire et les ramifications sont la conséquence directe des conditions de polymérisation. Ce polymère est utilisé pour la fabrication de films (sac plastiques, emballage ...) ou de flaconnages souples.

c) Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL, LLDPE en anglais)

Le polyéthylène basse densité linéaire est un polymère linéaire portant des ramifications courtes de longueur constante et réparties aléatoirement le long des chaînes. Il est produit par catalyse par copolymérisation de l'éthylène avec une α -oléfine courte (1-butène, 1-hexène ou 1-octène). Comme pour le PEBD, les ramifications bloquent partiellement la cristallisation, ce qui induit une gamme de densités similaire (0,90 et 0,94 g/cm³). Le PEBDL est utilisé dans la fabrication de films, de tuyaux, de câbles, de jouets.

d) Polyéthylène de spécialité : UHMWPE (PE de ultra-hautes masses molaires)

Le polyéthylène peut aussi être un polymère de spécialité à très haute valeur ajoutée. C'est le cas du polyéthylène de ultra-hautes masses molaires (UHMWPE) qui possède généralement une masse molaire de plusieurs millions de grammes par mole. C'est un matériau très dur mais dont la densité est généralement plus faible que celle du PEHD (environ 0,93 g/cm³). Il est synthétisé par polymérisation catalytique. Il possède, sous la forme de fibre, une résistance mécanique supérieure à celle de l'acier et une résistance à l'abrasion remarquable. Cette robustesse est idéale pour des applications comme les semelles de ski, les planches à découper de boucherie, les articulations artificielles de hanche ou encore les gilets pare-balles. [10]

3.4. Les propriétés du polyéthylène.

Le Tableau 3.1 regroupe les propriétés des trois grades principaux de polyéthylène : PEHD, PEBD et PEBDL. Au-delà des propriétés mécaniques variées du PE, son inertie chimique contribue fortement à l'intérêt qui lui est porté. [10]

Tableau 3.1 Propriétés des principaux grades de polyéthylène.

Propriété	PEHD	PEBD	PEBDL
Densité (g/cm ³)	0,94-0,97	0,90-0,94	0,90-0,94
Taux de cristallinité (%)	55-77	30-54	22-55
T_f (°C)	125-132	98-115	100-125
Module de flexion (Bar à 23°C)	10 000-16 000	2 500-3 400	2 800-11 000
Module de Young (bar)	11 000-14 000	1 700-3 500	2 700-9 100
Limite d'élasticité en traction (Bar)	180-310	90-200	80-200
Contrainte à la rupture en Traction (bar)	220-310	80-310	130-450
Elongation à la rupture en Traction (%)	10-1 500	100-650	100-950
Dureté Shore type D	66-73	44-50	55-70
Résistance au choc Izod (ft-lb/in. De l'entaille)	0,4-4,0	Pas de rupture	0,35- Pas de Rupture
Résistance à la déformation à Chaud (°C at. 66 psi)	80-90	40-44	55-80
Dilatation thermique (10 ⁻⁶ in/in/°C)	60-110	110-220	70-150

3.5. Différents procédés de fabrication du PEHD.

3.5.1. Le procédé Standard Oil (procédé *Zletz*), basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de molybdène, est maintenant, totalement abandonné.

3.5.2. Le procédé Phillips est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexa-valent (CrO₃) sur un support de silice et/ou d'alumine. Le premier procédé Phillips consistait en une polymérisation en solution dans le cyclohexane. Il a été largement supplanté par le procédé *particle-form* beaucoup plus économique en énergie, dans lequel la réaction s'effectue en suspension dans un hydrocarbure liquide, généralement l'isobutane. La température du milieu, qui est de l'ordre de 100 °C, règle la masse molaire du polymère, la pression devant être suffisante ($\approx 4,2$ MPa) pour que le milieu reste liquide (plus de détail dans le chapitre suivant).

3.5.3. Le procédé Ziegler est fondé sur l'emploi d'un catalyseur à base de tétrachlorure de titane associé à un composé organométallique : un chlorure d'alkyl aluminium. Les premières unités de polymérisation *en solution* ont peu à peu laissé la place à d'autres fonctionnant en suspension dans un hydrocarbure du type hexane ou isobutane. Les températures de réaction sont généralement légèrement inférieures à 100 °C et la pression est de quelques mégapascals. Le degré de copolymérisation dépend des proportions relatives

d'éthylène et de co-monomère dans le milieu réactionnel. La masse molaire est contrôlée par un *agent de transfert* qui est l'hydrogène.

3.5.4. Les procédés en phase gazeuse et à lit fluidisé, initialement développés avec des catalyseurs Phillips ou Ziegler, sont les plus intéressants car, d'une part, ils ne nécessitent plus l'emploi de grandes quantités de solvant et, d'autre part, la capacité des réacteurs est beaucoup plus importante. En outre, ils permettent d'obtenir dans le même réacteur les autres polyéthylènes linéaires moyenne densité et basse densité.

3.5.5. Les catalyseurs métallocènes ont été découverts dans les années 1970 mais leur développement ne commença réellement que dans les années 1990 et l'industrialisation dans les années 2000. Ils comprennent un métal du groupe IV (titane, zirconium ou hafnium) attaché à deux groupements cyclopentadienyls et deux groupements alkyl. Généralement, du méthylaluminoxane (MAO) est utilisé en tant que co-catalyseur. [11]

3.6. Conclusion

Le polyéthylène présente une importance économique colossale et a connu un intérêt grandissant grâce à son inertie chimique, ses propriétés mécaniques, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût de production.

Chapitre 4:
Système de réfrigération et fluides
frigorigènes.

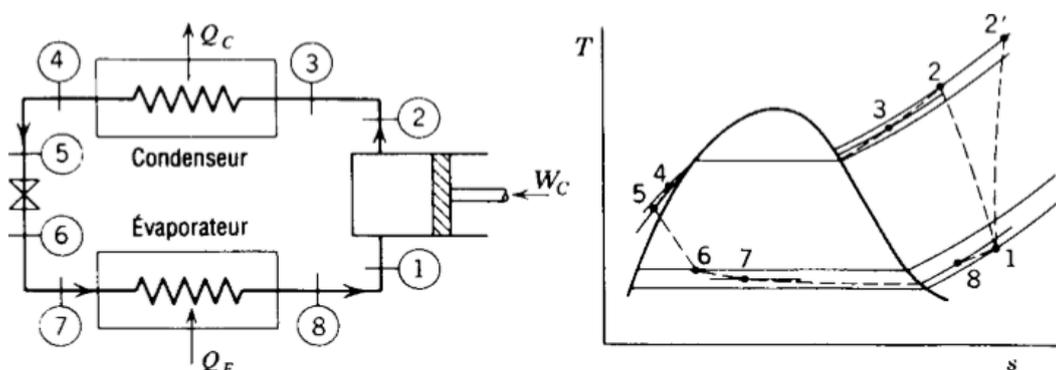
Chapitre 4: Système de réfrigération et fluides frigorigènes.

4.1. Introduction

L'industrie frigorifique est aujourd'hui touchée de plein fouet par les directives consécutives au protocole de Montréal (1987) et aux accords de Kyoto (1997) sur l'utilisation des fluides frigorigènes.

En effet, l'utilisation des CFC est interdite et celle des HCFC est soumise à une réglementation de plus en plus sévère du fait de leur contribution à la diminution de la couche d'ozone. Les frigorigènes du type HFC sont eux aussi incriminés du fait de leur contribution à l'effet de serre et doivent être utilisés avec parcimonie. C'est dans ce contexte général que se développent des recherches de solutions alternatives. Une alternative à ces frigorigènes condamnés est l'utilisation des fluides tel que le butane, l'isobutane, le propane ou encore l'ammoniac. Malgré une efficacité énergétique reconnue, ces fluides ont des limites en termes de sécurité de manipulation. D'autres recherches s'orientent vers le développement de nouveaux fluides possédant une efficacité énergétique intéressante tout en restant neutres vis-à-vis de l'environnement.

Dans le domaine du froid commercial, le refroidissement d'une enceinte peut se faire d'une manière soit directe, soit indirecte. Dans le premier cas, le refroidissement s'opère par le biais d'une machine frigorifique dont l'évaporateur (producteur de froid) est directement placé sur les lieux de demande de froid. Un exemple de cette technique est représenté sur la Figure 4.1.



4.2. Principe des cycles à compression de vapeur

La production de froid est apparemment contraire aux lois de la thermodynamique [13], [14]. Fondamentalement, il faut enlever de la chaleur à une source froide et l'amener à une source chaude. La figure 5.2 présente ce principe:

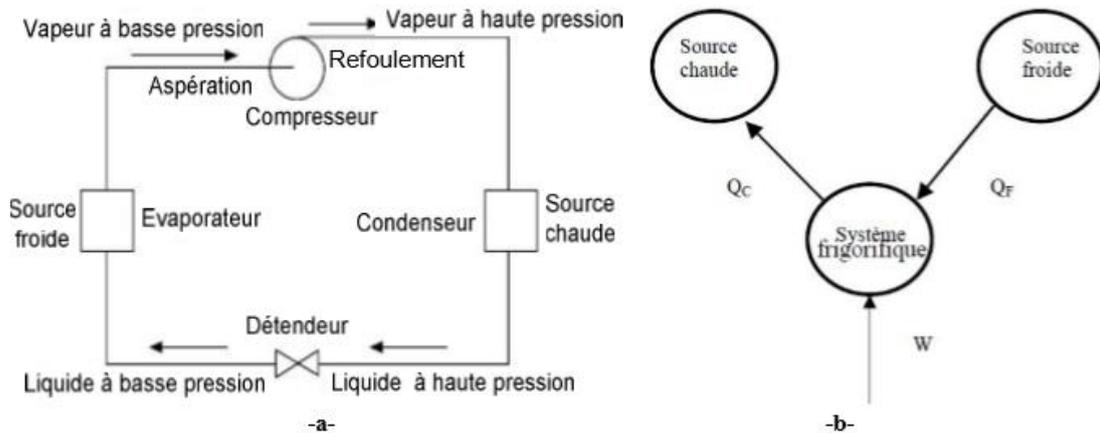


Figure 4.2 : Cycle frigorifique de base, a-cycle frigorifique de base, b-Principe de la réfrigération. [13]

4.3. Le cycle de réfrigération

L'évaporateur, comme son l'indique est le siège de l'évaporation du fluide frigorigène. La chaleur provoque l'ébullition du fluide frigorigène (on parle d'absorption de chaleur latente de vaporisation).

La compression du fluide frigorigène venant de l'évaporateur va permettre sa condensation. La température et la pression augmentent tout comme la quantité de chaleur contenue dans la vapeur. La vapeur comprimée est condensée, elle abandonne sa chaleur au niveau du condenseur. Le fluide frigorigène se retrouve sous l'état liquide. Le détendeur permet de l'amener vers une température et une pression plus basses. (A ce niveau, la chaleur latente de vaporisation est plus élevée qu'à haute pression).

4.4. Exemple d'une installation frigorifique industrielle

Une installation frigorifique de base peut être représentée par le schéma suivant :

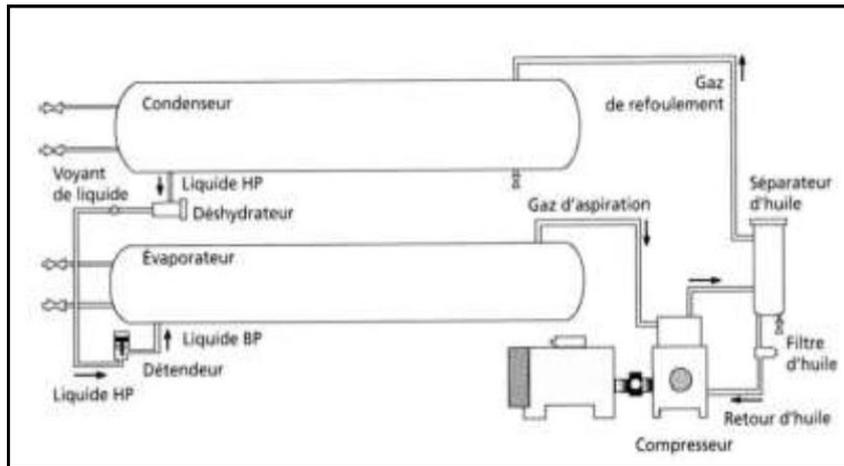


Figure 4.4 : Exemple d'une installation frigorifique industrielle [14].

- **Condenseur** : le condenseur est un échangeur thermique. En cédant de la chaleur à l'eau qui circule dans les tubulaires, le gaz haute pression de refoulement du compresseur se condense et se transforme en liquide haute pression
- **Détendeur** : il existe 3 types de détendeurs :
 - Détendeur à égalisation de pression interne ;
 - Détendeur à égalisation externe ;
 - Détendeur à limiteur de pression (MPO pour maximum operating pressure).
- **Evaporateur** : le fluide basse pression s'évapore et se transforme en gaz basse pression. De l'autre côté, l'évaporateur est alimenté par une circulation d'eau qui se refroidit sous l'effet de l'évaporation. Certains processus utilisent un mélange de saumure (eau+CaCl₂) pour alimenter l'évaporateur et préparer l'eau froide.
- **Accessoires** : Séparateur d'huile, Déshydrateur, Filtres, Compresseur. [14]

4.5. Le fluide frigorigène

Le fluide frigorigène [13], [15] « parfait » devra présenter les qualités suivantes :

- ❖ Chaleur latente de vaporisation élevée.
- ❖ Point d'ébullition, sous pression atmosphérique, suffisamment bas compte tenu des conditions de fonctionnement désirées (température d'évaporation).
- ❖ Faible rapport de compression, Température critique très élevée. Pas d'action sur le lubrifiant employé conjointement avec le fluide.

- ❖ Composition chimique stable dans les conditions de fonctionnement de la machine frigorifique. Pas d'action sur les métaux composant le circuit (ainsi par exemple l'ammoniac attaque le cuivre). Pas d'action sur les joints.

- ❖ Non inflammable et non explosif en mélange avec l'air.

- ❖ Être d'un coût peu élevé et d'un approvisionnement facile.

4.5.1. Les différents fluides frigorigènes

Il existe plusieurs familles de fluides frigorigènes.

La série **600** est attribuée aux composés organiques divers. Exemple : R600 : butane.

La série **700** est attribuée aux composés inorganiques. Pour obtenir le numéro d'identification, on ajoute la masse molaire à 700. Exemple : NH_3 , masse molaire 17 g/mol donne R717.

La série **400** est attribuée aux mélanges *non azéotropiques* et la série **500** est attribuée aux mélanges *azéotropiques*.

4.5.2 Classification

Les fluides frigorigènes obéissent à une classification qui permet une désignation précise de chaque fluide.

Les fluides frigorigènes sont divisés en deux grandes familles que sont :

- ❖ Les composés inorganiques

- ❖ Les composés organiques. [15]

4.5.3. Choix du fluide frigorigène

Le choix du fluide frigorigène est dicté par un ensemble de contraintes thermodynamiques et technologiques, dont on va discuter les principales :

a-Plage de température : Le fluide doit être tel que T_F et T_C soient comprises entre le point triple et le point critique. De plus, il est souhaitable que $P_1 = P_{\text{sat}}(T_F)$ soit supérieure à la pression atmosphérique (pour éviter des rentrées d'air dans le système, et pour réduire l'encombrement), et que $P_2 = P_{\text{sat}}(T_F)$ soit inférieure à 2 MPa. Enfin, il est souhaitable d'avoir $P_{\text{cond}}/P_{\text{evap}}$ aussi faible que possible, d'une part pour des raisons de coût du compresseur, et d'autre part pour limiter la température T_2 enfin de compression, qui doit être compatible avec la stabilité thermique et chimique du fluide.

b-Efficacité frigorifique : Il est évidemment avantageux d'avoir une efficacité frigorifique aussi élevée que possible, ce qui implique de maximiser le rendement énergétique. Ce dernier ne dépend que du fluide et des températures des sources.

c-Compatibilité avec les huiles de lubrification : Un problème spécifique se pose si la solubilité de l'huile dans le fluide varie fortement avec la température, à savoir la séparation de deux phases liquides dans l'évaporateur.

d-Toxicité : Les fluides sont classés en 6 groupes de toxicité décroissante. Certains fluides employés dans le passé ont été abandonnés en raison de leur grande toxicité (SO₂). Les réfrigérants utilisés dans les appareils domestique doivent être non toxiques.

e-Compatibilité avec les matériaux de construction : Le réfrigérant doit être physiquement et chimiquement inerte vis-à-vis des matériaux de construction.

f-Nocivité pour l'environnement : Bien que le cycle frigorifique à compression de vapeur soit fermé, des fuites de réfrigérant peuvent se produire, en particulier lors du démantèlement de l'installation. Il importe donc qu'il soit peu nocif pour l'environnement.

g-Coût : Pour les grandes installations, le coût du réfrigérant est important. Une très grande variété des fluides sont utilisés comme réfrigérants. [12]

4.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons présenté le système de réfrigération et on a essayé de maintenir la possibilité du choix du fluide frigorigène (pur ou mélange) pour optimiser les performances en termes d'efficacité.

Les propriétés thermodynamiques du fluide frigorigène sont des facteurs clés pour le choix du réfrigérant.

Le cycle de réfrigération de l'unité CP2K fonction avec du propane R290 comme fluide frigorigène. la récupération de l'isobutane est directement liée aux performances du cycle de réfrigération dans la tête de l'accumulateur de l'isobutane donc le choix du fluide frigorigène est primordial pour les performances du cycle de réfrigération.

Chapitre 5:

Procédé Philips Petroleum Company.

Chapitre 5: Procédé Philips Petroleum Company.

5.1. Description générale du procédé

La production de polyéthylène à haute densité à partir d'éthylène, comme matière première essentielle, se base sur le procédé PHILLIPS PETROLEUM COMPANY (procédé de particules). Ce dernier consiste surtout en la polymérisation catalytique de l'éthylène dans un réacteur tubulaire continu, en phase liquide (formant une suspension dans l'isobutane). La réaction chimique, fortement exothermique (800 kcal/kg polymère.), a lieu à une température qui se trouve normalement entre 85 et 110°C et à une pression de 42 à 44 kg/cm² (g).

L'Usine est conçue pour produire des polymères d'une densité comprise entre 0,935 et 0,965, avec un index de fluidité de 0,1 à 36 et plus. Avec le développement du catalyseur XPF, la gamme de la densité et de l'index de fusion des polymères produits selon le procédé PHILLIPS, a augmenté considérablement.

Les courants d'alimentation au réacteur (éthylène, isobutane, hydrogène et hexène, dans le cas de la production de copolymères), exigent un haut degré de pureté. Ils sont préalablement traités afin d'éliminer les poisons éventuels du catalyseur (fondamentalement, acétylène, oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthanol et eau) jusqu'à obtenir des contenus résiduels non nuisibles. Cela sera réalisé dans des traiteurs appropriés, dans le cas de l'éthylène, des colonnes de dégazage d'isobutane et d'hexène-1 et dans des sècheurs spécifiques pour tous les courants.

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

- 1 . Section de traitement de l'éthylène
- 2 . Réacteur de traitement de l'hydrogène
- 3 . Section de traitement de l'hexène
- 4 . Section de traitement de l'isobutane frais
- 5 . Section de l'activation et l'injection du catalyseur
- 6 . Section de réaction (réacteur tubulaire)
- 7 . Chambre de flash (séparation poudre-isobutane)

- 8 . Colonne de purge
- 9 . Section de purification de l'isobutane recyclé
10. Section de déshexanisation et récupération de l'isobutane recyclé
11. stockage de l'isobutane recyclé
12. Chambre de flash alternative. [16]

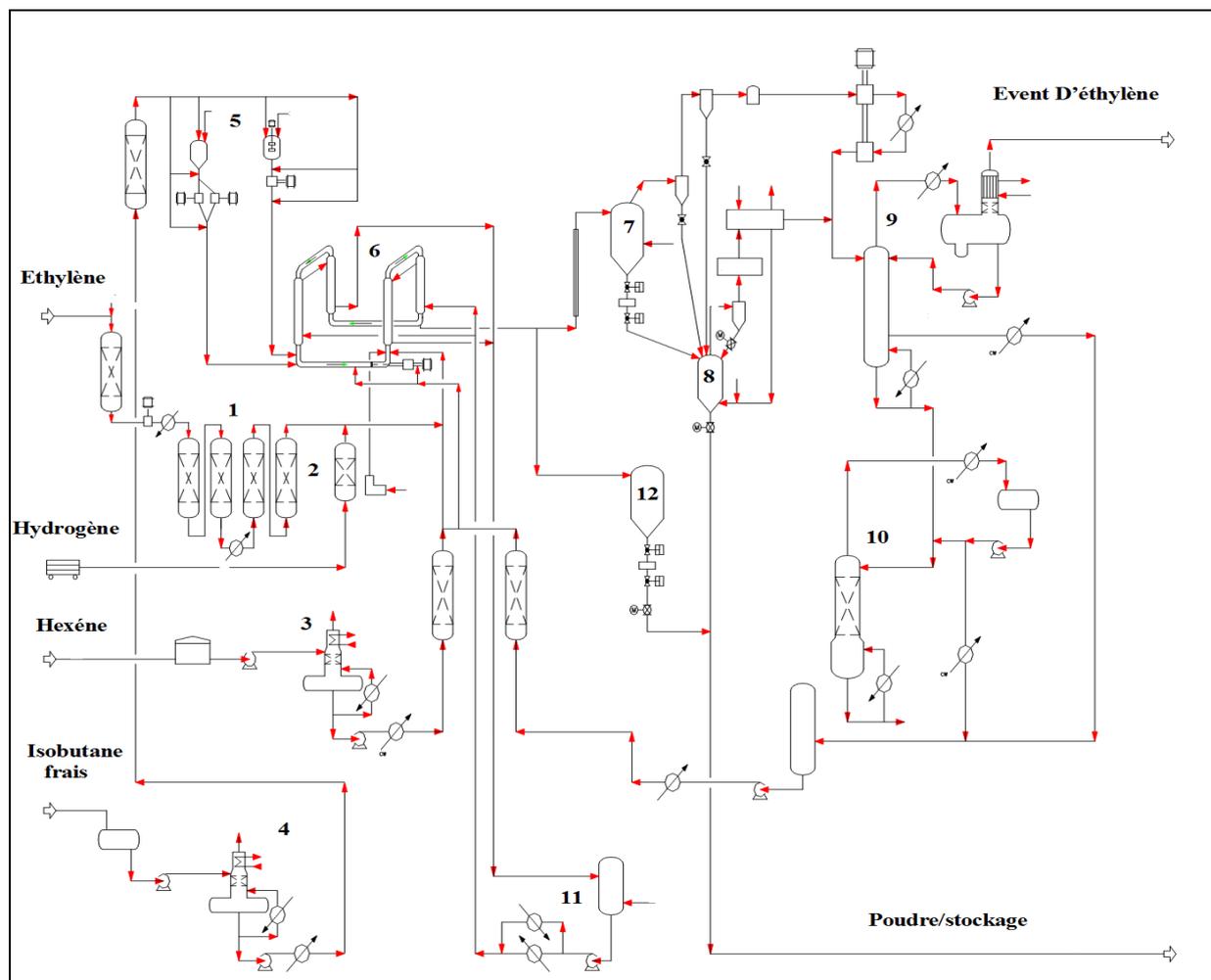


Figure 5.1: Schéma synoptique de procédé de production de PEHD.

5.2. Préparation et traitement des matières premières

5.2.1. Ethylène

L'éthylène est le principal réactif du procédé, il est reçu dans l'usine, moyennant une tuyauterie provenant du complexe CPIK adjacent à celle-ci, à 16,9 bars et à température ambiante. L'éthylène est considéré de grande pureté s'il a une basse teneur en oxygène, monoxyde de carbone, soufre, peroxydes ou carbonyles et eau. L'éthylène qui provenait de

CP1K contenait des teneurs en CO, CO₂, humidité, O₂, acétylène, méthanol supérieures au seuil toléré, ce qui constituait des poisons pour le catalyseur, la teneur de l'éthylène en ces poisons est très faible en ppm.

Il devait être traité pour éliminer certains composés, avant d'être utilisé dans le processus de production. Les impuretés présentes dans l'éthylène sont faciles à éliminer [16]

a. Élimination de l'acétylène

Le réacteur d'élimination d'acétylène 950-101, construit en acier au carbone, possède un diamètre de 1524 mm et une hauteur entre tangentes de 3340 mm. Le réacteur en question contient 2453 kg de catalyseur BASF RO-20/13, pour l'élimination d'acétylène moyennant addition d'hydrogène.

Le catalyseur est situé sur deux lits superposés, chacun de 150 mm d'épaisseur. Ils sont composés de sphères inertes DENSTONE 57, de 6,4 mm et 3,2 mm de diamètre respectivement pour celles du lit inférieur et supérieur. Le catalyseur supporte également deux lits superposés de sphères de 3,2 mm et 6,4 mm respectivement pour le lit inférieur et supérieur; au-dessus d'eux, a été disposée une grille de maille 6 x 6 mm, en acier inoxydable.

Le réacteur fonctionne aux conditions d'opération normales suivantes :

- Débit d'éthylène :	23.190 kg/h
- Pression :	15,8 kg/cm ² g
- Température :	20 à 40°C
- Débit de l'hydrogène:	0 à 37,5 g/h

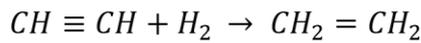
Les conditions de régénération sont :

- Pression :	3,8 kg/cm ² g
- Température :	425 °C

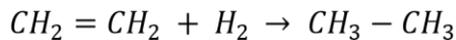
La teneur en acétylène dans le courant d'éthylène ainsi que le débit d'éthylène déterminent le débit d'hydrogène à ajouter au réacteur à travers un contrôleur de débit.

L'hydrogène passe à travers le filtre **350-133**, où sont éliminées les particules solides, puis il se mélange avec l'éthylène et ils passent au convertisseur de l'acétylène. Celui-ci est conçu pour un débit d'hydrogène maximum de 25 kg/h, aux conditions de service [16].

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



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



b. Élimination de l'oxygène

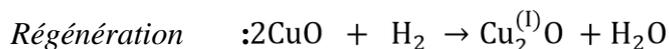
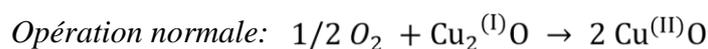
De la sortie du compresseur d'éthylène **160-101**, le courant arrive au réacteur d'élimination de l'oxygène **950-103**, à travers le réchauffeur d'éthylène fonctionnant à la vapeur d'eau **410-101**, pour maintenir la température dans le courant d'éthylène d'alimentation aux réacteurs à 124°C;

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

Tableau 5.1: Les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur R3-15

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

Réactions mises en jeu :



Les conditions normales d'opération sont :

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

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²_g

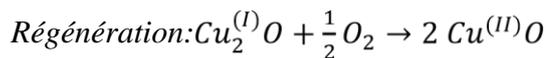
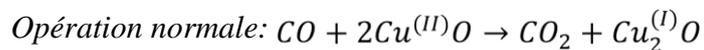
- Température : 210 °C

En opération normale, le flux d'éthylène à travers le réacteur est dans le sens descendant. Un seul réacteur se trouvera en service. Le second sera en régénération. [16]

c. Élimination du monoxyde de carbone

Le courant d'éthylène continue son parcours en passant par les réacteurs d'élimination du monoxyde de carbone **950-104 A/B** qui ont un diamètre de 1525 mm et une hauteur de 7170 mm. Les réacteurs contiennent 12350 kg de catalyseur BASF R3-15 réparti sur deux lits superposés [11].

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



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

Les conditions normales d'opération sont :

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

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²_g
- Température : 200 °C

d. Élimination du dioxyde de carbone

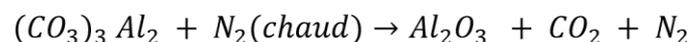
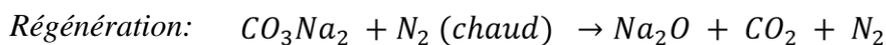
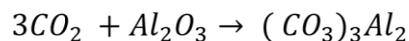
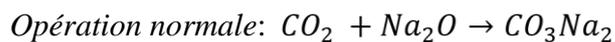
En opération normale, le courant d'éthylène provenant du fond du réacteur d'élimination de monoxyde de carbone **950-104 A/B**, entre dans le refroidisseur d'éthylène à l'entrée du sécheur **410-103** , où il est refroidi jusqu'à une température de 38°C. De celui-ci, il passe au séparateur du refroidisseur d'éthylène et puis au sécheur **950-105**, pour alimenter enfin le réacteur d'élimination du dioxyde de carbone **950-106 A/B**.

Le dioxyde de carbone présent dans le courant d'éthylène doit être éliminé, car c'est un poison fort pour le catalyseur XPF utilisé dans la réaction de polymérisation. Les réacteurs **950-106 A/B** d'un diamètre de 1830 mm et d'une hauteur entre tangentes de 8365 mm contiennent 2 types d'alumines répartis sur deux lits superposés, les lits sont composés de sphères inertes DENSTONE 57.

Le lit inférieur supporte 4757 kg d'alumine SELEXSORB CD, tandis que le lit supérieur supporte 7983 kg de sphères d'alumine SELEXSORB COS.

Le dioxyde de carbone forme un composé complexe avec l'oxyde de sodium à l'intérieur de la structure moléculaire de l'alumine. Il sera retenu par l'alumine jusqu'à ce que les gaz chauds de régénération rompent les liaisons et que le dioxyde de carbone soit entraîné hors du lit [11].

✓ La réaction d'élimination du dioxyde de carbone :



Le catalyseur utilisé est à base d'Al₂O₃, Na₂O₃ et de la composition suivante :

Tableau 5.2 : Composition du catalyseur du réacteur d'élimination du CO₂.

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

En opération normale, le courant d'éthylène provenant du fond du réacteur d'élimination de CO, **950-104 A/B**, entre dans le refroidisseur d'éthylène à l'entrée du sécheur, **410-103**, où il est refroidi jusqu'à une température de 38°C. De celui-ci, il passe au Séparateur du refroidisseur d'éthylène au sécheur **950-105**, d'où il s'alimente au Réacteur d'élimination de dioxyde de carbone, **950-106 A/B** [16]. Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 56,2 kg/cm²g
- Température : 38°C

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²g
- Température : 290 °C

e. Élimination de l'eau et du méthanol

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

Le flux de l'éthylène traversant le lit est dans le sens ascendant. L'eau et le méthanol éliminés du courant d'éthylène sont retenus dans un lit à tamis moléculaire, ZEOCHEM 13X, composé de 8975 kg de sphères d'un diamètre de 2 à 3 mm environ. Le tamis est réparti sur deux lits superposés, chacun d'eux est d'une épaisseur de 150 mm, composés de sphères inertes DENSTONE 57, dont le diamètre est de 6,4 mm pour le lit inférieur et 3,2 mm pour le lit supérieur. Ce tamis a une certaine capacité de retenir le dioxyde de carbone, mais pas avec la même efficacité que le lit d'alumine disposé à cet effet dans le réacteur précédent. [16]

Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 56,2 kg/cm²g
- Température : 38°C

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²g
- Température : 290 °C

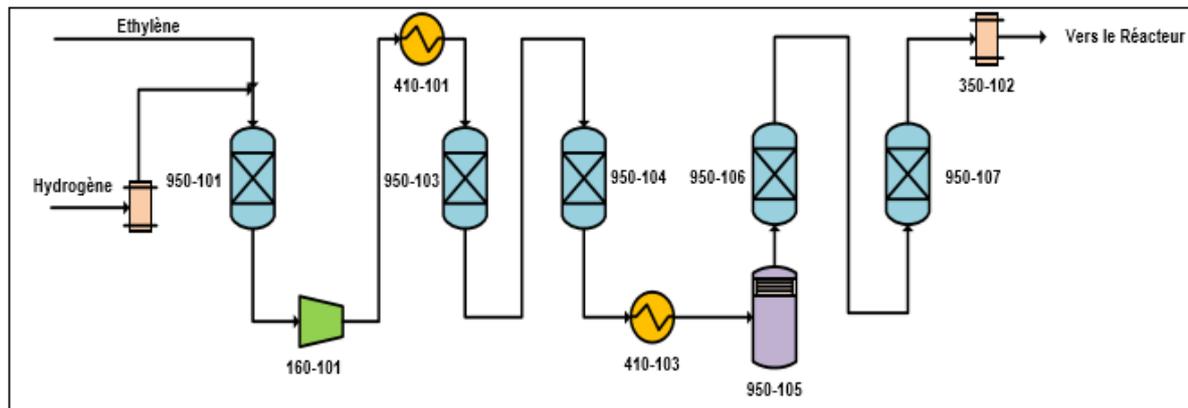


Figure 5.2: Traitement de l'Éthylène dans la série des traiteurs

5.2.2. Hexène

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

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

L'hexène est soumis à un processus d'élimination de l'eau et du gaz absorbés dans le courant. Pour cela, il est traité dans la colonne de dégazage **950-111**. Celle-ci est composée de deux lits de $0,50 \text{ m}^3$ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable, pour l'élimination de l'eau et d'autres composés légers présents dans le courant d'hexène.

La colonne dispose en tête d'un plateau de cheminée, avec extraction latérale pour recueillir, dans le pot l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête. L'alimentation de la colonne entre au-dessus du plateau de cheminée et tombe avec le reflux provenant du condenseur de tête, au distributeur de liquide. L'hexène dégazé tombe dans le réservoir situé au fond de la colonne. A la sortie de la colonne, l'hexène est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau **950-114**, qui fonctionne par l'adsorption de celle-ci dans les tamis moléculaires. [16]

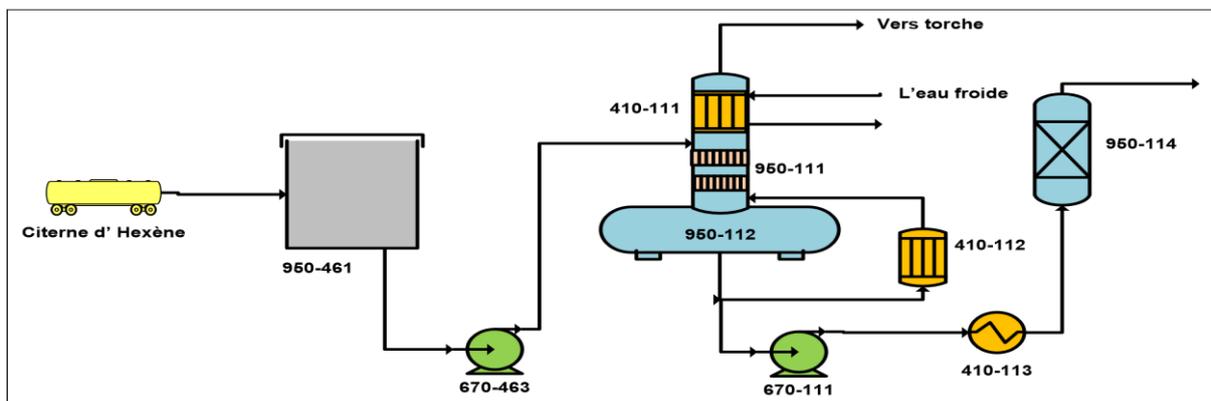


Figure 5.3: Traitement de l'Hexène

5.2.3. Isobutane

5.2.3.1. **L'isobutane frais:** est utilisé dans les systèmes d'addition des catalyseurs, et co-catalyseurs, dans le dépôt de chargement de scavenger et dans la pompe du réacteur, comme produit de nettoyage et lavage afin d'éviter d'éventuels bouchons.

L'isobutane frais est soumis à un processus d'élimination de l'eau et du gaz absorbés dans la colonne de dégazage **950-122**, d'un diamètre de 406,4 mm et d'une hauteur de 8745mm, à une pression de design de $10,7 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ et une température de design de 90°C . Elle est composée de deux lits de $0,40\text{m}^3$ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable d'un diamètre de 25mm, pour l'élimination de l'eau et d'autres matières légères du courant d'isobutane. La colonne dispose en tête d'une cheminée et d'un plateau de soutirage pour recueillir l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête **410-121**. [16]

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

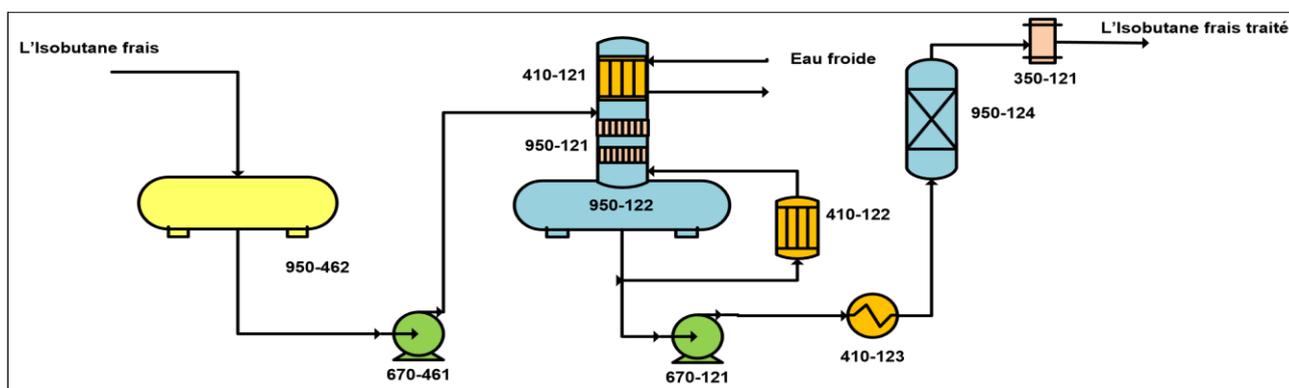


Figure 5.4 : Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane

5.2.3.2. L'isobutane de recyclage : est l'essentiel de l'isobutane utilisé dans l'unité. Il est pompé du réservoir de stockage **950-176** vers les sécheurs d'isobutane de recyclage **950-125 A/B**. Il alimente les sécheurs à travers le refroidisseur, dans lequel la chaleur générée lors du pompage est éliminée. Après le refroidisseur, l'eau est éliminée du courant d'isobutane et reste retenue dans un lit de tamis moléculaires. L'isobutane de recyclage, sec et purifié, est utilisé comme solvant (milieu réactionnel) dans le réacteur.

Les conditions de design pour les sécheurs **950-125 A/B** sont respectivement une pression de $69,3 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ et une température de 63°C en opération normale, $9,75 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ et 315°C pour la régénération. [16]

5.2.4. Hydrogène

L'hydrogène est ajouté au réacteur pour contrôler l'indice de fluidité du polymère. Celui-ci est en fonction de la longueur de la chaîne de la molécule ; il augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire de celle-ci diminue. Une haute concentration en hydrogène augmente l'indice de fluidité du polymère. [8]

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

Le schéma suivant montre le traitement de l'hydrogène :

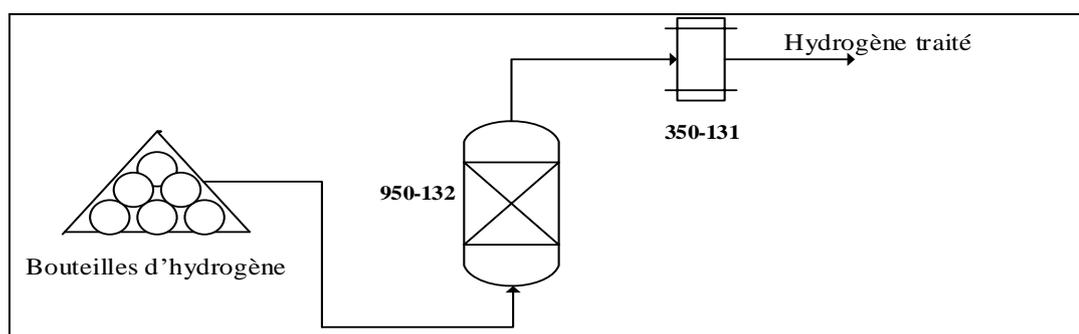


Figure 5.6: Traitement de l'hydrogène

5.3. Activation du catalyseur

Selon le polymère à fabriquer, deux types de catalyseur peuvent être utilisés. Le type PF (PHILLIPS) exige un processus préalable d'oxydation sur lit fluidifié moyennant de l'air chaud sec, à des températures qui atteignent 982°C. Le type XPF (ZIEGLER) s'alimente au réacteur selon la forme commerciale (sans traitement préalable). Dans les deux cas, il est dosé selon une proportion appropriée, comme "slurry" (coulis) avec de l'isobutane.

•5.3.1. Le catalyseur PF et son activation

Le catalyseur de chrome (PF), avant d'être incorporé au réacteur, doit être activé moyennant réchauffement, par lots, dans un lit fluidifié avec de l'air provenant de l'Usine. Le principal objectif de l'activation du catalyseur PF, est d'éliminer l'eau et les volatiles par le contact avec de l'air sec et chaud dans un lit fluide. En plus de l'élimination de l'eau du catalyseur, le changement de l'état d'oxydation du chrome, de Cr^{+3} à Cr^{+6} aura lieu. Dans le réacteur, en contact avec l'éthylène, la valence du chrome passe de Cr^{+6} à Cr^{+2} . C'est le Cr^{+2} qui polymérise l'éthylène en polyéthylène, c'est l'entité active.

•5.3.1.1. Four de l'Activateur (360-421)

L'air d'activation préchauffé dans le préchauffeur d'air d'activation 360-422, s'alimente à l'Activateur du catalyseur 950-423. La température du lit est maintenue au moyen du Four de l'activateur 360-421. Celui-ci, de 1725 mm de diamètre intérieur et 4520 mm de longueur, construit en acier au carbone, avec isolation par des modules en fibre céramique, possède des conditions de design de 0,07 kg/cm²g et 1038°C.

•5.3.1.2. Activateur du Catalyseur (950-423)

L'air provenant du préchauffeur d'air d'activation 360-422 s'alimente à l'activateur du catalyseur 950-423, à travers une grille de distribution de 1092 mm de diamètre, située au fond de celui-ci. L'activateur du catalyseur est composé d'un dépôt intérieur de 1066 mm de diamètre interne et de 6249 mm de longueur entre tangentes, construit en Inconel, à l'intérieur d'un dépôt de 1550 mm de diamètre extérieur et 8020 mm de hauteur, construit en acier au carbone avec du matériau réfractaire en modules de fibre céramique. Le dépôt interne où a lieu la fluidisation du catalyseur, avec des conditions d'opération de 0,35 kg/cm²g et 875°C, a des conditions de design de 0,5 kg/cm²g et 982°C respectivement.

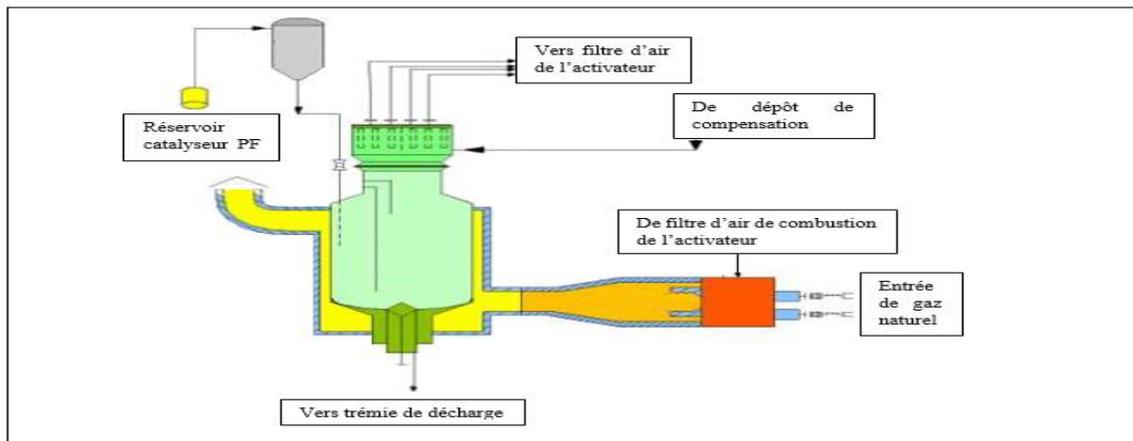


Figure 5.7: Activateur du catalyseur.

5.3.2. Le catalyseur XPF

Le XPF arrive à l'usine dans des dépôts cylindriques, dans une solution d'hexène, ce type de catalyseur XPF exige la présence dans le réacteur d'un co-catalyseur de TEA (triéthyl aluminium), dans une solution de n-hexane à 8 % en poids de TEA. De même, pour obtenir une bonne productivité du catalyseur PF, il faut additionner au réacteur un co-catalyseur de TEA, dans une solution de n-hexane à 1,5 % en poids de TEA.

5.4. Le réacteur et son alimentation

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

Le réacteur, d'une capacité de 78,3 m³ et d'une longueur de 304 m, construit en acier au carbone, possède des conditions de design de 56,3 kg/cm²g et 142°C pour la pression et la température respectivement. (Voir annexe B, Figure B.1)

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

Le réacteur dispose de six pattes de décantation, 950-160 A/B/C/D/E/F, de tuyauteries longues de 2210 mm et de diamètre extérieur de 27,3 mm, qui partent d'un des tronçons horizontaux du réacteur 950-155. La fonction de la patte de décantation est de concentrer le polymère solide contenu dans le mélange polyéthylène-isobutane par décantation, avant que

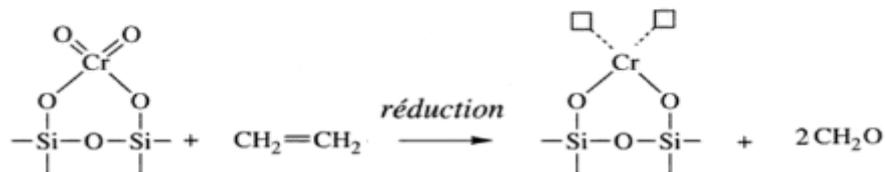
le produit soit déchargé dans la chambre de flash 950-161 et aussi maintenir la pression entre 42-44Kg/cm² dans le réacteur par les vannes de blocage en tête des pattes et une vanne de décharge au fond, qui s'ouvrent et se referment alternativement pour récupérer la poudre. (Voir annexe B, Figure B.1). [16]

La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine au moyen du système de réfrigération du réacteur ; celui-ci est conçu tant pour le chauffage que pour le refroidissement. Le réfrigérant circule dans les chemises des quatre pattes verticales du réacteur [16].

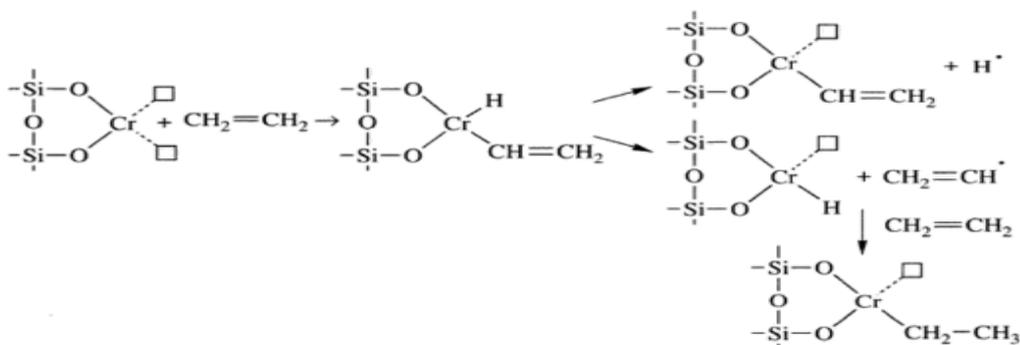
5.5. Mécanisme réactionnel

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

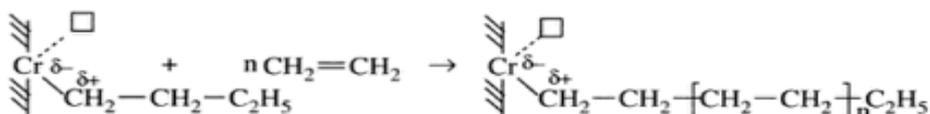
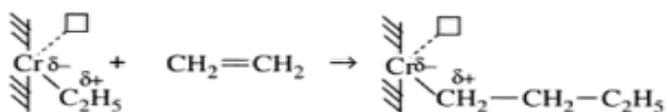
Le catalyseur passe d'abord par son état de réduction selon la réaction :



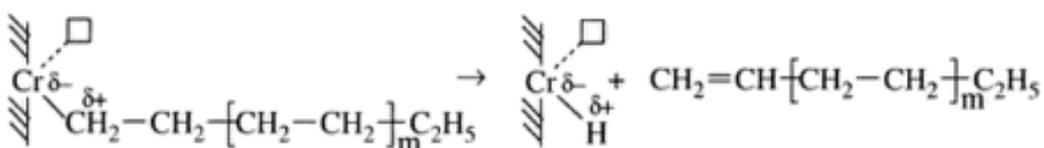
- **Initiation** : dans cette étape, il y a formation de fragment libre.



✓ Propagation



✓ Terminaison par dismutation



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

5.6. Purification et récupération de gaz de recyclage

Le gaz de recyclage provenant de la tête de la Chambre de flash 950-161 va être soumis à un système de récupération de solides, purification et récupération de l'isobutane par la suite.

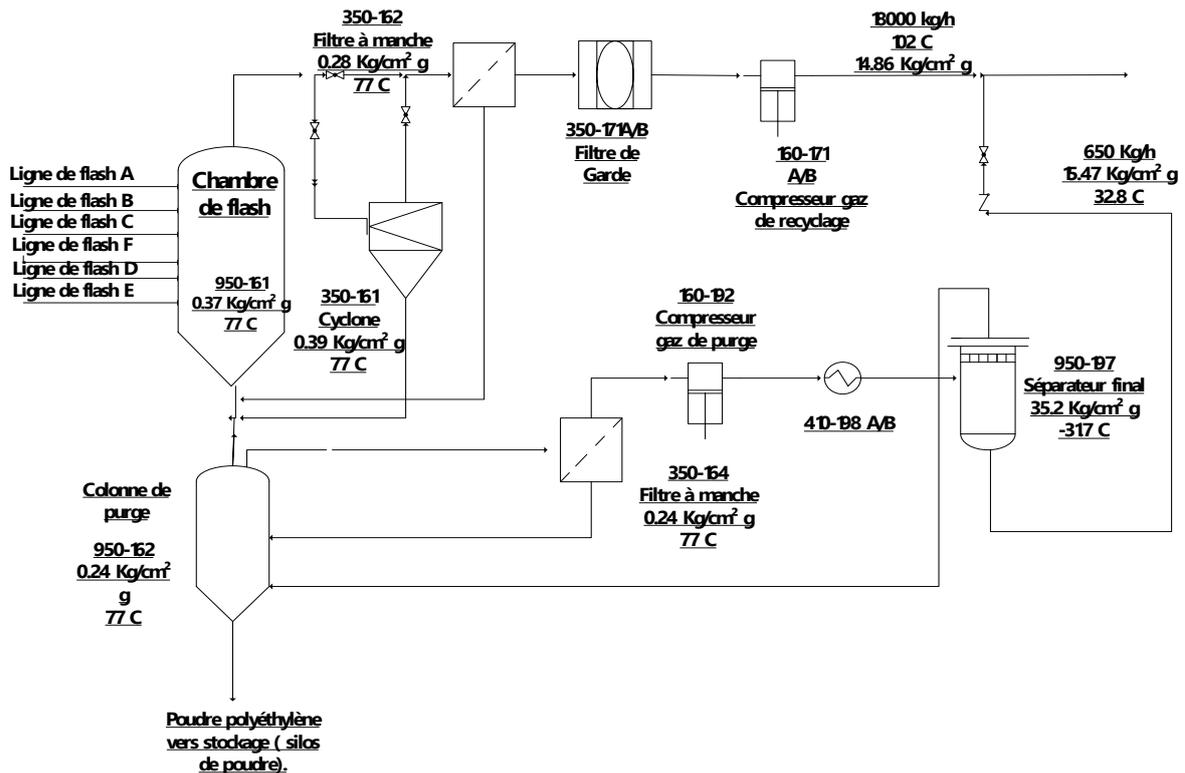


Figure 5.8: Purification et récupération des gaz de purge et de recyclage.

5.6.1. Récupération des solides

- Cyclone de Fines de la Chambre de Flash, 350-161
- Filtre à Manches de la Chambre de Flash 350-162
- Filtre de Garde de Gaz de Recyclage 350-171 A/B

5.6.2. Colonne d'isobutane de recyclage (950-173)

La vapeur provenant du compresseur de gaz de recyclage, conjointement à l'isobutane de la vidange des sécheurs d'isobutane de recyclage et les liquides récupérés du gaz d'isobutane de purge, est alimenté à la colonne d'isobutane de recyclage (950-173).

La colonne, calorifugée pour la conservation de chaleur, de 1370 mm de diamètre et 22.650 mm de hauteur, a une capacité de 33,5 m³, avec des conditions d'opération de 13,4 kg/cm²g et 110°C au fond et 13,2 kg/cm²g et 67°C à la tête, ses conditions de design sont de 15 kg/cm²g et 170°C respectivement pour la pression et la température. La colonne, avec 34 plateaux, est conçue pour maintenir dans l'isobutane de recyclage une teneur inférieure à 5 ppm en éthylène, pour éliminer un peu d'hexène-1, des lourds et du n-hexane ainsi que pour dégazer l'isobutane en éliminant les gaz absorbés. [16]

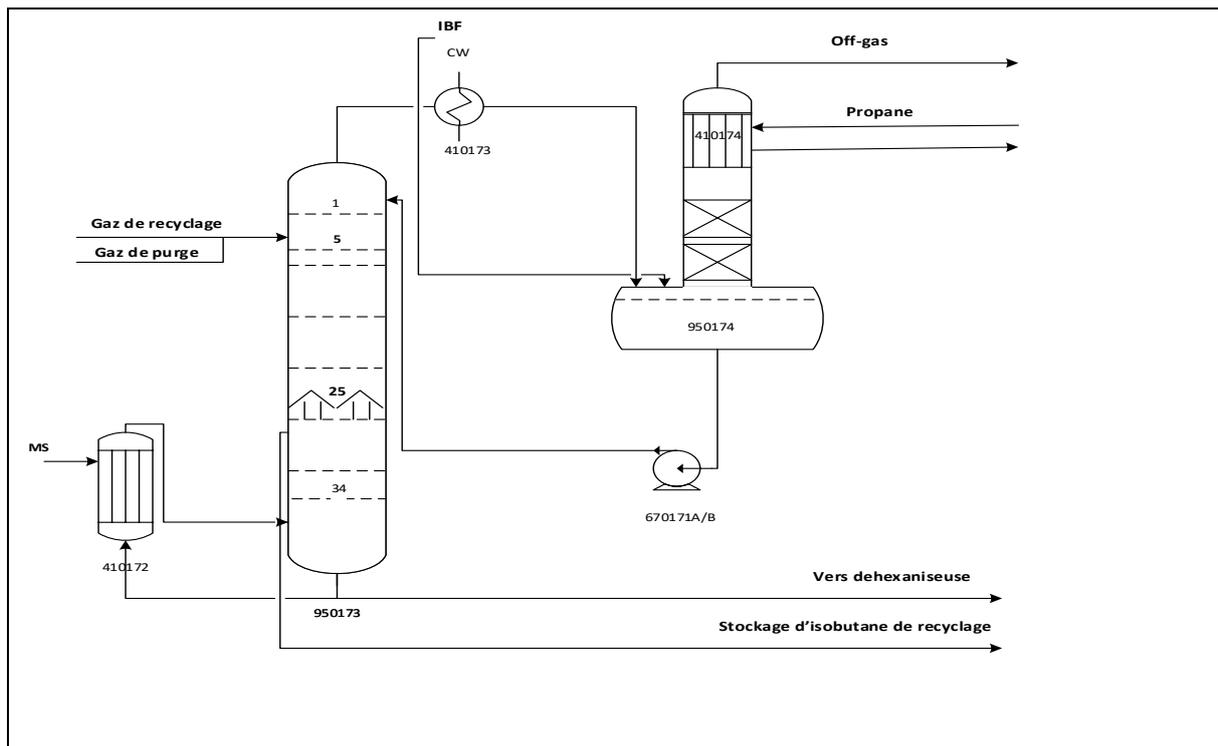


Figure 5.9 : Colonne de purification de l'isobutane.

5.7. Conclusion

Le procédé Phillips fonctionne avec une polymérisation catalytique de l'éthylène dans un réacteur tubulaire continu, en phase liquide (formant une suspension dans l'isobutane).

Les courants d'alimentation au réacteur (éthylène, isobutane, hydrogène et hexène, dans le cas de la production de copolymères), exigent un haut degré de pureté. Ils sont préalablement traités afin d'éliminer les poisons éventuels du catalyseur (fondamentalement, acétylène, oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthanol et eau) jusqu'à obtenir des contenus résiduels non nuisibles. Cela sera réalisé dans des traiters appropriés cités ci-dessus, dans le cas de l'éthylène, des colonnes de dégazage d'isobutane et d'hexène-1 et dans des sécheurs spécifiques pour tous les courants.

Le procédé Phillips possède un système de récupération d'isobutane assez efficace dans les conditions de design qui permet de récupérer jusqu'à 98% d'isobutane (cas design).

Chapitre 6:
Problématique et proposition des
solutions

Chapitre 6: Problématique et proposition des solutions.

6.1. Introduction

L'isobutane est utilisé en quantité importante dans le réacteur comme milieu réactionnel afin de maintenir les réactions de polymérisation en suspension. Un système de récupération de ce composant est prévu dans le procédé Philips.

La consommation d'isobutane au niveau de CP2K varie au cours du temps. Ce dernier est supposé être récupéré à 98% par un système de purification et de recyclage, mais au cours de ces dernières années l'unité CP2K consomme des quantités importantes en isobutane frais. Dans ce chapitre nous allons tout d'abord proposer un suivi de la consommation d'isobutane ensuite effectuer un bilan de matière sur le système de purification et de récupération d'isobutane ainsi une étude détaillée sur le cycle de réfrigération au propane de la tête de l'accumulateur d'isobutane afin de savoir et clarifier les causes des pertes de ce dernier.

Dans le but de donner des solutions à ce problème, nous effectuons des analyses détaillées sur le cycle de réfrigération et comparer les conditions de fonctionnement (Température, pression) avec celles du design.

6.2. Consommation annuelle d'isobutane

La consommation annuelle d'isobutane est représentée dans le tableau suivant :

Tableau 6.1 : Consommation annuelle d'isobutane.

Années	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Consommation (Kg)	1648710	1161098	854046	1005250	283896	419505	465877

6.2.1. Comparaison du rapport [isobutane(Kg)/production PEHD(t)] du cas réel avec le design

Afin de savoir si la consommation d'isobutane est dans les normes, nous comparons le rapport d'isobutane consommé sur la quantité de PEHD produite avec la valeur du design.

Tableau 6.2 : Comparaison du rapport [isobutane(Kg) consommé/PEHD(t)] du cas réel avec le design

Années	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Design (Ib(Kg)/PEHD(t))	10	10	10	10	10	10	10
Consommation (Kg)	1648710	1161098	854046	1005250	283896	419505	465877
PEHD (tonne)	30147	29640	10577	15705	11415	1614,493	14004,86
Unité (réel) (IB(Kg)/PEHD(t))	54,69	39,17	80,74	64,01	24,87	259,84	33,26

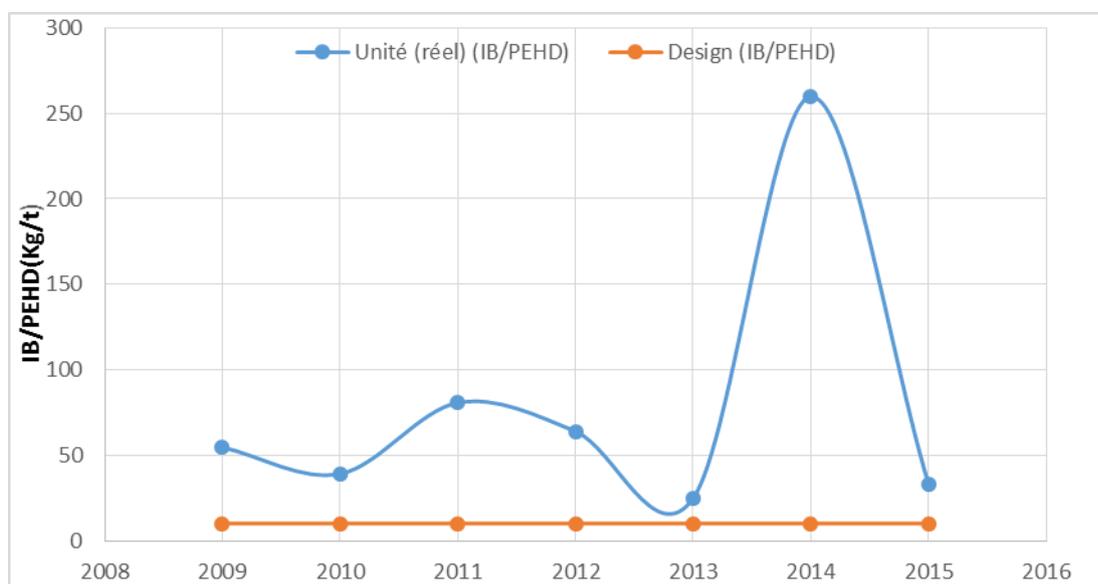


Figure 6.1: Comparaison du rapport [isobutane consommé (Kg)/PEHD(t)] du cas réel avec le design

6.3. Problématique

La consommation d’isobutane doit être stable (10Kg d’isobutane/tonne PEHD). Il est préférable que ce rapport reste assez faible afin d’augmenter la rentabilité de l’unité. D’après la figure la consommation varie en fonction du temps et elle est nettement supérieure à la valeur du design. Quelles sont les causes majeures des pertes en isobutane dans l’unité et comment diminuer ces pertes ?

6.4. Bilan de Matière

Le bilan de matière est calculé pour le PEHD grade 5502 (le plus produit par CP2K). On a choisi la date 24/01/2016 et 25/01/2016 pour des raisons de disponibilité des données, les valeurs du tableau sont prélevées à différentes heures des deux journées.

6.4.1. Bilan de matière à l'entrée du réacteur

Les débits massiques moyens des réactifs à l'entrée du réacteur (le calcul est fait par une moyenne des débits à différents horaires (**Voir annexe A, Tableau A6**)):

Tableau 6.4: Les débits massiques moyens des réactifs à l'entrée du réacteur

<i>Constituants</i>	<i>Isobutane</i>	<i>Ethylène</i>	<i>Héxène</i>	<i>Catalyseur</i>
<i>Débits (Kg/h)</i>	7799,7624	7398,59541	110,978	3,699

• Débit du catalyseur $Q_{m.cat}$:

On a :

0,5Kg → *1000Kg d'éthylène*

$Q_{m.cat}$ → *7398,59 Kg d'éthylène*

$Q_{m.cat}=3,67 \text{ Kg/h}$

6.4.2. Bilan de matière à la sortie du réacteur :

On a: $Q_{m.éth}=7398,59 \text{ Kg/h}$

Débit d'éthylène non réagi :

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

$Q_{m.éth.nR} = 7398,59 * (1 - 0,96) = 295.94 \text{ Kg/h}$

Débit d'hexène non réagi :

Taux de conversion d'hexène est : $X_{hex} = 66\%$.

$Q_{m.hex.nR} = Q_{m.hex} * (1 - X_{hex}) = 110,978 * (1 - 0.66) = 37.73 \text{ Kg/h}$

Débit d'isobutane :

L'isobutane est le milieu réactionnel donc il reste inchangé :

$$Q_{m.iso}=7799,76 \text{ Kg/h.}$$

Remarque : le catalyseur est entièrement consommé dans le réacteur.

Débit du Polymères formé :

$$Q_{m.pol.}=Q_{m,eth,R} + Q_{m,héxe,,R} + Q_{m.cat}$$

$$Q_{m.pol.}=7398,59*0.96+110,97*0.66+3,69= 7180.369 \text{ Kg/h. (Voir le tableau 6.5)}$$

Tableau 6.5: les débits et compositions massiques des constituants à l'entrée et la sortie

Composés	Entrée du Réacteur		Sortie du réacteur	
	Composition massique	Débits massiques (kg/h)	Composition massique	Débits massiques (kg/h)
Ethylène	0.48	7398,59	0.019	295.94
Isobutane	0.509	7799,7624	0.509	7799,7624
Hexène	0.0007	110,97	0.0024	37.73
Catalyseur	0.00024	3,699	0	0
Polymère	0	0	0.468	7180.369
Total	1	15313.02	1	15313.799

6.4.3. Bilan de matière de la Chambre de Flash

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

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

La chambre de flash fonctionne avec les mêmes conditions du design (température et pression) ce qui permet de considérer comme hypothèses les valeurs du design des fractions massiques de chaque constituant qui passent dans la tête de la chambre de flash par rapport à la quantité des constituants qui entrent à la chambre de flash :

- $X_{C2 \text{ Tête CF}}=99.11$

- $X_{C4 \text{ Tête CF}}=98.34$

- $X_{C6 \text{ Tête CF}}=93.30$

✓ **Débit de l'éthylène sortant de la tête de la chambre de flash**

$$X_{C2 \text{ Tête CF}}=99.11 \rightarrow Q_{m.\text{éth.}\text{têteCF}} = Q_{m.\text{éth.}\text{CF}} * X_{C2 \text{ Tête CF}}$$

$$Q_{m.\text{éth.}\text{têteCF}} = 295.94 * 0.9911 = 293,31 \text{ Kg/h.}$$

✓ **Débit de l'éthylène sortant du fond de la chambre de flash**

$$Q_{m.\text{éth.}\text{fondCF}} = Q_{m.\text{éth.}\text{CF}} - Q_{m.\text{éth.}\text{têteCF}}$$

$$Q_{m.\text{éth.}\text{fondCF}} = 295.94 - 293.31 = 2.63 \text{ Kg/h.}$$

Bilan de matière par rapport à l'isobutane

$$Q_{m.\text{iso.}\text{CF}} = 7799,7624 \text{ Kg/h.}$$

✓ **Débit de l'isobutane sortant de la tête de la chambre de flash :**

$$X_{C4 \text{ Tête CF}}=98.34 \rightarrow Q_{m.\text{iso.}\text{têteCF}} = 7799,7624 * 0.9834 = 7670,35 \text{ Kg/h}$$

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

$$Q_{m.\text{iso.}\text{fondCF}} = Q_{m.\text{iso.}\text{CF}} - Q_{m.\text{iso.}\text{têteCF}}$$

$$Q_{m.\text{iso.}\text{fondCF}} = 7799,76 - 7670,35 = 129.41 \text{ Kg/h}$$

Remarque : L'isobutane entraîné au fond de la chambre de flash est considéré comme perte car l'unité CP2K ne possède pas un système de récupération par l'azote.

Bilan de matière par rapport à l'hexène

$$Q_{m.\text{hex.CF}} = 37.73 \text{ Kg/h}$$

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

- $X_{C6 \text{ Tête CF}} = 93.30 \rightarrow Q_{m.\text{hex.tête.CF}} = 37.73 * 0.933 = 36,33 \text{ Kg/h.}$

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

$$Q_{m.\text{hex.fond.CF}} = Q_{m.\text{hex.CF}} - Q_{m.\text{hex.tête.CF}}$$

$$Q_{m.\text{hex.fond.CF}} = 37.73 - 36,33 = 1.4 \text{ Kg/h}$$

Tableau 6.6 : les débits et compositions massiques des constituants à la tête et du fond de la chambre de flash.

<i>Composés</i>	<i>Entrée de la chambre de flash</i>		<i>sortie de tête de la chambre de flash</i>		<i>Sortie du fond de la chambre de flash</i>	
	<i>Composition massique</i>	<i>Débits massiques (kg/h)</i>	<i>Composition massique</i>	<i>Débits massiques (kg/h)</i>	<i>Composition massique</i>	<i>Débits massiques (kg/h)</i>
<i>Ethylène</i>	0.019	295.94	0.037	293, 31	0.0003	2.63
<i>Isobutane</i>	0.509	7799,76	0.959	7670,35	0.018	129.41
<i>Hexène</i>	0.0024	37.73	0.004	36,33	0.0002	1.4
<i>Catalyseur</i>	0	0	0	0	0	0
<i>Polymère</i>	0.468	7180.37	0	0	0.98	7180.37
<i>Total</i>	1	15313.78	1	8000	1	7313.81

Remarque : toute la poudre entraînée dans la tête de la chambre de flash est réinjectée avec le polymère par une séparation solide/gaz à l'aide du cyclone, les filtres à manches, filtres à cartouches c'est pour ça qu'on a considéré que la totalité de la poudre se trouve au fond de la chambre de flash

6.4.4. Bilan de matière de la colonne de purification

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

$$Q_{m.pol.CP} = 0 \text{ Kg/h}$$

Ces filtre, fonctionne avec de l'azote pour leur nettoyage et régénération, donc il y a apparition de l'azote dans le courant gazeux, d'après les valeurs du design le débit d'azote est:

$$Q_{m.N2.CP} = 83 \text{ Kg/h}$$

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

$Q_{m.gaz.CP} = \text{Débit des constituants gazeux de la tête de chambre de flash} + \text{Débit d'azote.}$

$$Q_{m.gaz.CP} = 293,31 + 7670,35 + 36,33 + 83$$

$$Q_{m.gaz.CP} = 8083 \text{ Kg/h.}$$

Remarque :

L'isobutane entraîné dans l'off gaz de la colonne de purification (vapeur à la sortie de la tête de l'accumulateur de l'isobutane) est considéré comme perte c'est pour cela qu'on s'intéresse à la composition de l'off gaz dans le tableau 6.7.

Tableau 6.7 : Composition massique de l'Off gaz.

Composés	Fraction massique de l'off gaz	
	Cas design	Cas réel 06/04/2016
Ethylène	0,8338	0,6272
Isobutane	0,0564	0,2888
Azote	0,1115	0,0840
Total	1	1

Interprétation: on constate que la composition en isobutane est assez élevée ce qui justifie les pertes importantes en isobutane.

6.5. Les causes principales des pertes élevées en isobutane

❖ Le mauvais fonctionnement de la colonne de purification entraîne des quantités élevées en isobutane dans la tête de la colonne au lieu d'être récupéré au niveau de soutirage (plateau 25). ce problème peut être dû aux quantités importantes de calories fournies au niveau du rebouilleur par rapport au taux de marche de l'unité.

❖ Le mauvais fonctionnement de la colonne à garnissage de l'accumulateur d'isobutane.

❖ Le mauvais rendement du cycle de réfrigération au propane diminue la quantité de chaleur prélevée à l'off gaz ce qui diminue la condensation de l'isobutane et le laisse s'entraîner avec la vapeur au lieu d'être réinjecté dans la colonne de purification et récupéré dans le soutirage.

6.6. Vérification du Système de fonctionnement de cycle propane

6.6.1. Description du système :

Le propane de réfrigération arrive à l'usine par camion-citerne, à 4,22 kg/cm²g approximativement et à température ambiante.

Le propane est déchargé de la citerne à l'Accumulateur de propane, 950-184, au moyen de la pompe de décharge de propane 670-464.

Un débit de 4183 kg/h de propane est envoyé au circuit fermé de réfrigération par propane, depuis le dépôt accumulateur 950-184. A la sortie de l'accumulateur, le propane à 15,5 kg/cm²g et 48°C environ, s'alimente à l'Économiseur de propane de réfrigération 410-175 A/B. Là, l'éthylène provenant du Condenseur de la colonne d'évent d'éthylène 410-174, est réchauffé jusqu'à 44°C environ, par du propane, pour l'envoyer à l'installation d'éthylène. Le propane, à une température de 32°C, s'alimente au Dépôt d'expansion de réfrigérant de la colonne de recyclage 950-183.

Le propane liquide s'alimente au dépôt 950-183 à travers la vanne de détente LCV-15112(basse température, basse pression). L'ouverture et la fermeture de cette vanne sont contrôlées par le contrôleur de niveau du dépôt LIC-15112.

Le circuit de propane se ferme en condensant ce dernier à la pression de 15,7 kg/cm²g et en le faisant revenir au Dépôt d'accumulation 950-184. Pour cela, on le comprime dans le

Compresseur à partir d'une pression d'environ $0,4 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ jusqu'à la pression $15,7 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ (cas design).

L'alimentation de propane au compresseur se réalise à travers le Séparateur d'aspiration du compresseur de propane 950-186. La décharge du compresseur est envoyée au Séparateur d'huile du compresseur de propane 950-187, où est éliminée l'huile que le courant de propane pourrait entraîner puis arrive Condenseur de propane 410-184, d'où elle s'alimente vers l'Accumulateur de propane 950-184, fermant le circuit de propane.

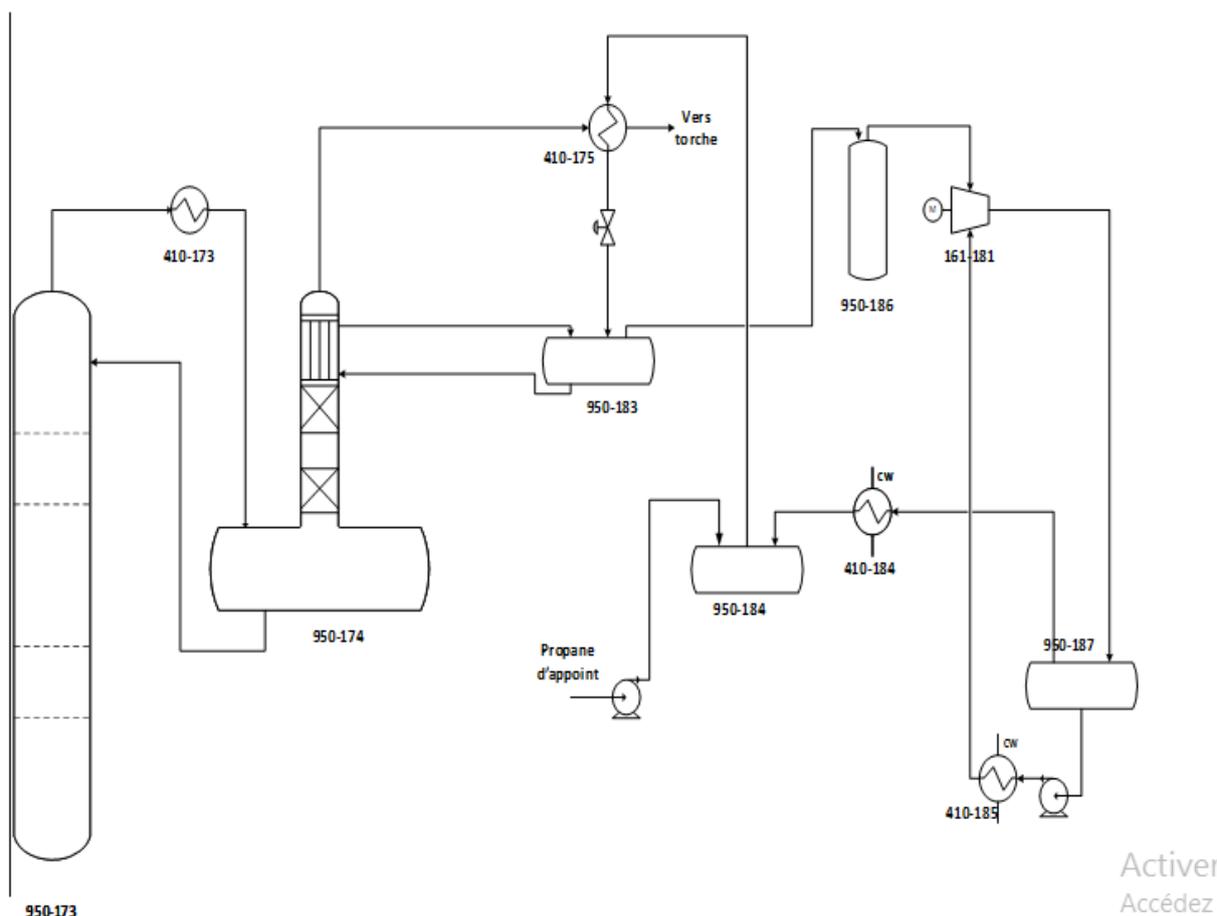


Figure 6.2: Schéma représentatif du cycle propane.

6.6.2. Conditions de fonctionnement de cycle de réfrigération au propane

Le tableau suivant montre la différence entre le cas design et le cas réel des conditions de fonctionnement de cycle de réfrigération.

Tableau 6.8: conditions de marche de la boucle de propane dans le cas réel et le cas design

	Cas design		Cas réel (06/04/2016)	
	Température °C	Pression Kg/cm ² g	Température °C	Pression Kg/cm ² g
Ballon d'aspiration 950-186	-33.3	0.38	-22	1
Compresseur 160-181	48	15.7	-	9.6
Condenseur 410-184	48	15.7	-	9.6
Accumulateur 950-184	48	15.7	-	-
Economiseur 410-175	32.6	15.5	28	9.4
Vanne V1	-33.3	0.5	-22	1.28
Dépôt d'expansion 950-183	-33.3	0.5	-22	1.28
Condenseur de tête 410-174	-33.3	-	-22	-

Interprétation :

Effectivement, les résultats du tableau confirment le dysfonctionnement du cycle de réfrigération. On remarque un dysfonctionnement des deux instruments clés du cycle de réfrigération. Premièrement le compresseur refoule le propane gazeux à 9.6 Kg/cm²g, cette valeur est assez faible ce qui rend difficile la condensation du propane dans le condenseur 410-184 et laisse des traces de vapeur qui altère le transfert de chaleur dans le Dépôt d'expansion 950-183 donc le compresseur doit refouler à des pressions plus élevées 15.7 Kg/cm²g, le faible taux de compression est dû à l'augmentation de température d'aspiration par rapport à celle du design et la faible vitesse de rotation des roues du compresseur due à la faible puissance d'accouplement reçue par l'arbre du compresseur. En parallèle on a aussi le dysfonctionnement de la vanne de détente, la chute de pression n'est pas assez suffisante cette dernière est passée de 9.4 à 1.28 Kg/cm²g, la perte de charge du design est de 15.7 à 0.5

Kg/cm²g ce qui diminue la chute de température (-22°C au lieu de -33°C), cette faible chute de température diminue la quantité de chaleur à prélever de la source froide donc une faible condensation d'isobutane dans Off gaz.

Les Causes principales du mauvais fonctionnement du cycle de réfrigération :

- ❖ Faible chute de pression dans la vanne de détente et son mauvais réglage.
- ❖ Le dysfonctionnement de la pompe de lubrification du compresseur 161-181.
- ❖ Les pertes de propane (d'où les fréquents appoints).
- ❖ L'entraînement de l'huile de lubrification dans le circuit propane.

Conclusion générale et recommandations

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail nous avons présenté les différentes notions concernant les polymères et les polyéthylènes en général avec leurs caractéristiques chimiques et physiques et aussi détaillé le procédé Phillips chevron et ses installations.

Parmi les caractéristiques du procédé Phillips, c'est la haute pureté des courants d'alimentation du réacteur ce qui nécessite des installations robustes citées ci-dessus pour obtenir des produits conformes aux spécifications requises.

L'étude s'est focalisée sur le circuit de récupération d'isobutane afin de proposer des solutions et minimiser les pertes. La récupération d'isobutane est importante pour valoriser la rentabilité de l'unité et sa récupération dépend de plusieurs paramètres que ce soit dans la colonne de purification ou du circuit de réfrigération à la tête de l'accumulateur d'isobutane et même dans la chambre de flash.

Le bilan de matière dans la chambre de flash nous a permis effectivement de clarifier et comptabiliser les pertes en isobutane au fond de la chambre de flash. Concernant la colonne de purification, des quantités élevées de calories sont fournies au niveau du rebouilleur ce qui augmente la présence d'isobutane dans la tête de la colonne, en parallèle. Le mauvais fonctionnement du circuit de réfrigération au propane présente une source majeure du problème d'échappement excessif d'isobutane dans l'off gaz.

La pression de refoulement du compresseur est assez faible ainsi que la chute de pression dans le détendeur du circuit de réfrigération ce qui diminue la quantité de chaleur à prélever de la source froide (Off gaz) et défavorise la condensation d'isobutane en le laissant s'échapper dans l'Off gaz.

Afin de maximiser la récupération d'isobutane, nous proposons des recommandations basées sur les résultats de ce travail :

- ❖ Prévoir un système de récupération d'isobutane entraîné au fond de la chambre de flash avec le polymère en mettant en marche la colonne de purge avec de l'azote et le réinjecter avec la tête de la chambre de flash.
- ❖ Pour la colonne de purification :

Conclusion générale et recommandations

-Diminuer la quantité de chaleur fournie au rebouilleur afin d'éviter la présence excessive d'isobutane dans la tête de la colonne de purification.

-Changer le plateau de soutirage en allant vers des plateaux plus hauts à condition que la quantité d'isobutane au fond de la colonne soit faible.

-Diminuer la température d'entrée de l'alimentation de la colonne de purification.

❖ Pour le circuit de réfrigération :

- Augmenter la pression de refoulement du propane dans le cycle de réfrigération en augmentant le taux de compression soit en réglant le compresseur 160-181 ou le changer complètement.

-Remplacer la vanne de détente avec une autre de perte de charge plus élevée (grande chute de pression).

-Détecer les fuites de propane et les éliminer et augmenter son débit afin de compenser sa faible température.

-Pour régler le problème d'entraînement de l'huile, nous proposons de mettre soit un ballon vertical au lieu de l'horizontal 950-187 pour séparer le propane de l'huile, soit mettre deux ballons horizontaux au lieu d'un seul comme dans le plan initial de l'unité.

-Vérifier le fonctionnement de la colonne à garnissage de l'accumulateur de l'isobutane.

Références bibliographiques

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. IHS Global Polyolefins Outlook; 2012
- [2]. *Historique des polymères* : www.septiemecontinent.com/pedagogie/file/102475
- [3]. www.cndp.fr/portails.../user.../Physique-chimie/.../Polymeres.pdf
- [4]. Sami Matar, Lewis F. Hatch, « Chemistry of petrochemical processes », 2nd édition, Houston, Texas, 2000.
- [5]. Deterre R., Froyer G. : Introduction aux matériaux et polymères. Technique et documentations, 1997, Paris.
- [6]. www.cndp.fr/portails.../user.../Physique-chimie/.../Polymeres.pdf
- [7]. Peacock, A. J., Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications. Marcel Dekker: New York, 2000.
- [8]. Fawcett, E. W.; Gibson, R. O.; Perrin, M. W. US 2153553, 1937.
- [9]. Hogan, J. P.; Banks, R. L. US 2825721, 1958.
- [10]. Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. Angewandte Chemie 1955, 67, (19-20), 541547.
- [11]. Manuel opératoire
- [12].
- [13] M. Duminil, Théorie des machines frigorifiques : Machine à compression mécanique, Techniques de l'ingénieur, B9730, 1-60.
- [14] M. Feidt, Production de froid et revalorisation de la chaleur : principes généraux, Techniques de l'ingénieur, BE 8095, 1-19.
- [15]. Source :Géothermie, Aérothermie, Climatisation. www.abcclim.net/diagramme-mollier.html
- [16] : Jean Héng. Pratique de la maintenance préventive. Mécanique. Pneumatique. Hydraulique. Électricité. Froid, Dunod, Paris 2002
- [17] P. Rapin, P. Jacquard, Formulaire du froid, ISBN : 2-10-002693-3, Dunod, 1996.
- [18] 15th Informatory Note on Refrigerants, Carbon Dioxide as a Refrigerant, International institute of refrigeration, February 2000.
- [19] J. Steven Brown, Samuel F. Yana-Motta and Piotr A. Domanski, Comparative analysis of an automotive air conditioning systems operating with CO₂ and R134a. International Journal of Refrigeration, 2001, 24, 519-530.
- [20] J. T. McMullan, Refrigeration and the environnement issues and strategies for the future, International Journal of Refrigeration, 2002, 25, 89-99.

- [21] D. B. Bivens, J. R. Morley, «Are we near an industry standard for refrigerant properties », IUP AC Workshop, Paris (France), April 9-11, 2001.
- [22] A. Yokozeki, V.P. Zhelezny, D.V. Kornilov, Phase behaviors of ammonia/R125 mixtures, *Fluid Phase Equilib*, 2001, 185, 177-188.
- [23] www.ulb.ac.be/sma/enseignement/thermo/frigos.pdf

ANNEXES A

A.1-Propriétés physico-chimique du propane

Nom chimique :	Propane ;
Formule chimique :	C ₃ H ₈ ;
Poids moléculaire :	44,094 ;
Point de flash :	-156°C ;
Limites d'inflammabilité :	2,1 - 9,5 % volume ;
Poids spécifique liquide (H ₂ O = 1) :	0,508 à 15,55°C ;
Poids spécifique de la vapeur (Air = 1) :	1,55 à 1atm ;
Point d'ébullition :	-43,73°C.

Tableau A.2 : les différents débits massiques des réactifs à l'entrée du réacteur.

Date	Isobutane (Kg/h)	Ethylène (Kg/h)	Hexéne (Kg/h)
24/01/2016	7772,843	7398,9268	110,983902
24/01/2016	7771,5963	7393,2738	110,899107
24/01/2016	7783,3417	7393,9735	110,909603
24/01/2016	7787,1334	7391,2286	110,868429
24/01/2016	7800,6419	7385,4157	110,781236
24/01/2016	7783,4018	7399,8881	110,998322
24/01/2016	7793,8888	7394,0271	110,910407
24/01/2016	7803,4955	7383,3314	110,749971
24/01/2016	7799,4631	7385,3334	110,780001
25/01/2016	7784,4549	7393,3414	110,900121
25/01/2016	7798,6807	7395,4768	110,932152
25/01/2016	7814,2159	7410,4104	111,156156
25/01/2016	7813,8268	7407,9022	111,118533
25/01/2016	7796,7684	7397,6812	110,965218
25/01/2016	7806,2594	7405,9609	111,089414

Annexe B



Figure B.1 : réacteur de l'unité



Figure B.2 : L'accumulateur de l'isobutane

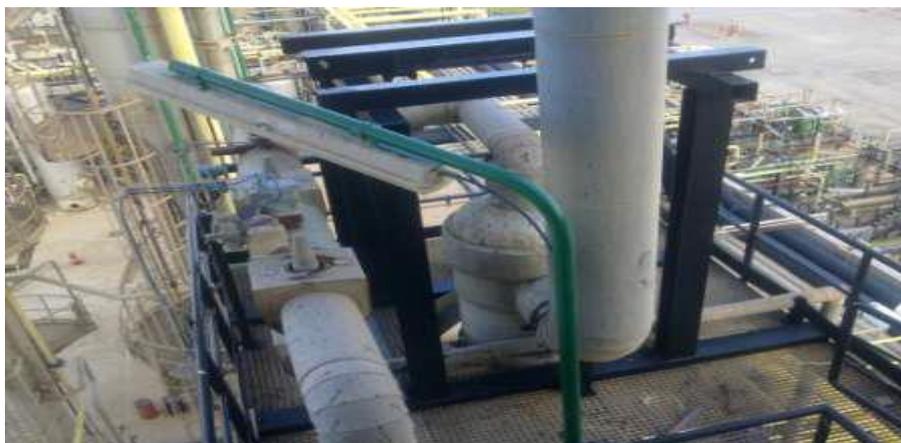


Figure B.3 : Tête de l'accumulateur

Photos de la boucle de propane



Figure B.4 : le compresseur du propane



Figure B.5 : Ballon de séparation huile-propane



Figure B.6 : L'intérieur du réacteur