N° Ordre...../FHC/UMBB/2024

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des **H**ydrocarbures et de la **C**himie

Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

KAJITE Kenza

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés : pétrochimie

Récupération d'éthylène non réagi au complexe pétrochimique de SKIKDA CP2K

Devant le jury :

KEDDOUR	Omar	Professeur	UMBB	Président
BENHATHAT	Amel	MCB	UMBB	Examinateur
MAHDI	Karima	MCB	UMBB	Encadrant

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

Tout d'abord, je remercie le grand Dieu Tout-Puissant pour m'avoir donné la force,

la patience et la sagesse nécessaires à la réalisation de ce mémoire.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrante, Madame MAHDI, pour son soutien constant, ses conseils avisés et son encadrement précieux tout au long de ce projet.

Je remercie sincèrement tous les enseignants de département génie des procédés chimiques et pharmaceutiques pour leur dévouement et leur engagement dans mon parcours académique. Leur expertise et leurs encouragements ont été essentiels à mon développement professionnel et personnel.

Un grand merci au complexe CP2K pour m'avoir accueilli en tant que stagiaire. Je suis particulièrement reconnaissant envers les ingénieurs et toute l'équipe pour leur accueil chaleureux, leur disponibilité et leurs précieux conseils : Mr REZIOUEK, Mr SASSANE, Mr HAMDOUCHE et plus particulièrement Mr Oussama ZAROURI. Leur expertise et leur accompagnement ont grandement enrichi mon expérience et ont été déterminants pour la réussite de ce travail.

Je n'oublie pas de remercier mes amies, dont le soutien, l'encouragement et la camaraderie ont été une source constante de motivation et de joie tout au long de cette aventure.

Merci à tous pour votre soutien et votre confiance.

Dédicace

À ma douce mère,

Ton soutien inébranlable et tes encouragements ont été ma boussole dans ce voyage académique. Ta sagesse et ton amour ont été un phare dans les moments sombres. Ce mémoire est un témoignage de gratitude pour tout ce que tu as fait pour moi.

À mon cher père,

Ta patience infinie, ton dévouement et ton amour sans limites ont été le fondement de mon succès. Chaque mot de ce mémoire est tissé avec la gratitude et l'amour que je ressens pour toi.

À mon petit frère Mohyieddine,

Ta joie contagieuse et ton enthousiasme ont éclairé mon chemin. Ce mémoire est dédié à toi, source d'inspiration et de bonheur dans ma vie.

À ma chère sœur Inès,

Ta présence réconfortante, tes conseils précieux et ton soutien indéfectible ont été un roc sur lequel je me suis appuyé. Ce mémoire est un témoignage de mon amour et de ma reconnaissance éternels envers toi.

À mes chers cousins et cousines

Votre compagnie joyeuse, vos encouragements et votre soutien ont coloré mon parcours académique. Ce mémoire est un hommage à notre lien familial précieux, qui a enrichi ma vie de bonheur et de chaleur.

À vous tous, ma famille bien-aimée,

Ce mémoire est le fruit de notre amour, de notre soutien mutuel et de notre complicité. Je vous dédie ces mots avec toute ma tendresse et ma gratitude infinie

Résumé

L'objectif de notre étude est de récupérer l'éthylène contenu dans l'off-gas en utilisant deux méthodes couramment employées dans les unités pétrochimiques similaires : la distillation cryogénique et la séparation membranaire. La complexité de ces méthodes réside dans la séparation de l'azote de l'éthylène, chaque technique présentant un taux de récupération et une pureté spécifiques. La distillation cryogénique permet d'obtenir la pureté la plus élevée pour l'éthylène, avec un taux de récupération de 97%. En ce qui concerne la séparation membranaire, nous n'avons malheureusement pas pu effectuer les calculs nécessaires, car cela requiert une programmation et une simulation détaillées avec le logiciel Aspen Plus.

Pour conclure, nous souhaitons comparer ces deux procédés. Nous avons réussi à réaliser une étude technico-économique pour évaluer la faisabilité et la rentabilité de cette installation, ainsi que le délai d'amortissement.

Abstract

The aim of our study is to recover the ethylene contained in off-gas using two methods commonly employed in similar petrochemical units: cryogenic distillation and membrane separation. The complexity of these methods lies in the separation of the nitrogen from the ethylene, with each technique presenting a specific recovery rate and purity. Cryogenic distillation achieves the highest purity for ethylene, with a recovery rate of 97%. Unfortunately, we were unable to carry out the necessary calculations for membrane separation, as this requires detailed programming and simulation with Aspen Plus software.

In conclusion, we would like to compare these two processes. We were able to carry out a technical and economic study to assess the feasibility and profitability of this installation, as well as the payback period.

الملخص

الهدف من دراستنا هو استرداد الإيثيلين الموجود في الغازات المنبعثة باستخدام طريقتين شائعتين في وحدات بتروكيماوية مماثلة: التقطير بالتبريد والفصل بالغشاء. ويكمن التعقيد في هاتين الطريقتين في فصل النيتروجين عن الإيثيلين، حيث يكون لكل تقنية معدل استرداد ونقاء محدد. ويعطي التقطير بالتبريد أعلى نسبة نقاء للإيثيلين، مع معدل استرداد يبلغ 97%. وللأسف، لم نتمكن من إجراء الحسابات اللازمة للفصل الغشائي، حيث يتطلب ذلك برمجة ومحاكاة مفصلة باستخدام برنامج Aspen Plus.

وفي الختام، نود أن نقارن بين هاتين العمليتين. تمكنا من إجراء دراسة فنية واقتصادية لتقييم جدوى وربحية هذا التركيب، وكذلك فترة الاسترداد.

SOMMAIRE

Introduction générale **1**

Chapitre I **1**

Description du complexe CP2K **1**

Introduction 2

1. Présentation de CP2K (POLYMED) 2
2. Description de l'usine 3
3. Les différentes zones du complexe [1] 3
4. Les grades de PEHD fabriqués 7
5. Production du CP2K 8

Chapitre II : généralités sur le polyéthylène **10**

Introduction 10

1. Définitions 10

2. Classification des polymères 11

3. Réactions de Polymérisation 12

3.1. Polymérisation d'Addition en Chaîne 12

3.2.2. Polymérisation par Ouverture de Cycle 15

4. Technique de polymérisation 16

5. Domaines d'application des polymères 19

6. Polyéthylène 19

Chapitre III : **25**

Description du procédé de fabrication du PEHD **25**

1. Traitement de l'éthylène 26

2. Traitement d'hexène : 30

4. Hydrogène : 36

5. Activation du catalyseur : 37

6. Description du procédé et son alimentation : 39

6.2. Alimentation du réacteur : 40

Chapitre VI : **49**

Techniques de récupération d'éthylène **49**

Introduction 50

1. La distillation cryogénique : 50

3. La pérméation gazeuse : 52

3.1. Généralités sur les procédés de séparation membranaires : 52

3.2. Définition de la Perméation Gazeuse 53

3.3. Principe et Terminologie de la Séparation Membranaire 53
3.4. Classification des Différents Types de Membranes pour la Séparation des Gaz [14] 54
3.5. Sélection des Matériaux Polymères pour la Séparation des Gaz 56
3.6. Critères de Choix des Matériaux 56
Purification des polymères 61
4. Description du simulateur 62
4.1. Description du Hysys : 62
4.2. Le choix de modèle thermodynamique : [16] 63
Chapitre V : 65
Résultat et discussions 65
A. Récupération par la distillation cryogénique : 66
1. Simulation de la colonne d'évent d'éthylène 950-175 : 66
1.1. Validation du modèle thermodynamique : 68
1.2. Interprétation : 69
2. Simulation de la section de récupération d'éthylène non réagi : 69
2.1. Création d'un Short-Cut column pour déterminer : 69
Les résultats : 71
2.2. Simulation de la section cryogénique : 71
Résultats de la simulation : 72
Interprétation des résultats : 73
3. Les graphes : 74
3.1. Interprétations 77
4. Le réfrigérant utilisé : 79
5. Étude technico-économique : 79
5.1. Coûts d'investissement : 79
5.2. Calcul de la recette 80
5.3. Calcul du bénéfice imposable : 80
5.4. Les critères de choix d'investissement 82
B. Récupération par membrane 83
1. Description : 84
2. Résultats : 84
Conclusion générale : 86
Bibliographie : 88
Annexes : 89

Liste des figures

Figure 1 positionnement de CP2K dans la zone industrielle 3
Figure 2 macro structure du complexe CP2K 6
Figure 3 Voies, types et procédés de polymérisationDépartement 6
Figure 4 Voies, types et procédés de polymérisation 16
Figure 5 Les différents procédés de synthèse des polyéthylènes 20
Figure 6 Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal 22
Figure 7 Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta 22
Figure 8 Structure d'un catalyseur de type métallocène 23
Figure 9 Série de traiteurs d'éthylène 29
Figure 10 Traitement d'hexène 32
Figure 11 Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane 35
Figure 12 Traitement de l'hydrogène. 37
Figure 13 Activateur et activation du catalyseur. 38
Figure 14 Réacteur du procédé 40
Figure 15 Schéma montrant les alimentations du réacteur. 42
Figure 16 Schéma montrant les pattes de décantation. 44
Figure 17 Système de purification de gaz de recyclage. 45
Figure 18 Système de récupération du polymère. 47
Figure 19 les silos de stockage de la poudre, granulé et granulé en vrac. 47
Figure 20 Principaux compartiments de l'extrudeuse et Stockage du produit fini. 48
Figure 21 Système de purification dans le CP1K. 52
Figure 22 Principe de séparation par une membrane et terminologie 54
Figure 23 Mécanismes de transport impliqués dans les différents types de membranes pour la séparation des gaz 55
Figure 24 La séparation membranaire dans la pétrochimie. 58
Figure 25 Membrane utilisée pour la séparation. 58
Figure 26 Solution membranaire pour la purification des matières premières. 60
Figure 27 Schéma simplifié de la solution membranaire 60
Figure 28 Solution membranaire pour la purification de polymères 62
Figure 29 Schéma de simulation de la colonne d'évent d'éthylène 950-175 68
Figure 30 Résultats de la colonne « Short Cut ». 70
Figure 31 Schéma de la section de récupération de l'éthylène non réagi. 72

Figure 32 Profil de température (°C), en fonction du numéro de plateau. 75
Figure 33 Profil de pression (bar), en fonction du numéro de plateau. 76
Figure 34 Profil de la fraction molaire des légers, H2, N2, C1 et IC4 le long de la colonne... 76
Figure 35 Profile de la fraction molaire de l'éthylène dans les deux phases liquides et les vapeurs le long de la colonne. 77
Figure 36 Schéma général de la simulation de la section de récupération de l'éthylène non réagi 78
Figure 37 résultats de la fonction "economics" 79
Figure 38 Schéma de récupération par membrane proposé. 84

Liste des tableaux

Tableau 1 : les différents grades du PEHD au niveau de CP2Ket ses utilisations. 7
Tableau 2 : production du CP2K 2009-2018 8
Tableau 3 Composition de l'hexène après traitement. 33
Tableau 4 Composition de l'hydrogène après traitement 36
Tableau 5 Performance du système utilisé pour la purification des matières premières 59
Tableau 6 Performance du système utilisé pour la réaction chimique 61
Tableau 7 Domaines d'applications de l'équation de PENG ROBINSON. 64
Tableau 8 Composition de la charge entrante dans l'accumulateur 950-174 66
Tableau 9 Composition de la charge entrante dans la colonne d'évent d'éthylène cas design. 67
Tableau 10 Compositions de tête de la colonne d'évent d'éthylène cas simulé 68
Tableau 11 comparaison des paramètres de sortie de tête de la colonne 950-175 68
Tableau 12 Composition des incondensables et de l'éthylène récupéré. 72
Tableau 13 Les paramètres de fonctionnement du condenseur et du rebouilleur. 73
Tableau 14 pourcentage de récupération des constituants dans l'éthylène purifié 73
Tableau 15 calcul de recette 80
Tableau 16 Résultats des paramètres économiques. 81

Liste d'abréviations

Symbole	Signification
CP1K	Complexe Pétrochimique 1Skikda
CP2K	Complexe Pétrochimique 2Skikda
POLYMED	Méditerranéenne des Polymères
PEHD	Polyéthylène Haut Densité
PEBD	Polyéthylène Base Densité
BP	Basse pression
HP	Haute pression
LLDPE	Polyéthylène linéaire basse densité
PEBDL	Polyéthylène à Basse Densité Linéaire
VLDPE	Polyéthylène de très basse densité
PR	Peng-Robinson
MTR	Membrane Technology & Research

Introduction générale

La pétrochimie appelée également synthèse pétrochimique, est une branche de l'industrie chimique qui connaît un développement grandissant, dicté par les besoins en produits de première nécessité et à prix de revient relativement bas

SONATRACH a opté pour des investissements dans ce domaine et d'installer ses propres complexes pétrochimiques lors de CP2K, CP1Z, et les complexes d'Ammoniac et d'urée a Arzew en partenariat (SORFERT et AOA)

Les polymères jouent un rôle crucial dans notre vie quotidienne, et leur importance est facile à surestimer. Leur production et utilisation sont devenues des indicateurs majeurs de développement

La production des polymères a connu une grande évolution au fil des siècles, le véritable progrès de la production des polymères synthétiques a commencé au 19^{e} siècle avec la découverte de la vulcanisation du caoutchouc Le début du 20e siècle a vu l'émergence de plastiques synthétiques révolutionnaires tels que la bakélite, ainsi que du nylon en 1935, du polyéthylène en 1933 et du PVC en 1933. En 2010, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 265 millions de tonnes

Le polyéthylène à haute densité PHED est devenu un ingrédient habituel et nécessaire dans la vie courante, d'où venait l'importance d'installer un complexe pour sa synthèse et qui est le seul en Algérie. Le complexe pétrochimique CP2K situé à Skikda, avec une capacité de production de 130 000 tonnes/an,

La matière première essentielle pour la fabrication du PEHD est l'éthylène, qui est utilisé à un débit de 19 323 Kg/h. Pendant le procédé de polymérisation, l'éthylène est polymérisé en polyéthylène à un taux de conversion qui peut atteindre 96%, alors que la quantité restante n'est pas récupérée et est envoyé directement vers la torche, ce qui représente du capital perdu vu que l'éthylène est importé en devise.

Inquiet par une éventuelle crise énergétique à venir, toutes les entreprises apportent leurs propres stratégies pour combattre le gaspillage d'énergie.

Après la réaction de polymérisation, le taux de conversion de l'éthylène est d'environ 96%, donc on aura 4% d'éthylène qui reste non réagi. Pour un débit de design moyen d'éthylène de 23 190 kg/h, on aura environ de 927.6 kg/h d'éthylène non réagi.

Il est regrettable que cette quantité de l'éthylène non réagi, qui est destiné quotidiennement ne soit pas récupéré et envoyé directement vers torche. A un débit de 927.6 kg/h et un prix largement fluctué en fonction de l'offre et de la demande de 600 D/t à 1800 D/t, les pertes annuelles sont estimées à 7 142 520 D/a, ce qui représente une perte économique considérable et résulte en une pollution de l'environnement et de l'air.

Notre travail vise à présenter des solutions qui pouvant résoudre notre problème et permettre la récupération de l'éthylène non réagi

Pour atteindre cet objectif, nous proposons deux méthodes dans notre étude. Une implique la simulation d'une section cryogénique de récupération d'éthylène, suivie d'une analyse technico-économique pour évaluer la faisabilité de sa mise en œuvre et l'autre méthode c'est la séparation membranaire, en se basant sur la littérature.

Chapitre I
Description du complexe CP2K

Introduction

Le complexe CP2K a été inauguré en janvier 2004 dans la zone industrielle de Skikda, suite à la signature, en avril 1991, du projet de construction d'une unité de production de polyéthylène haute densité entre l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP) et Repsol Química (filiale de Repsol), dans le cadre de la coopération industrielle algéro-espagnole. Initialement, cette unité mixte était dénommée POLYMED (Méditerranéenne des Polymères). Le capital de l'unité était alors réparti comme suit : 64 % détenus par l'ENIP, 23 % par Repsol et 13 % par la Banque Algérienne de Développement (BAD). Par la suite, l'ENIP a procédé au rachat des parts de Repsol et de la BAD, après leur décision de se retirer du projet. Aujourd'hui, Sonatrach a pris en charge l'unité, désormais connue sous le nom de CP2K.

1. Présentation de CP2K (POLYMED)

Le complexe CP2K (POLYMED) est implanté à l'intérieur de la zone industrielle de Skikda. D'une superficie d'environ 17 hectares, il se trouve sur la côte à 6 km à l'est du chef- lieu de la wilaya de Skikda et à une hauteur moyenne d'environ 6 m au-dessus du niveau de la mer. Sa position géographique est représentée comme suit :

→ Au Nord : La mer Méditerranée

→ Au sud : La route principale de la zone industrielle.

→ A l'Est : La force d'intervention et de réserve.

→ l'Ouest : CP1K (complexe matière plastique**). [1]**

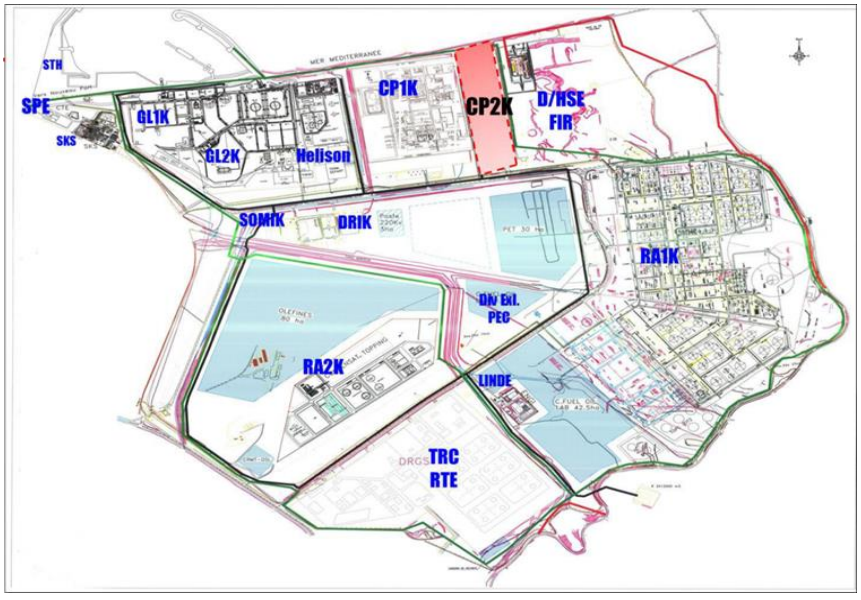


Figure 1 positionnement de CP2K dans la zone industrielle

Le complexe CP2K a vu le jour en janvier 2004 après que le projet de réalisation d'une unité de PEHD 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.

Ce dernier comporte deux procédés de production dans une même installation :

- Procédé Phillips
- Procédé Ziegler-Natta

Mais depuis son premier démarrage, il n'utilise que le procédé Phillips. **[1]**

2. Description de l'usine

Le complexe est conçu pour la fabrication de polyéthylène à haute densité (PEHD)d'une capacité de 130000 t/an.

Les charges utilisées sont :

- l'éthylène en phase gazeuse : la charge principale de CP1K (actuellement il est importé)
- l'isobutane en phase liquide : provient de GL1K.
- l'hexène en phase liquide : de l'importation
- Hydrogène en phase gazeuse : de LINDE GAS SKIKDA.
- Le catalyseur : l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) supporté sur silice activée, Son nom commercial est MAGNAPORE 963, il provient des USA.

Le produit fini est destiné à l'approvisionnement de l'industrie nationale de transformation plastique et aussi aux entreprises de transformation du secteur privé. **[1]**

3. Les différentes zones du complexe [1]

Le complexe est composé de 04 zones importantes qui sont :

- **La zone Off-site**

- Les utilités (chaudières, air, vapeur, azote, eau dessalée, eau anti-incendie, eau potable et gaz naturelle)
- Torche.
- Stockage d'isobutane et d'hexène.
- Traitement des eaux usées ;
- Activation du catalyseur.

- **La zone humide**

- Traiteurs.
- Réacteurs.
- Compresseurs.
- Purification et récupération d'isobutane
- Capacités.

- **La zone sèche**

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

- **La zone des bâtiments**

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

- **Installations principales de l'usine**

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

• Installations auxiliaires

- Production de vapeur, électricité, air comprimé, etc.….
- Traitement des effluents.
- Stockage matières premières, utilités et additifs (Eau, Hydrogène, Hexène, isobutane).
- Magasin de stockage de produit fini d'une superficie de 18 000 m^2 soit une capacité de 12 000 tonnes.

- **Organigramme de POLYMED(CP2K)**

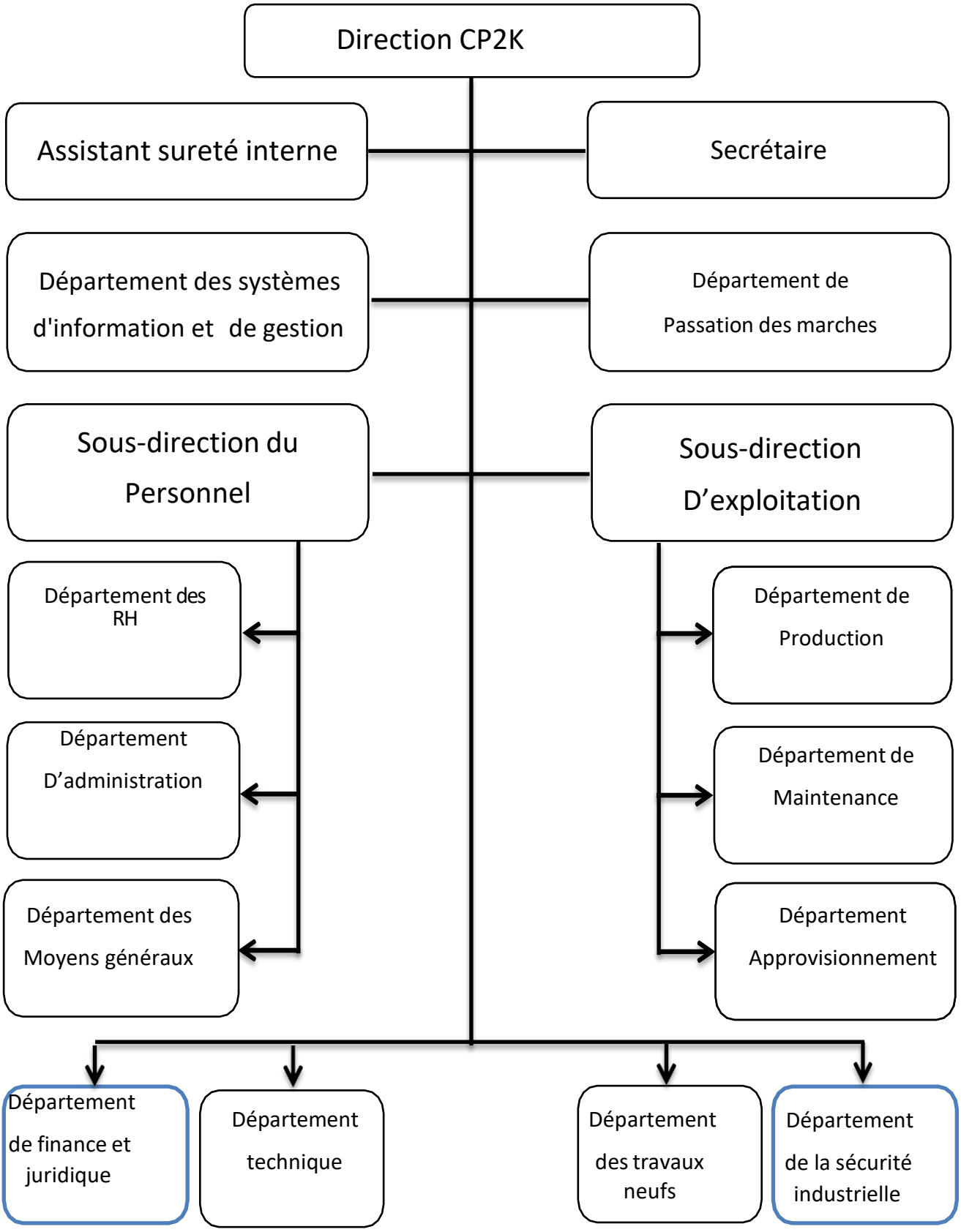


Figure 2 macro structure du complexe CP2K

4. Les grades de PEHD fabriqués

Le complexe CP2K propose toute une gamme de PEHD comportant neuf grades différents. Ces derniers sont caractérisés par leurs indices de fluidité et leurs densités, qui sontrapportés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : les différents grades du PEHD au niveau de CP2Ket ses utilisations.

Grade	Indice de fluidité g/10min		La densitég/cm^3		L'utilisation
	Poudre	granulé	poudre	granulé	
TR 402	0,11-0,19	0,08-0,14	0,9430-0,9460		PIPE : (Tube Eau).
6006L	0.80-1.15	0.47-0.73	0.9570-0.9580		Injection et pipe
5502	0,55-0,70	0,27-0,43	0,9530-0,9580		Soufflage : des bouteilles de petite et grande taille
TR140	0,33-0,48	0,20-0,36	0,9430-0,9480		FILM : Usage Général toute sacherie
TR144	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
6060	7,0-9,0	6,3-8,6	Min 0,9600		Caisses, Bidons de peinture, Jouets et articles divers

5. Production du CP2K

La production du PEHD au niveau de CP2K des neuf dernières années est présentéedans le tableau suivant :

Tableau 2 : production du CP2K 2009-2018

L'année	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Quantité (tonnes)	30247	29640	10571	11656	12233	1614	14005	15101	0	1700

Loin d'atteindre la capacité de production maximale de l'unité PEHD, faute de quantité suffisante d'éthylène, les deux premières années ont été caractérisées par un bon fonctionnement de l'unité. En 2011, la production a connu une dégringolade qui s'est poursuivie jusqu'en 2018, année où les arrêts se sont multipliés, pour enregistrer une production de 1700 tonnes contre 30000 tonnes en 2009 et 2010. **[1]**

Chapitre II
Généralités sur le polyéthylène

Chapitre II : généralités sur le polyéthylène

Introduction

Les matériaux polymères sont devenus un pilier essentiel du développement industriel et occupent une place centrale dans notre quotidien, à tel point qu'il est désormais difficile de concevoir notre environnement sans ces substances. Une compétition a été engagée depuis de nombreuses années pour développer de nouveaux procédés qui aboutissent à la création de grades innovants et de nouvelles substances polymères.

En dépit de la multiplication des productions de nouvelles matières plastiques, le polyéthylène haute densité (PEHD) représente toujours une part significative de la production mondiale de polymères. Il est devenu une matière fondamentale pour l'industrie de transformation des polymères et des plastiques, ayant remplacé de nombreux matériaux dans diverses applications au cours du siècle dernier, et sa présence continue de s'étendre. La demande mondiale pour le polyéthylène est en constante augmentation.

Avant de procéder à une analyse approfondie sur le polyéthylène, il convient de présenter succinctement les principes de la polymérisation et la nature des polymères.

1. Définitions

Le mot "polymère" est dérivé des mots grecs classiques "poly" signifiant "plusieurs" et "meres" signifiant "parties". Simplement dit, un polymère est une molécule à longue chaîne composée d'un grand nombre d'unités répétitives de structure identique. Certains polymères, tels que les protéines, la cellulose et la soie, se trouvent dans la nature, tandis que de nombreux autres, y compris le polystyrène, le polyéthylène et le nylon, sont produits uniquement par des voies synthétiques. Dans certains cas, les polymères naturellement présents peuvent également être produits synthétiquement. Un exemple important est le caoutchouc naturel (Hevea), connu sous le nom de polyisoprène dans sa forme synthétique. **[2]**

Les polymères organiques sont réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique : C, H, O, et N principalement ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, Br, I) ou le souffre, le phosphore...Il existe d'autre polymères ou l'atome de carbone est remplacé par la silicone (Si). **[3]**

2. Classification des polymères

Les polymères synthétiques peuvent être classifiés selon leur mode de réaction en polymères d'addition ou de condensation. Une autre classification se base sur le type de monomère utilisé ainsi que sur la nature des liaisons dans l'unité répétitive des polyoléfines, polyesters, polyamides, entre autres. D'autres systèmes de classification prennent en compte les méthodes de polymérisation employées, telles que la polymérisation en masse, en émulsion, ou en suspension, ou encore selon l'application finale du polymère, le divisant ainsi en trois grandes catégories : les plastiques, les élastomères, et les fibres synthétiques. **[3]**

2.1. Plastiques

Les plastiques sont des matériaux robustes à haut poids moléculaire qui peuvent être formés par moulage avec ou sans l'application de chaleur. De manière générale, ils se subdivisent en deux catégories : les thermoplastiques, qui peuvent être ramollis par la chaleur, et les thermodurcissables, qui ne se ramollissent pas sous l'effet de la chaleur. Les thermoplastiques présentent une cristallinité modérée et peuvent être étirés de manière significative, bien que cette déformation ne soit pas aussi réversible que celle observée avec les élastomères. Le polyéthylène et le polypropylène en sont des exemples. Les plastiques thermodurcissables, en revanche, sont typiquement rigides en raison d'une réticulation intensive entre les chaînes polymères, comme c'est le cas pour les polyuréthanes.

2.2. Caoutchouc synthétique

Les caoutchoucs synthétiques, ou élastomères, sont caractérisés par de longues chaînes polymères flexibles, un grand poids moléculaire et des forces intermoléculaires relativement faibles. Ils présentent une faible cristallinité (principalement amorphes) lorsqu'ils ne sont pas sollicités, une mobilité segmentaire notable et une élasticité réversible significative. Les élastomères sont généralement réticulés afin de conférer une résistance mécanique accrue.

2.3. Fibres synthétiques

Les fibres synthétiques sont constituées de longues chaînes polymères et se distinguent par des régions hautement cristallines, souvent résultant de forces secondaires telles que les liaisons hydrogène. Elles présentent une élasticité nettement inférieure à celle des plastiques et des élastomères, mais bénéficient d'une résistance à la traction élevée, d'un poids faible et d'une faible absorption d'humidité. **[3]**

3. Réactions de Polymérisation

Les réactions de polymérisation peuvent être globalement classées en deux catégories principales :

- **Polymérisation par addition en chaîne**
- **Polymérisation par condensation**

3.1. Polymérisation d'Addition en Chaîne

La polymérisation par addition est caractérisée par une réaction en chaîne durant laquelle une molécule de monomère s'ajoute successivement à une autre, puis à une troisième, et ainsi de suite, jusqu'à la formation d'une macromolécule. Les monomères utilisés dans ce type de polymérisation sont principalement des composés oléfiniques de faible poids moléculaire, tels que l'éthylène et le styrène, ou des dioléfines conjuguées telles que le butadiène et l'isoprène.

Cette forme de polymérisation est fréquemment mise en œuvre avec les oléfines, qu'elles soient substituées ou non, ainsi qu'avec les dioléfines conjuguées. Les agents initiateurs employés dans la polymérisation par addition sont généralement les radicaux libres, les anions, les cations, et les composés de coordination. Durant le processus, la chaîne polymérique s'accroît par l'addition séquentielle de molécules de monomère à la chaîne en propagation. Cette réaction débute typiquement par l'ajout d'un initiateur — qu'il soit un radical libre, un cationique ou un anionique — au monomère. Par exemple, lors de la polymérisation de l'éthylène en présence d'un catalyseur spécifique, la chaîne se développe par l'attachement successif d'unités d'éthylène jusqu'à la réaction de terminaison. Ce processus conduit à la formation d'un polymère linéaire :

$$I^* + CH_2 = CH_2 \rightarrow I - CH_2 - CH_2{}^* -$$

$$I^* + CH_2 = CHR \rightarrow I - CH_2 - C^*HR -$$

I^* : initiateur

R : alkyle

- ✓ La propagation se passe ensuite par additions successives des molécules du monomèreaux intermédiaires ;
- ✓ L'augmentation de la chaîne continue jusqu'à ce que la propagation du polymère setermine.

Il existe quatre (4) types de polymérisation d'addition en chaine :

3.1.1. Polymérisation Radicalaire

La polymérisation radicalaire emploie des radicaux libres comme initiateurs pour polymériser les composés oléfiniques. Ces composés, caractérisés par des liaisons covalentes relativement faibles, se scindent aisément en radicaux libres lorsqu'exposés à la chaleur. Au cours de ce processus, les réactions de transfert de chaîne sont fréquentes, résultant en un produit avec une structure fortement ramifiée. Un exemple courant est la polymérisation de l'éthylène utilisant un peroxyde organique comme initiateur.

3.1.2. Polymérisation Cationique

Les acides forts, tels que les acides protoniques ou les acides de Lewis comme AlCl3 ou BF3, facilitent la polymérisation des oléfines. Dans ce contexte, des traces de donneurs de protons, tels que l'eau ou le méthanol, sont souvent nécessaires pour co-catalyser la réaction. Par exemple, l'eau en présence de BF3 forme un complexe qui libère des protons essentiels à la réaction de polymérisation. La formation d'ions contre et l'insertion de molécules de monomère entre les paires d'ions sont des caractéristiques distinctives de ce type de polymérisation, qui s'avère plus efficace dans les solvants à forte constante diélectrique.

3.1.3. Polymérisation Anionique

La polymérisation anionique est particulièrement appropriée pour les monomères vinyliques porteurs de groupements attracteurs d'électrons, stabilisant l'intermédiaire anionique. Les monomères tels que l'acrylonitrile, le styrène et le butadiène se prêtent bien à cette méthode, où un contre-ion accompagne également la chaîne en propagation. Les phases de propagation et de terminaison de la polymérisation anionique sont similaires à celles observées dans la polymérisation cationique.

3.1.4. Polymérisation de Coordination

Les polymérisations catalysées par des composés de coordination jouent un rôle croissant dans la production de polymères aux propriétés spécifiques, notamment linéaires et stéréospécifiques. Le premier polyéthylène linéaire a été synthétisé dans les années cinquante à partir d'un mélange de triéthylaluminium et de tétrachlorure de titane, un système catalytique désormais connu sous le nom de catalyseur Ziegler. Ultérieurement, Natta a produit du propylène stéréorégulier en utilisant un catalyseur similaire. Ces catalyseurs sont communément appelés catalyseurs Ziegler-Natta. **[4]**

3.2. Polymérisation par Étapes

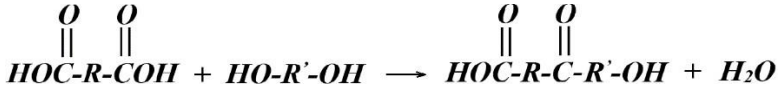
Deux principales méthodes peuvent être distinguées dans la polymérisation par étapes :

3.2.1. Polymérisation par Condensation

La polymérisation par condensation se produit par la réaction entre deux monomères, qui peuvent être identiques ou différents, menant à la formation d'un long polymère. Cette réaction se caractérise par la libération d'une petite molécule, telle que l'eau, comme observé dans l'estérification d'un diol ou d'un diacide. Dans certains cas de polymérisation par condensation, notamment lorsqu'une ouverture de cycle est impliquée, aucune molécule supplémentaire n'est formée**. [4]**

Bien que moins fréquente que la polymérisation par addition, la polymérisation par condensation est cruciale pour la production de polymères significatifs tels que les polyesters, les polyamides (nylons), les polycarbonates, les polyuréthanes et les résines phénol-formaldéhyde. Cette méthode est généralement caractérisée par :

- Une réaction entre deux monomères différents, où chaque monomère possède au moins deux groupes fonctionnels réactifs pouvant interagir avec ceux de l'autre monomère. Par exemple, une réaction entre un diacide et un diol peut conduire à la formation de polyesters.

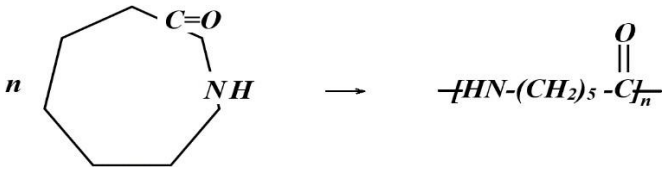


- Des réactions intramoléculaires au sein d'un monomère comportant deux groupes fonctionnels distincts, où un groupe fonctionnel réagit avec l'autre.

Dans ces scénarios, une petite molécule comme l'eau est typiquement produite comme sous-produit de la réaction de condensation. **[2]**

3.2.2. Polymérisation par Ouverture de Cycle

La polymérisation par ouverture de cycle concerne un nombre restreint de polymères synthétiques disponibles commercialement. L'une des réactions d'ouverture de cycle les plus pertinentes est celle du caprolactame pour la synthèse du nylon 6.



Bien qu'aucune petite molécule ne soit éliminée lors de cette réaction, elle est souvent classée comme une forme de polymérisation par condensation. Les monomères adéquats pour cette méthode possèdent généralement deux groupes fonctionnels différents dans leur structure cyclique. Les lactames, comme le caprolactame qui conduit à des polyamides, et les lactones, qui donnent lieu à des polyesters, sont des exemples typiques de monomères appropriés.En outre, la polymérisation par ouverture de cycle peut également être induite par une réaction d'addition. Par exemple, l'ouverture de chaîne du trioxane en polyacétal peut être catalysée par un acide. De manière similaire, le formaldéhyde peut également polymériser pour former le même type de polymère. Les monomères utilisés dans ce type de réaction sont généralement des composés cycliques qui se prêtent facilement à l'ouverture du cycle sous l'effet d'un catalyseur au cours de la réaction. Les cycles de petite taille ou tendus sont particulièrement adaptés à ce processus.

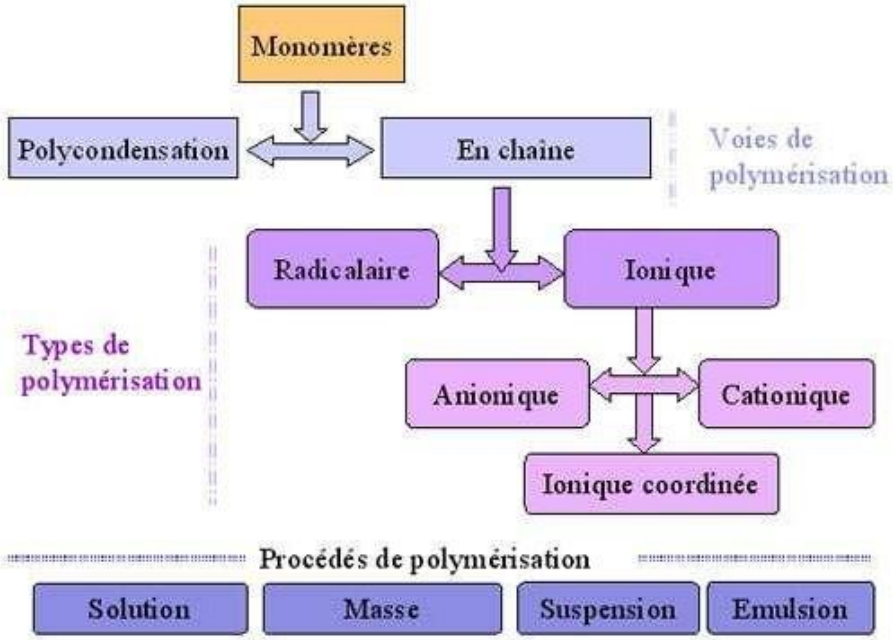


Figure 4 Voies, types et procédés de polymérisation

4. Technique de polymérisation

4.1. Polymérisation en masse

La polymérisation en masse se distingue comme la méthode la plus simple et la plus efficace pour obtenir des polymères de haute pureté, utilisant uniquement le monomère, un initiateur soluble, et potentiellement un agent de transfert de chaîne pour réguler le poids moléculaire. Cette technique offre plusieurs avantages tels qu'un rendement élevé par volume de réacteur, une récupération aisée du polymère et la capacité de mouler directement le polymère dans sa forme finale. Toutefois, elle présente des défis significatifs, notamment la difficulté d'éliminer les résidus de monomère et la gestion de la chaleur excessive générée durant le processus, étant donné la faible conductivité thermique des monomères et polymères organiques.

L'augmentation de la température accélère la polymérisation, ce qui intensifie la production de chaleur et complique sa dissipation, surtout en fin de réaction où la viscosité élevée du milieu restreint la diffusion des radicaux nécessaires à la terminaison de la réaction. Ce phénomène d'auto-accélération, connu sous les noms d'effet Norrish-Smith, Trommsdorff ou effet de gel, peut être contrôlé par l'amélioration du transfert de chaleur ou par la réalisation de la polymérisation en plusieurs étapes à des taux de conversion modérés.

4.2. Polymérisation en Solution

La gestion de la chaleur durant la polymérisation peut être optimisée en utilisant un solvant organique ou, de manière préférentielle, de l'eau. Ce choix offre des avantages significatifs en termes de coûts, de maniabilité et de conductivité thermique élevée. La sélection du solvant nécessite que tant l'initiateur que le monomère soient solubles dans le solvant choisi, et que celui-ci présente des caractéristiques de transfert de chaîne adéquates, ainsi que des points de fusion et d'ébullition compatibles avec les conditions de polymérisation et les étapes subséquentes de retrait du solvant. Le choix peut également être guidé par d'autres facteurs, tels que le point d'éclair, le coût et la toxicité. Des solvants organiques appropriés incluent les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les esters, les éthers, et les alcools. La polymérisation peut souvent être réalisée sous conditions de reflux du solvant pour maximiser l'élimination de la chaleur. Les réacteurs employés sont généralement en acier inoxydable ou revêtus de verre. Toutefois, les principaux inconvénients de la polymérisation en solution résident dans le faible rendement par volume de réacteur et la nécessité d'une étape distincte pour la récupération du solvant.

La polymérisation en solution est couramment utilisée pour les polymérisations par radicaux libres et ioniques. Parmi les polymères solubles dans l'eau qui peuvent être synthétisés via cette méthode, on compte le poly (acide acrylique), le polyacrylamide, le poly (alcool vinylique) et le poly (N-vinylpyrrolidone). D'autres polymères comme le poly (méthacrylate de méthyle), le polystyrène, le polybutadiène, le poly (chlorure de vinyle) et le poly (fluorure de vinylidène) peuvent être polymérisés dans des solvants organiques.

4.3. Polymérisation en Suspension

La polymérisation en suspension utilise la haute conductivité thermique de l'eau pour améliorer le transfert de chaleur durant la synthèse des polymères. Cette méthode, souvent désignée sous les appellations de polymérisation en « perles » ou « billes », implique l'utilisation d'un réacteur discontinu muni d'un agitateur mécanique. Ce réacteur est chargé avec un monomère insoluble dans l'eau et un initiateur, et parfois un agent de transfert de chaîne pour contrôler le poids moléculaire lors de la polymérisation par radicaux libres. Les monomères, encapsulés en gouttelettes contenant l'initiateur et l'agent de transfert, fonctionnent comme de petits réacteurs individuels. L'ajout d'un colloïde protecteur, tel que l'alcool polyvinylique, et une agitation continue empêchent la coalescence de ces gouttelettes

adhésives. À l'issue de la polymérisation, les particules durcies sont récupérées par filtration, suivie d'un lavage final.

Bien que cette technique offre l'avantage de réduire les coûts liés aux solvants et simplifie les opérations de récupération par rapport à la polymérisation en solution, elle présente des inconvénients significatifs. La pureté du polymère est souvent compromise par la présence d'additifs de suspension et d'autres agents stabilisants difficiles à éliminer complètement. De plus, l'investissement initial nécessaire pour les réacteurs est généralement plus élevé. Les polymères typiquement produits par cette méthode incluent les résines échangeuses d'ions styréniques, diverses formulations de poly(chlorure de vinyle) pour l'extrusion et le moulage par injection, le poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN), et le poly(chlorure de vinylidène-co-chlorure de vinyle) adapté à l'extrusion.

4.4. La Polymérisation en Émulsion

La polymérisation en émulsion est une technique raffinée qui utilise l'eau comme moyen de transfert de chaleur. Ce processus complexe implique non seulement l'eau et le monomère, mais également un initiateur soluble dans l'eau, un agent de transfert de chaîne, et un tensioactif, typiquement le sel de sodium d'un acide gras à longue chaîne. Dans cette méthode, les molécules de monomère hydrophobes s'agrègent en grandes gouttelettes. Ces dernières sont stabilisées par des molécules de tensioactif dont les parties hydrophiles sont orientées vers l'extérieur et les parties hydrophobes vers l'intérieur des gouttelettes.

La dimension des gouttelettes est régulée par la température de polymérisation et l'intensité de l'agitation. À des concentrations supérieures à la concentration micellaire critique, les molécules de tensioactif excédentaires peuvent s'organiser en micelles, qui sont des structures de petite taille, rod-like ou sphériques, contenant entre 50 et 100 molécules de tensioactif. Les tensioactifs dérivés d'acides gras à longue chaîne sont particulièrement efficaces pour favoriser la formation de micelles en forme de bâtonnet.

Un aspect crucial de la polymérisation en émulsion est la nécessité d'utiliser un initiateur soluble dans l'eau, tel que le persulfate-ferreux (K_2SO_4), qui catalyse la formation d'un anion sulfate radicalaire. Ce procédé se distingue de la polymérisation en suspension principalement par cette caractéristique de solubilité de l'initiateur et par la mécanique de stabilisation des gouttelettes de monomère, offrant ainsi une méthode élaborée pour la synthèse de polymères en milieu aqueux**. [4]**

5. Domaines d'application des polymères

Les polymères se sont intégrés de manière ubiquitaire dans tous les aspects de notre existence quotidienne. La liste qui suit ne fournit qu'un aperçu restreint de leur omniprésence :

Textile et habillement : Emploi de fibres textiles naturelles et synthétiques, de non-tissés, ainsi que de matériaux imitant le cuir tels que le skaï et le similicuir.

Ameublement : Application de skaï, similicuir, colles, vernis et mousses dans la fabrication de mobilier.

Emballage : Création d'emballages alimentaires (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) et industriels (flacons de détergents, sachets et sacs, casiers, sacs poubelles).

Transports, notamment l'automobile : Fabrication de boucliers, carrosseries, optiques de voiture, tableaux de bord, habillages intérieurs, réservoirs d'essence.

Industrie électrique et électronique : Production de boîtiers, gainage de câbles et façades de téléviseurs.

Industrie chimique : Utilisation de polymères pour les tuyauteries, cuves et revêtements.

Bâtiment et travaux publics : Emploi dans les peintures, l'isolation, les revêtements de sol, les tuyauteries et les géotextiles.

Agriculture : Usage dans les systèmes d'irrigation, l'arrosage, les serres et les bâches.

Hygiène : Production de verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses et matériel hospitalier tel que seringues, poches et tubes pour transfusion)

Cette diversité d'applications illustre non seulement l'importance cruciale des polymères dans le développement technologique et économique moderne, mais aussi leur rôle indispensable dans l'amélioration de notre confort quotidien. **[3].**

6. Polyéthylène

6.1. Méthodes de Synthèse du Polyéthylène

Le polyéthylène est obtenu par la polymérisation de l'éthylène, soit pour former un homopolymère lorsque l'éthylène est utilisé seul, soit pour créer un copolymère en présence d'un comonomère de type 1-alcène. Les principales méthodes de production de polyéthylène de haute densité reposent sur des réactions de polymérisation catalysées soit par des systèmes

à base d'oxyde de chrome, soit par des composés organométalliques du type Ziegler-Natta. Récemment, une nouvelle méthode de synthèse catalytique utilisant des espèces métallocènes a été développée, offrant des polyéthylènes à structure plus homogène. **[4]**

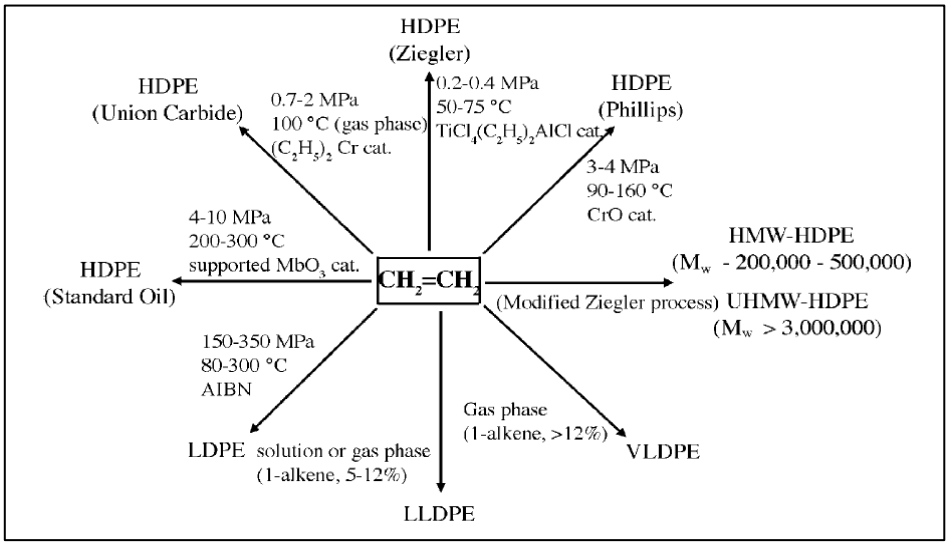


Figure 5 Les différents procédés de synthèse des polyéthylènes

6.2. Caractéristiques Générales du Polyéthylène

- Les chaînes linéaires du polyéthylène, en raison de leur symétrie, présentent une forte capacité à cristalliser. Ces chaînes s'organisent en configurations en zigzag planaire et se structurent selon une symétrie orthorhombique, proche de celle du système hexagonal. La période de la fibre correspond à la dimension d'une seule unité monomère, soit c=0,254 nm.
- Le point de fusion des régions cristallines les mieux organisées est de 135°C. Par contraste, les segments non cristallins du polyéthylène subissent une transition vitreuse à 110°C. Le degré de cristallinité de ces polymères varie significativement en fonction de leur structure, oscillant entre 30 et 70%. Ce taux de cristallinité est largement influencé par la présence de branches ou d'unités comonomères, qu'elles soient en haute ou basse proportion. Ce degré est généralement estimé par la mesure de la densité, qui varie entre 0,92 et 0,97 pour les homopolymères et peut descendre jusqu'à 0,88 pour les copolymères linéaires à basse densité (PEBDL).
- Un cas particulier concerne le polyéthylène linéaire de haute masse molaire (M > 3x10^6 g/mol), dont la cristallisation peut être partiellement inhibée, affichant une densité de 0,94.

Cette inhibition est attribuée non pas à la proportion de branches, qui est faible, mais plutôt à la viscosité élevée de la matrice**. [5].**

6.3. Historique et Évolution des Méthodes de Production du Polyéthylène

En 1933, les chercheurs d'Imperial Chemical Industries (ICI) ont marqué un tournant décisif en réussissant la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous de très hautes pressions (150 à 300 MPa). Ce procédé a jeté les bases de la production à l'échelle mondiale qui débuta en 1939. Il repose encore aujourd'hui sur l'utilisation de peroxyde organique ou d'oxygène moléculaire comme initiateurs de la réaction, menée à des températures comprises entre 140 et 180°C. Les polymères ainsi obtenus sont communément désignés sous le nom de PEBD, pour polyéthylène de basse densité. Cette polymérisation se déroule en flux continu, soit dans des réacteurs agités de type autoclave d'un volume approximatif de 1 m^3, soit dans des réacteurs tubulaires plus compacts de 0,4 m^3 où la pression peut être accrue par rapport aux autoclaves.

Par ailleurs, la polymérisation de coordination de l'éthylène gagne en popularité car elle permet de produire des polymères avec un contrôle plus précis de la structure moléculaire par rapport à ceux issus de la polymérisation radicalaire. Ce procédé est particulièrement efficace pour la synthèse de polyéthylène de haute densité (PEHD) et de copolymères avec d'autres oléfines, permettant ainsi d'obtenir des matériaux aux propriétés diversifiées grâce à la variation de la composition en co-monomères. Ces avancées ont des répercussions notables sur les caractéristiques des matériaux produits, enrichissant ainsi le champ des applications possibles du polyéthylène.

6.4. Méthodes de Production du Polyéthylène Haute Densité (PEHD)

Les catalyseurs « Phillips », basés sur l'oxyde de chrome supporté, continuent de jouer un rôle prépondérant dans la production de polyéthylène haute densité. Cependant, la mise au point des catalyseurs de coordination par Ziegler en 1953 a marqué un tournant décisif dans la

fabrication du polyéthylène. Ces systèmes catalytiques, qui utilisent des halogénures de titane et des alkyles d'aluminium, offrent de multiples avantages tant en termes de procédés — permettant une polymérisation sous pression modérée — que des propriétés des polymères obtenus.

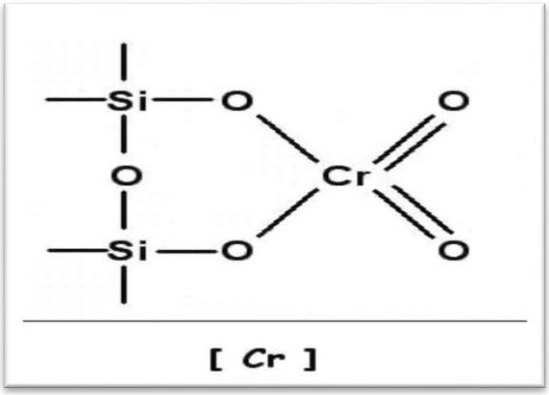


Figure 6 Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal

Les systèmes catalytiques les plus couramment employés incluent le TiCl4 et l'Al (C2H5)3, avec un support sur MgCl2. Ces catalyseurs produisent des rendements exceptionnellement élevés, pouvant atteindre jusqu'à 500 kg de polyéthylène par gramme de titane, ce qui rend superflue l'utilisation de « scavenger », une étape habituellement nécessaire pour éliminer les

Résidus catalytiques.

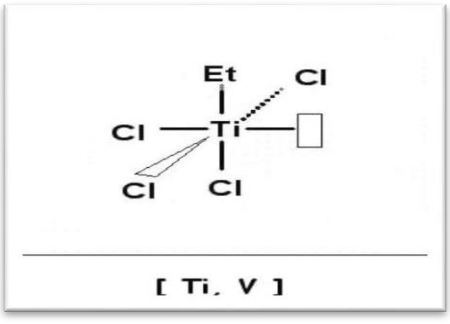


Figure 7 Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta

Diverses techniques de polymérisation de coordination sont exploitées, incluant la haute pression, la solution dans un hydrocarbure aliphatique, le procédé en phase gazeuse et la suspension dans un diluant. Chaque technique doit être finement ajustée pour optimiser la production du polymère en grandes quantités, avec une maîtrise des masses molaires via le transfert à l'hydrogène moléculaire.

Les métallocènes, capables d'initier la polymérisation de l'éthylène ainsi que ses copolymérisations avec d'autres α-oléfines pour générer des copolymères, montrent une efficacité catalytique proche de l'unité. Leur capacité à produire des rendements élevés confère à ces systèmes catalytiques un potentiel considérable pour l'avenir.

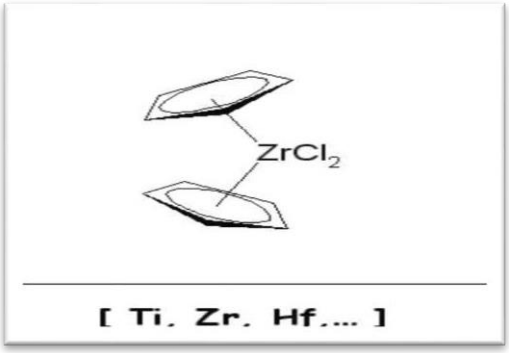


Figure 8 Structure d'un catalyseur de type métallocène

6.5. Applications du Polyéthylène Haute Densité

Les domaines d'utilisation du polyéthylène haute densité (PEHD) s'alignent en grande partie sur ceux du polyéthylène basse densité (PEBD), malgré des différences significatives en termes de propriétés mécaniques entre ces deux matériaux.

Films d'emballage : Le PEHD, tout comme le PEBD, trouve une large application dans la fabrication de films d'emballage. Bien que le PEBD soit prédominant dans ce secteur, le PEHD est également utilisé pour certaines applications spécifiques en raison de sa résistance accrue.

Agriculture : Le polyéthylène est couramment employé pour la production de films agricoles, exploitant sa durabilité et sa résistance aux conditions environnementales.

Extrusion et moulage : Indépendamment de sa densité, le polyéthylène est utilisé dans la fabrication de produits semi-finis par extrusion, tels que les tuyaux et les gaines pour câbles. Il est également employé dans la production d'objets variés par extrusion-soufflage de corps creux et par moulage par injection. Les variantes de polyéthylène sont choisies en fonction des propriétés mécaniques requises, le PEBD étant notamment apprécié pour sa résistance aux impacts.

Câblerie : Dans le domaine de la fabrication de câbles, le polyéthylène est souvent réticulé après extrusion pour améliorer ses propriétés d'isolation et sa résistance chimique.

Élastomères synthétiques : Les copolymères de polyéthylène et le polyéthylène de densité moyenne sont utilisés dans l'industrie du caoutchouc en raison de leur grande inertie chimique et de leur faible réactivité.

Fabrication de cordes et textiles : Le PEHD peut être étiré pour produire des mono-filaments utilisés dans la confection de cordes. Cependant, sa nature paraffinique limite son utilisation dans l'industrie textile. Néanmoins, l'étirage du polyéthylène linéaire de haute masse moléculaire peut aboutir à la création de fibres présentant un module d'élasticité élevé, ouvrant des perspectives d'utilisation dans des applications nécessitant des matériaux à haute performance.

Chapitre III : Description du procédé de fabrication du PEHD

Introduction

Les caractéristiques les plus remarquables dans le Procédé PHILLIPS de production de polymères, est la basse teneur en certains composés permise dans les courants d'alimentation au réacteur, particulièrement pour l'éthylène. De là la nécessité de soumettre à un processus de conditionnement et de purification de nombreux produits, afin d'obtenir le degré de pureté exigé par la réaction. Pratiquement tous les catalyseurs utilisés dans l'Usine sont détruits par des composés considérés comme fortement toxiques, comme l'acétylène, l'oxygène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, des alcools, de l'eau, etc. Les essais du laboratoire atteignent le chiffre de 200 kilogrammes de catalyseur détruits par chaque kilogramme de poison fort, présent dans le réacteur.

Il faut tenir compte du fait que les poisons entrent dans une concentration de traces dans tous et chacun des courants. C'est pour cela que des teneurs négligeables dans chaque courant séparément, supposent une quantité considérable dans le réacteur.

Les contaminants dans l'éthylène, tels que l'oxygène, le monoxyde de carbone, le soufre, les peroxydes, les carbonyles, et l'eau, sont facilement éliminables, assurant ainsi l'obtention d'éthylène de grande pureté. De même, les impuretés dans l'isobutane, y compris l'oxygène et l'eau, peuvent être retirées par des procédés de dégazage et de séchage pour atteindre une concentration de 95% de pureté moléculaire. L'usine effectue des traitements détaillés sur ces produits pour atteindre la pureté requise. En outre, des informations sur les produits utilisés, leur composition et les mesures de sécurité sont fournies aux employés pour assurer la sécurité et la familiarisation avec les procédures en cas d'incident, incluant le maintien des matériaux dans des récipients clos et l'utilisation de l'équipement de protection personnel en cas de contact nécessaire**. [7]**

1. Traitement de l'éthylène

Initialement, l'éthylène était acheminé vers l'unité via une tuyauterie en provenance de CP1K, sous une pression de 16,9 kg/cm²g et à température ambiante. Suite à l'arrêt de CP1K, l'éthylène utilisé est désormais importé.

Si cet éthylène satisfait aux spécifications contractuelles, un traitement préalable est nécessaire pour en retirer certains composants avant son introduction dans le processus de production. Il est impératif d'éliminer les substances jugées nocives pour le catalyseur de la

réaction, telles que l'acétylène, l'oxygène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau et le méthanol. **[7]**

1.1.Élimination d'Acétylène (950-101)

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. Il contient 2453 kg de catalyseur BASF RO-20/13 à base de Palladium Pd, 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. Au-dessus de ces deux lits, une grille de maille 6 x 6 mm, en acier inoxydable a été disposée

Les conditions de design de la pression et la température sont 24,1 kg/cm2g/65ºC en opération normale et 9,75 kg/cm2g/450ºC en régénération. Le réacteur peut fonctionner sans régénération pendant environ 3 ans. **[7]**

Réaction :

$$HC \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_2 = CH_2$$

1.2.Élimination d'Oxygène (950-103 A/B)

Après avoir passé par le traiteur d'acétylène, l'éthylène passe par un compresseur pour augmenter sa pression jusqu'à environ 59 kg/cm2g, avant de traverser le traiteur d'oxygène. Les réacteurs d'élimination d'oxygène (950-103 A/B) ont un diamètre de 1525 mm et une hauteur entre tangentes de 7170 mm. Ils contiennent 12.350 kg de catalyseur BASF R3-15(Cu_2O) , pour l'élimination de l'O2 que porte l'éthylène. 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. Au-dessus de ces deux lits, une grille de maille 6 x 6 mm, en acier inoxydable a été disposée. Les conditions de design de pression et température sont 57 kg/ cm^2g/124ºC en opération normale et 9,75 kg/cm2g/235ºC en régénération. **[7]**

Réaction :

$$\frac{1}{2}\ O_2 + Cu_2O \rightarrow 2CuO$$

Régénération :

$2CuO + H_2 \rightarrow Cu_2O + H_2O$

1.3. Élimination de Monoxyde de Carbone (950-104 A/B)

Les réacteurs d'élimination de monoxyde de carbone (950-104 A/B) ont un diamètre de 1525 mm et une hauteur entre tangentes de 7170 mm. Les réacteurs contiennent 12.350 kg de catalyseur BASF R3-15 (CuO) , pour l'élimination du CO qui comporte l'éthylène. 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. Au-dessus de ces deux lits, une grille de maille 6 x 6 mm, en acier inoxydable a été disposée. Les conditions de design de pression et température sont 57 kg/cm^{2}g/124ºC en opération normale et 9,75 kg/cm^{2}g/225ºC en régénération. **[7]**

Réaction :

$CO + 2CuO \rightarrow CO_2 + Cu_2O$

Régénération :

$Cu_2O + \frac{1}{2} \rightarrow 2\ CuO$

1.4.Elimination de Dioxyde de Carbone (950-106 A/B)

Le dioxyde de carbone présent dans le courant d'éthylène doit être éliminé, car c'est un fort poison pour le catalyseur XPF. Les réacteurs (950-106 A/B) de 1830 mm de diamètre et hauteur entre tangentes de 8365 mm contiennent 2 types d'alumines, disposées en lits superposés. L'alumine est située sur deux lits superposés, chacun d'eux de 150 mm d'épaisseur, composés de sphères inertes DENSTONE 57, de 6,4 mm et 3,2 mm de diamètre, pour celles respectivement du lit inférieur et supérieur. Les conditions de design pour la pression et la température sont de 56 kg/cm2g/38ºC en opération normale et 9,75 kg/cm2g/315ºC en régénération. Le dioxyde de carbone forme un composé compliqué 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. **[7]**

Réaction:

$CO_2 + Na_2O \rightarrow CO_3Na_2$

$3CO_2 + Al_2O_3 \rightarrow (CO_3)_3Al_2$

Régénération :

$CO_3Na_2 + N_2$ (Chaud) $\rightarrow Na_2O + CO_2 + N_2$

$(CO_3)Al_2 + N_2$ (Chaud) $\rightarrow Al_2O_3 + CO_2 + N_2$

1.5.Élimination de H_2O et MeOH (950-107 A/B)

L'éthylène est séché dans les sécheurs 950-107 A/B (PB-B-1006), aux dimensions de 1830 mm de diamètre et 7010 mm de hauteur entre tangentes. Les conditions de design pour la pression et la température sont de 64 kg/cm2g/63ºC en opération normale et 9,75 kg/cm^{2}g/315ºC en régénération. Le flux de l'éthylène dans 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, type 1003, composé de 8975 kg de sphères de 2 à 3 mm environ. Le tamis est situé sur deux lits superposés, chacun d'eux de 150 mm d'épaisseur composés par des sphères inertes DENSTONE 57, de 6,4 mm et 3,2 mm de diamètre respectivement pour celles du lit inférieur et supérieur. Le tamis supporte également deux lits superposés de sphères de 3,2 mm et 6,4 mm pour l'inférieur et le supérieur; au-dessus d'eux, on a disposé une grille de maille de 6 x 6 mm en acier inoxydable**. [7]**

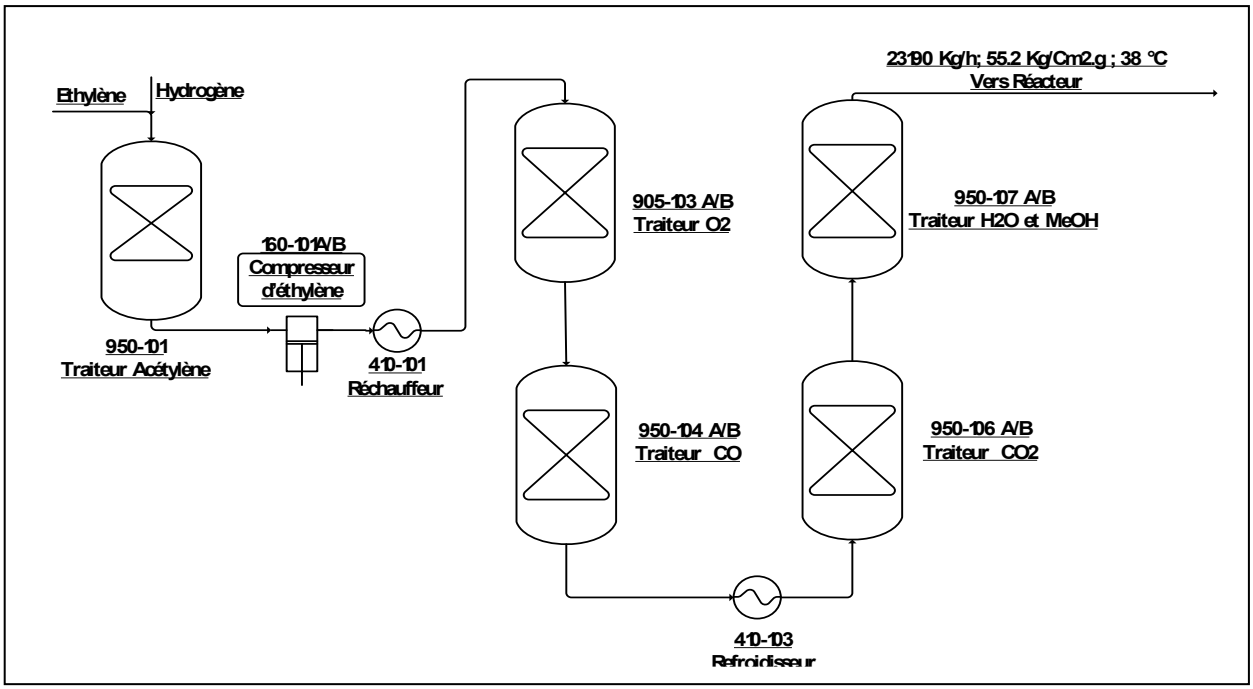


Figure 9 Série de traiteurs d'éthylène.

2. Traitement d'hexène :

L'hexène s'ajoute à la réaction de polymérisation en tant qu'un comonomère et dont le rôle et de régler la densité du polymère, bien d'autres propriétés seront affectées par l'ajout de l'hexène, comme la flexibilité degré de cristallinité. L'hexène spécifié pour la réaction arrive à l'usine par camion-citerne, à pression atmosphérique et température ambiante. Il est déchargé de la citerne au Réservoir de stockage d'hexène 950-461 moyennant la Pompe de décharge d'hexène, 670-462. Il sera soumis à un processus d'élimination d'eau et de gaz avant que l'on incorpore dans le réacteur. Pour cela, il passe à la Colonne de dégazage d'hexène, 950-111, moyennant les Pompes d'alimentation d'hexène au dégazage 670-463 A/B. l'hexène dégazé passera aux sécheurs d'hexène 950-114 A/B et puis vers le réacteur. **[7]**

2.1. Colonne de dégazage d'hexène

La colonne de dégazage d'hexène en acier au carbone,, de diamètre interne 488 mm et hauteur de 7650 mm, a une pression et une température de design de 3,5 kg/cm^{2}g et 106ºC. Elle est composée de deux lits de 0,50 m^3 chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable de 25 mm, pour l'élimination d'eau et d'autres composants légers présents dans le courant d'hexène.

La colonne dispose à la tête d'un plateau de cheminée en acier au carbone, avec extraction latérale pour recueillir, dans le Pot d'eau de la colonne de dégazage, 950-113, l'eau qui s'est condensée dans le Condenseur de tête.

L'alimentation à la colonne entre au-dessous du plateau de cheminée et tombe avec le reflux provenant du condenseur de tête, au distributeur de liquide de la colonne. La colonne est située sur le Réservoir d'alimentation d'hexène, 950-112, dans lequel tombe l'hexène dégazé. **[7]**

2.2. Pot d'Eau de la Colonne de Dégazage, 950-113

L'eau condensée dans le condenseur de tête de la colonne est recueillie dans le Pot d'eau de la colonne de dégazage, 950-113.Il s'agit d'un dépôt vertical construit en acier au carbone, de 150 mm de diamètre et d'une hauteur de 1260 mm, et d'une capacité de 0,03

m^3.Le récipient dont les conditions d'opération sont de 0,6 kg/cm^2g et 43ºC, a une pression et température de design respectivement de 3,5 kg/cm^2g et 106ºC**. [7]**

2.3. Condenseur de la Colonne Dégazeuse d'Hexène, 410-111

Les vapeurs de tête de la colonne de dégazage d'hexène se condensent dans le condenseur 410-111situé à la tête de celle-ci, et les légers s'éventent à la torche. Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, dont l'eau de réfrigération se trouve dans la calandre et l'hexène dans les tubes, construit en acier au carbone.

Il a 113 tubes de diamètre extérieur 19,05 mm et 1227 mm de longueur dans une calandre de 14" DN Schedule 30.Les conditions de design de pression et de température pour la calandre et les tubes, sont respectivement de 9,6 kg/cm^2g et 64ºC et 6,4 kg/cm^2g et 106ºC. **[7]**

2.4. Réservoir d'Alimentation d'Hexène, 950-112

Le Réservoir d'alimentation d'hexène, 950-112 (PB-B-1007), d'un diamètre interne de 1375 mm et longueur entre tangentes de 4880 mm, a une capacité de 7,97 m^3. Le dépôt, en acier au carbone et d'une épaisseur de calorifugeage de 60 mm, possède des conditions d'opération de 0,7 kg/cm^2g et 81ºC ainsi que des conditions de design respectivement de 3,6 kg/cm^2 et 106ºC pour pression et température. Il dispose d'une paroi déflecteur interne ayant une hauteur de débordement de sorte à maintenir du côté du rebouilleur un niveau de liquide suffisant pour qu'il fonctionne en thermosiphon.

Le dépôt dispose d'un arbre de niveau de liquide avec indication visuelle, LG-15007 et contrôleur de niveau de liquide LIC-15008, avec signalisation sur DCS et alarme de haut et bas niveau**. [7]**

2.5. Rebouilleur de la Colonne Dégazeuse d'Hexène, 410-112

La vapeur de fond de la colonne est apportée au moyen d'un Rebouilleur de la colonne dégazeuse d'hexène, 410-112, avec un apport de chaleur dans celui-ci, moyennant vapeur de basse pression, de 98.430 kcal/h et surface d'échange de 4,79 m^2.Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, vapeur de basse pression dans la calandre et hexène dans les tubes, construit en acier au carbone. Il dispose de 80 tubes de 19,05 mm de diamètre et de 987 mm de longueur à l'intérieur d'une calandre 12 DN, Schedule 30.Les conditions de design de pression

et température pour la calandre et les tubes sont respectivement de 4,5 kg/cm^{2}g et 155ºC, 3,6 kg/cm^{2}g et 106ºC. **[7]**

2.6. Séchage de l'Hexène :

L'hexène est séché dans les sécheurs 950-114 A/B aux dimensions de 787 mm de diamètre et de 6650 mm de hauteur entre tangentes, construits en acier au carbone. L'eau éliminée du courant d'hexène est retenue dans un lit à tamis moléculaire, ZEOCHEM 13X, type 1003, composé de 1.518 kg de sphères de 1 à 2 mm environ. Le tamis est situé sur deux lits superposés, chacun de 150 mm d'épaisseur, 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 tamis supporte également deux lits superposés de sphères de 3,2 mm et 6,4 mm pour les lits inférieur et supérieur; sur le dessus, on a disposé une grille de maille de 6 x 6 mm, en acier inoxydable. Les conditions de design pour les sécheurs 950-114 A/B concernant la pression et la température, sont de 62 kg/cm^{2}g et 63ºC en opération normale et 9,75 kg/cm^{2}g et 315ºC pour la régénération. **[7]**

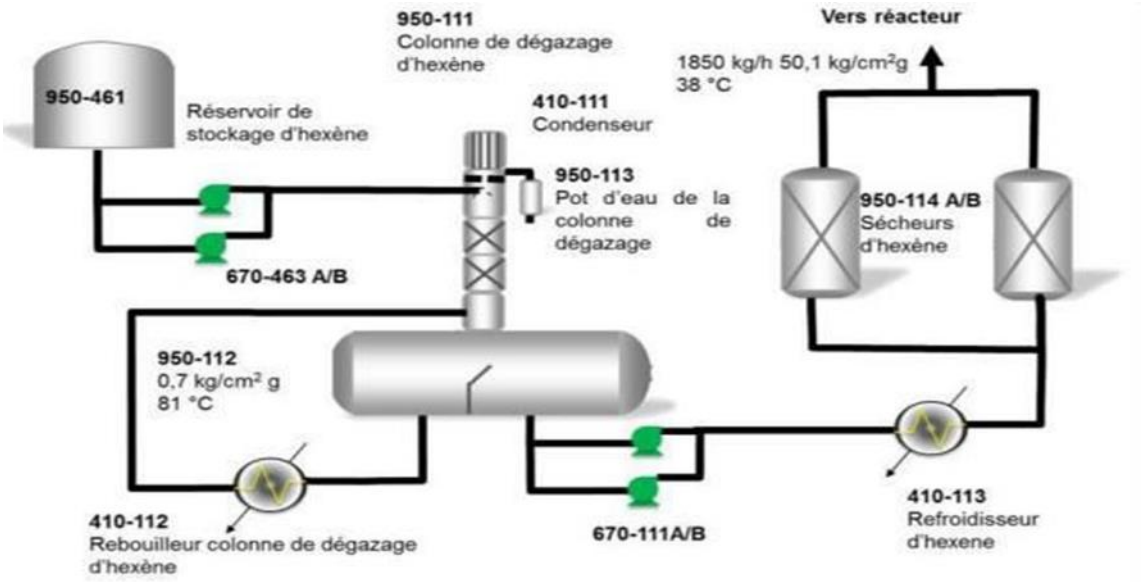


Figure 10 Traitement d'hexène

Tableau 3 Composition de l'hexène après traitement.

Le constituant	Quantité après traitement
Hexène C_6H_{12}	96.0 % en poids. min.
n- HexaneC_6H_{14}	1.5% en poids, max.
Vinylidenes	1.75 %en poids, max.
O_2	< 1.0 ppm en poids, max.
H_2O	< 1.0 ppm en poids, max.
N_2	< 1.0 ppm en poids, max.
Soufre total	< 1.0 ppm en poids, max

3. Traitements d'Isobutane :

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

3.1. Isobutane frais

L'isobutane frais reçu par l'Usine est acheminé vers les réservoirs de stockage d'isobutane frais, identifiés sous les références 950-462 A/B. À l'instar de l'hexène, cet isobutane est soumis à un processus rigoureux d'élimination de l'eau et des gaz dissous présents dans le courant. À cette fin, l'isobutane est dirigé vers la colonne de dégazage d'isobutane frais, 950-121, via les pompes d'alimentation d'isobutane au dégazage 670-461 A/B.

L'isobutane ainsi dégazé est recueilli dans le réservoir d'alimentation d'isobutane frais 950-122, situé à la base de la colonne de dégazage. De là, il est conduit vers les sécheurs d'isobutane frais 950-124 A/B, et finalement, il est filtré au niveau du filtre d'isobutane frais au réacteur 350-121. Cette série de traitements garantit que l'isobutane utilisé dans les processus ultérieurs est exempt d'impuretés et prêt à être utilisé de manière optimale dans la réaction catalytique. **[7]**

3.1.1. Colonne de Dégazage d'Isobutane Frais (950-121)

La colonne de dégazage, fabriquée en acier au carbone, mesure 406,4 mm de diamètre et 8,745 m de hauteur. Elle fonctionne sous des conditions de design à une pression de 10,7

kg/cm2g et une température de 90ºC. Cette colonne est équipée de deux lits de 0,40 m3 chacun, remplis d'anneaux Pall en acier inoxydable de 25 mm pour l'élimination de l'eau et autres contaminants légers de l'isobutane. Elle comporte un plateau de cheminée en acier au carbone en tête avec une extraction latérale pour recueillir l'eau condensée via l'échangeur de tête 410-121, et un reflux vers la colonne provenant du condenseur de tête alimentant directement le plateau de cheminée. **[7]**

3.1.2. Pot d'Eau de la Colonne de Dégazage (950-123)

L'eau condensée du condenseur de tête est collectée dans le pot d'eau 950-123, un récipient en acier au carbone de 154 mm de diamètre et 1260 mm de hauteur, avec une capacité de 0,03 m3. Ce récipient, qui fonctionne sous des conditions de 9 kg/cm2g et 38ºC, est équipé d'un indicateur visuel de niveau et se vide manuellement vers le réseau collecteur d'eaux huileuses. **[7]**

3.1.3. Condenseur de la Colonne de Dégazage d'Isobutane Frais (410-121)

Situé en tête de la colonne, ce condenseur à calandre et tubes en acier au carbone utilise de l'eau de réfrigération dans la calandre et de l'isobutane dans les tubes. Les conditions de design pour la calandre et les tubes sont respectivement de 9,6 kg/cm2g et 64ºC, et de 10,7 kg/cm2g et 90ºC**. [7]**

3.1.4. Dépôt d'Alimentation d'Isobutane Frais (950-122)

Ce réservoir de stockage, en acier au carbone, a un diamètre interne de 2400 mm et une longueur de 4500 mm, avec une capacité de 24,4 m3. Il opère sous des conditions de 11 kg/cm2g et 90ºC, et est équipé d'une cloison déflectrice interne pour maintenir un niveau de liquide adéquat pour le fonctionnement en thermosiphon du rebouilleur. **[7].**

3.1.5. Rebouilleur de la Colonne de Dégazage d'Isobutane Frais (410-122)

Cet échangeur à calandre et tubes, où de la vapeur à basse pression circule dans la calandre et de l'isobutane dans les tubes, est construit en acier au carbone. Il dispose de mesureurs de température connectés au système de contrôle distribué (DCS), essentiels pour le monitoring et la sécurité opérationnelle. **[7]**

3.1.6. Séchage de l'Isobutane Frais

Après dégazage, l'isobutane est transféré du dépôt d'alimentation vers les sécheurs d'isobutane frais (950-124 A/B) via des pompes spécifiques (670-121 A/B). Avant d'entrer dans les sécheurs, l'isobutane traverse le refroidisseur d'isobutane frais au sécheur (410-123) pour évacuer la chaleur de compression.

Ces équipements et processus assurent que l'isobutane utilisé dans les opérations ultérieures est purifié de tout contaminant, garantissant ainsi l'efficacité et la sécurité des réactions chimiques subséquentes.

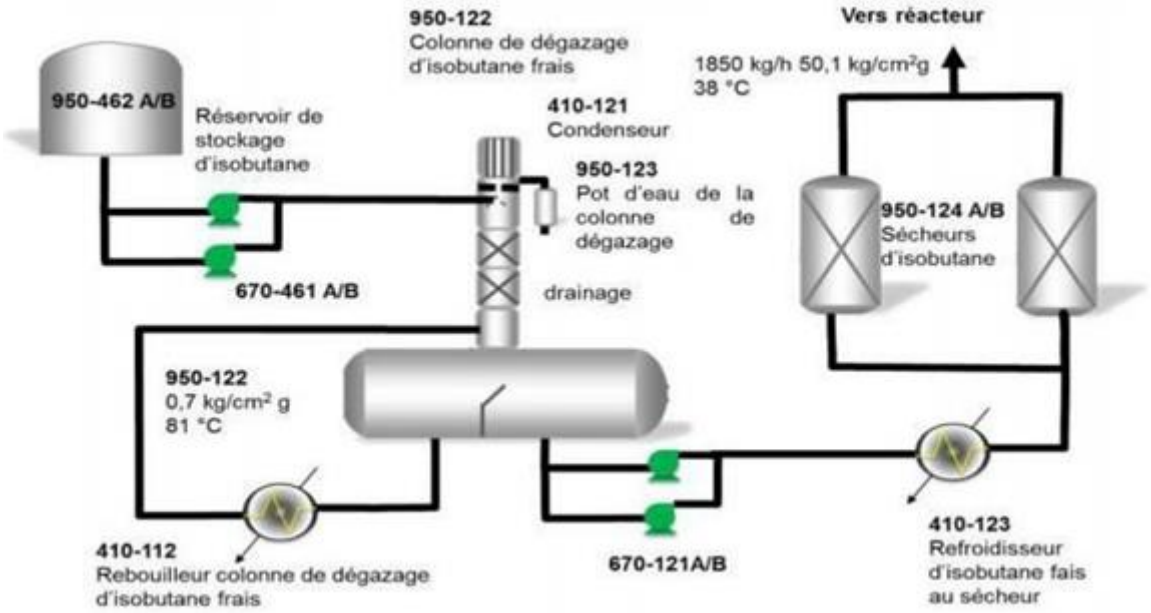


Figure 11 Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane

3.2. L'Isobutane de Recyclage :

L'isobutane de recyclage constitue la majeure partie de l'isobutane employé dans l'unité, car il est presque entièrement récupéré. Il est transféré depuis le réservoir de stockage 950-176 vers les sécheurs d'isobutane de recyclage 950-125 A/B. Le processus inclut un passage à travers un refroidisseur, qui sert à éliminer la chaleur générée par le pompage. Après refroidissement, l'eau présente dans le courant d'isobutane est extraite et retenue dans un lit de tamis moléculaire. Cet isobutane de recyclage, une fois sec et purifié, est réutilisé comme solvant dans le milieu réactionnel du réacteur. Les conditions de design pour les sécheurs 950-125

A/B sont fixées à une pression de 57,8 kg/cm² et une température de 38°C en fonctionnement normal, et à 9,75 kg/cm² et 315°C lors de la régénération **[7]**

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. La composition de l'hydrogène après traitement est la suivante :

Tableau 4 Composition de l'hydrogène après traitement

Le constituant	Quantité après traitement
Hydrogène H_2	99.9% mol. min.
Méthane CH_4	< 20 ppm en poids max.
CO	< 1.0 ppm en poids max.
CO_2	< 1.0 ppm en poids max.
H_2O (-51ºC Point de rosée)	< 1.0 ppm en poids max.
O_2	< 1.0 ppm en poids max.

L'hydrogène est séché dans le sécheur 950-132 A/B d'une épaisseur de calorifugeage de 50mm. L'eau éliminée du courant d'hydrogène est retenue dans un lit de tamis moléculaire de sécheur ZEOCHEM 13X. Avant son entrée dans le réacteur, l'hydrogène passe par le filtre 950-131 A/B. Le tamis est composé de deux lits superposés, chacun d'eux de 150 mm d'épaisseur, composés des sphères inertes. **[7]**

Le filtre 350-131 A/B élimine du courant d'hydrogène (3.8 m^3/h) les particules dont le diamètre est supérieur à 5 μm, moyennant une surface filtrante de 0.92 m^2, dans une seule cartouche de polypropylène.

Les conditions d'opération normales sont :

Débit d'hydrogène	25 kg/h
Pression	54.9 kg/cm^2
Température	38ºC

Les conditions de régénération sont :

Pression	3.8 kg/cm^2
Température	290 ºC

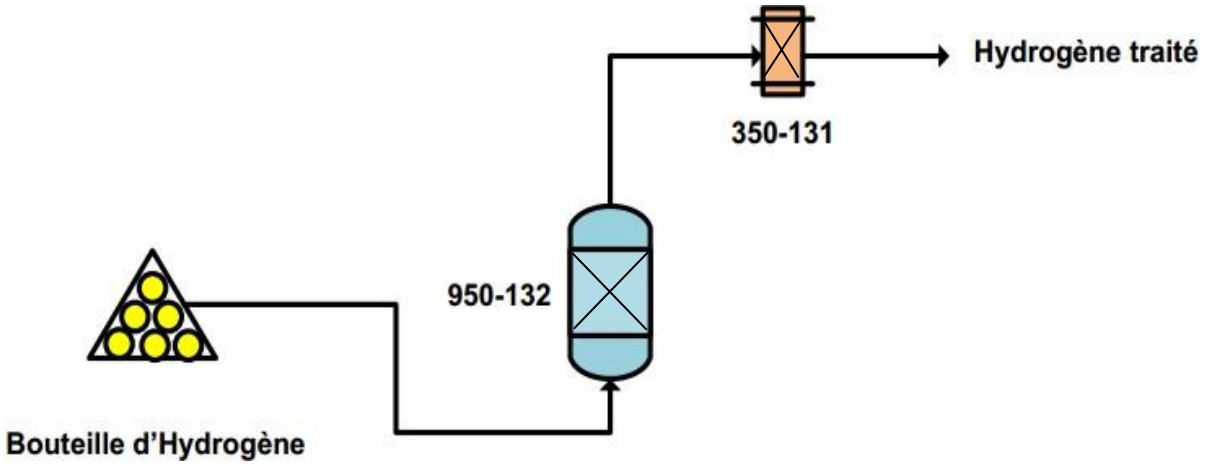


Figure 12 Traitement de l'hydrogène.

5. Activation du catalyseur :

Selon le type de polymère à synthétiser, deux variétés de catalyseur peuvent être employées. Le catalyseur de type PF (PHILLIPS) nécessite une étape préliminaire d'oxydation réalisée sur un lit fluidisé avec de l'air chaud sec, à des températures pouvant monter jusqu'à 982°C. Quant au catalyseur de type XPF (ZIEGLER), il est introduit directement dans le réacteur sous sa forme commerciale, sans nécessiter de traitement préalable. Dans les deux situations, le catalyseur est incorporé en proportions adéquates sous forme de "slurry" (coulis) avec de l'isobutane. **[7].**

5.1. Le catalyseur PF et son activation

Le catalyseur utilisé dans la réaction de polymérisation est le chrome de type PF (PHILLIPS). Avant son introduction dans le réacteur, ce catalyseur nécessite une étape préliminaire d'oxydation, aussi appelée

Activation. Cette activation est réalisée par chauffage discontinu (par lots) dans un lit fluidisé, en utilisant de l'air chaud sec fourni par l'usine, à des températures pouvant atteindre

982°C. Les conditions opérationnelles standard pour ce processus sont fixées à une température de 875°C et une pression de 0,35 kg/cm²g.

L'objectif principal de l'activation du catalyseur de type PF est de purger l'eau et les produits volatils en les exposant à de l'air sec et chaud dans un lit fluidisé. Ce processus ne se limite pas à la simple déshydratation du catalyseur ; il induit également une modification de l'état d'oxydation du chrome, passant de Cr+3 à Cr+6, modifiant ainsi la valence du chrome de 3 à 6. Au sein du réacteur, en présence d'éthylène, la valence du chrome est réduite de Cr+6 à Cr+2, ce qui permet la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène.

Pour mener à bien cette opération, l'air d'activation doit être maintenu sous des conditions spécifiques, notamment une température de rosée de -82°C à la pression opérationnelle. À cette fin, l'air issu du système d'air instrument de l'usine est acheminé à travers une unité de séchage avant son utilisation. En général, la productivité du catalyseur dépend de plusieurs facteurs : le temps de résidence du polymère, la concentration en éthylène et en polymère dans le réacteur, la présence de contaminants dans les flux d'alimentation, le type de catalyseur, les paramètres de température et les méthodes d'activation du catalyseur, ainsi que la température du réacteur et le type de polymère à synthétiser, qu'il s'agisse d'un homopolymère ou d'un copolymère. **[7]**

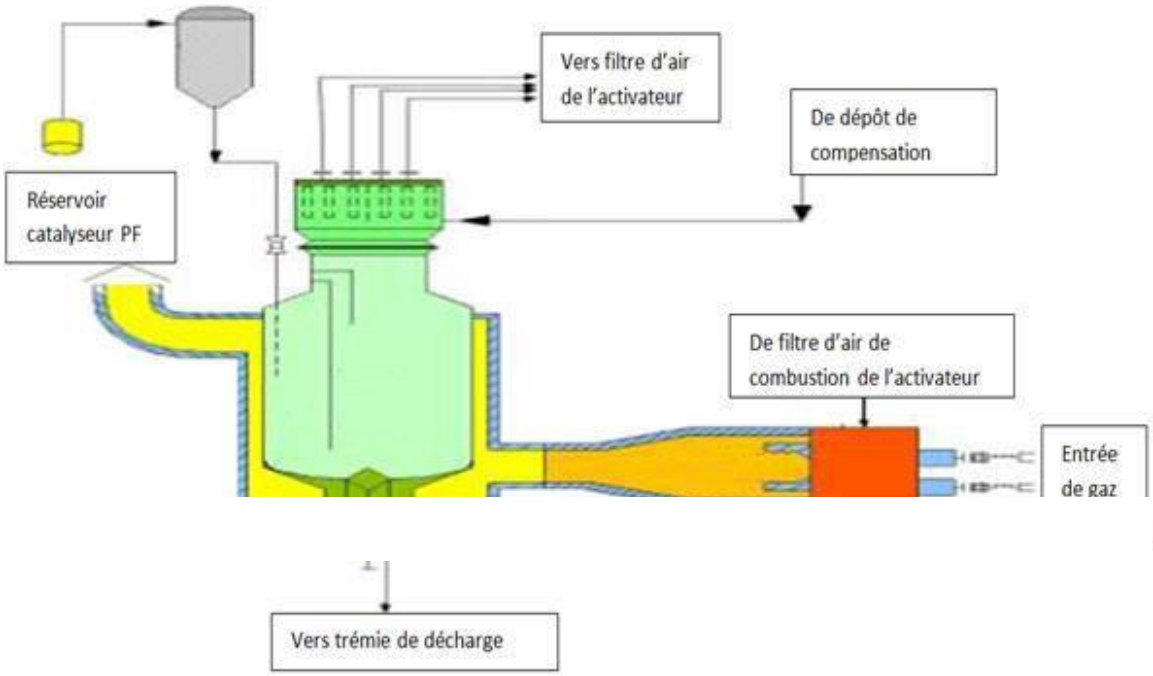


Figure 13 Activateur et activation du catalyseur

6. Description du procédé et son alimentation :

6.1. Description du procédé :

La polymérisation a lieu dans le réacteur en opération continue; ce dernier est alimenté par les courants sous traitement, les catalyseurs, Co-catalyseurs, isobutane frais, isobutane de recyclage, hydrogène, hexène-1, éthylène et additifs tels qu'antistatique et scavenger. Le liquide contenu dans le réacteur circule approximativement à 8,2 m/s, au moyen de la Pompe du réacteur 670-151 (PB-B-1023). 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 réfrigération. Celles-ci, en acier au carbone de 760 mm de diamètre extérieur, ont des conditions de design respectivement pour la pression et la température de 15 kg/cm2g et 142ºC. 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 142ºC pour la pression et la température.

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 réchauffement que pour refroidissement. Le réfrigérant circule dans les chemises des quatre pattes verticales du réacteur. Le produit formé s'évacue du réacteur au moyen des Pattes de décantation du réacteur 950-160 A΄EF (PB-B-1021, PB-B-1022). Celles-ci disposent d'un tronçon qui reste isolé tout en maintenant les vannes de décharge de produit fermées, PTO, YV12091 ΄E YV-12096, où le polymère se décante; de cette façon, la concentration de polymère dans le solvant augmente, dans le courant effluent. Le mélange décanté se décharge à travers les vannes de décharge de produit, moyennant une séquence qui s'active une fois qu'une pression prédéterminée dans le réacteur est atteinte (42,2 kg/cm2g).

Le polymère déchargé du réacteur est transporté par les lignes de flash, réchauffées avec de l'eau, vers la Chambre de flash, 950-161 (PB-B-1027). Le réacteur 950-155 (PB-B-1020) doit polymériser de l'éthylène dans un homopolymère de polyéthylène ou dans un copolymère, d'éthylène et hexène, de certaines caractéristiques, à un rythme de production fixé. Le produit obtenu dans le réacteur doit respecter certaines spécifications; maintenir des propriétés telles que la densité, l'index de fluidité et la teneur en cendres dans une gamme

déterminée selon l'utilisation finale à laquelle il est destiné. Le débit de production de polymère doit aussi être contrôlé. Ces valeurs se contrôlent par manipulation d'autres variables, telles que le type de catalyseur, la température d'activation du catalyseur, la concentration d'hydrogène, d'hexène, d'éthylène, la température dans le réacteur, la concentration de solides dans celui-ci, etc **[7]**

.

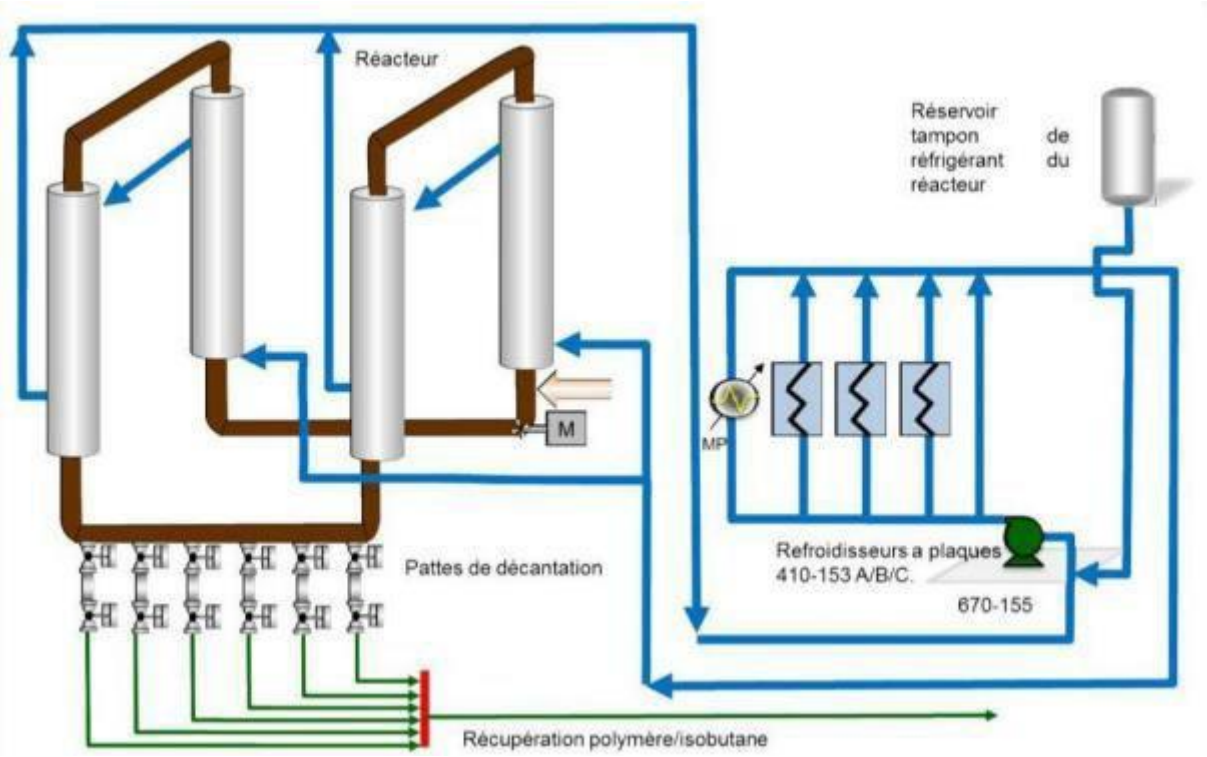


Figure 14 Réacteur du procédé.

6.2. Alimentation du réacteur :

L'isobutane de recyclage, l'hydrogène, l'hexène-1 et l'éthylène arrivent au réacteur 950-155 par la ligne principale d'alimentation au réacteur 6"-IB-1030-6C1 (PB-B-1020). L'hexène et l'isobutane de recyclage sont mélangés dans le Mélangeur statique d'isobutane/hexène, 340-121 (PB-B-1019). L'hydrogène se mélange avec l'éthylène et s'additionne au courant d'isobutane de recyclage/hexène, de sortie du mélangeur. L'alimentation au réacteur des différents courants s'ajuste en fonction de certaines variables.

- **Alimentation d'éthylène**

Le débit d'éthylène au réacteur est contrôlé par l'indicateur du contrôleur d'éthylène, FIC-14072 avec indication sur DCS et alarme de faible débit. L'éthylène alimenté est comptabilisé sur DCS par le FQI-14072. Le contrôleur reçoit le point de consigne de l'indicateur du contrôleur AIC-13015A en fonction de la concentration d'éthylène dans le gaz de flash et donc dans le mélange du réacteur.

- **Alimentation d'hexène-1**

Le débit d'hexène au réacteur est contrôlé par l'indicateur du contrôleur de flux, FIC-14071 avec indication sur DCS et alarme de faible débit. L'hexène alimenté est comptabilisé sur DCS par le FQI-14071. L'hexène au réacteur provient de l'éthylène alimenté à celui-ci. Le rapport d'hexène/éthylène est une variable importante pour maintenir la densité du polymère dans des limites spécifiées. Cette valeur, provenant du mesureur de flux d'éthylène, est modifiée par la concentration d'hexène dans le gaz de flash, le signal provenant de AIC-13015B ou par la quantité d'hexène incorporé au réacteur au moyen de l'isobutane de recyclage alimenté à celui-ci, AI-13020 B.

- **Alimentation d'hydrogène**

Le débit d'hydrogène au réacteur, alimenté à travers du Filtre d'hydrogène au réacteur, 350-132 (PB-B-1019) est contrôlé par l'indicateur du contrôleur de flux, FIC-14073, avec indication sur DCS et alarme de faible débit. L'hydrogène alimenté est comptabilisé sur DCS par le FQI-14073. Le contrôleur reçoit le point de consigne de l'indicateur du contrôleur de la concentration d'hydrogène dans le gaz de flash et par conséquent dans le réacteur AIC-13015C.

- **Alimentation d'isobutane de recyclage :**

Le débit d'isobutane de recyclage est contrôlé par l'indicateur du contrôleur de flux FIC-14070, avec indication sur DCS et alarme de faible débit. L'isobutane de recyclage alimenté est comptabilisé sur DCS par le FQI-14070. Ce contrôleur reçoit le point de consigne de l'indicateur du contrôleur de pourcentage en poids de solides dans le réacteur NIC-13584**. [7]**

.

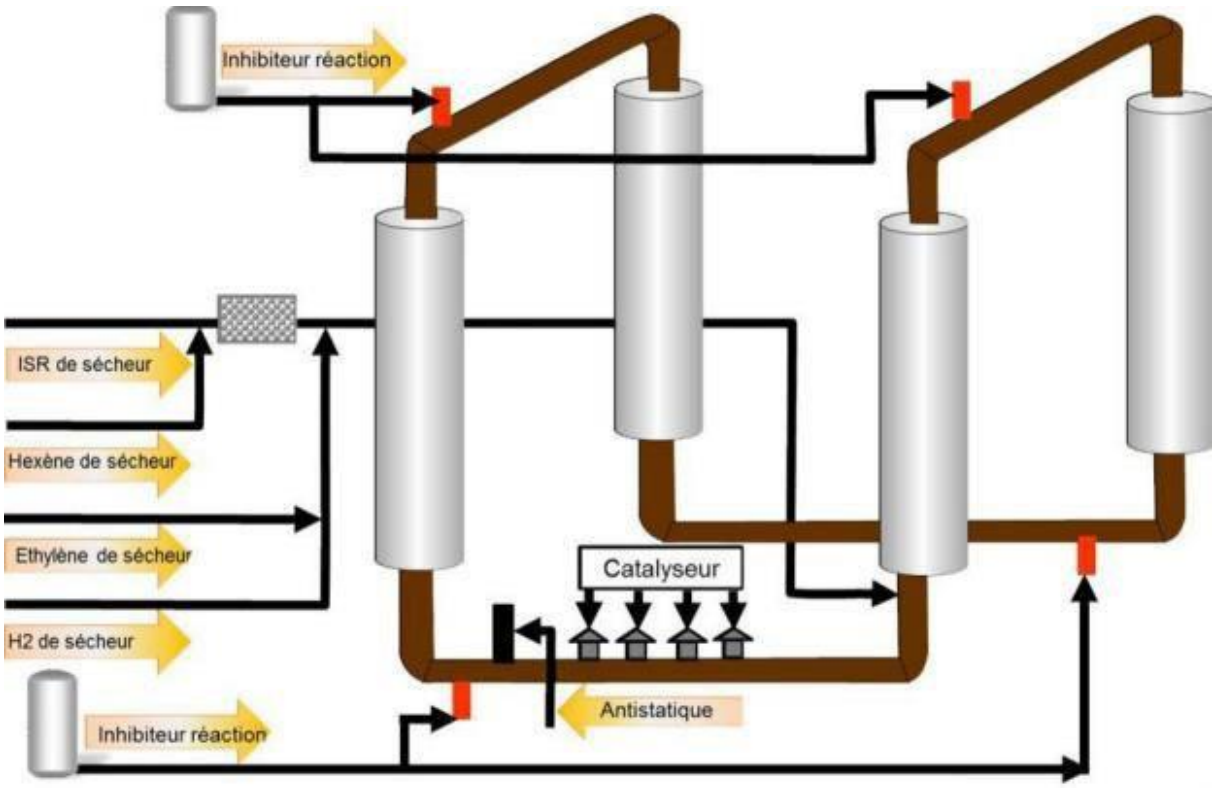
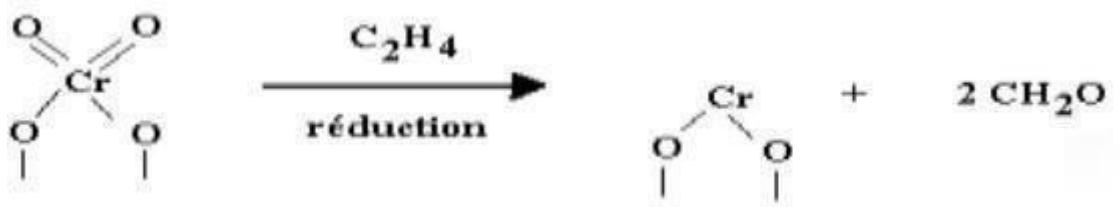


Figure 15 Schéma montrant les alimentations du réacteur.

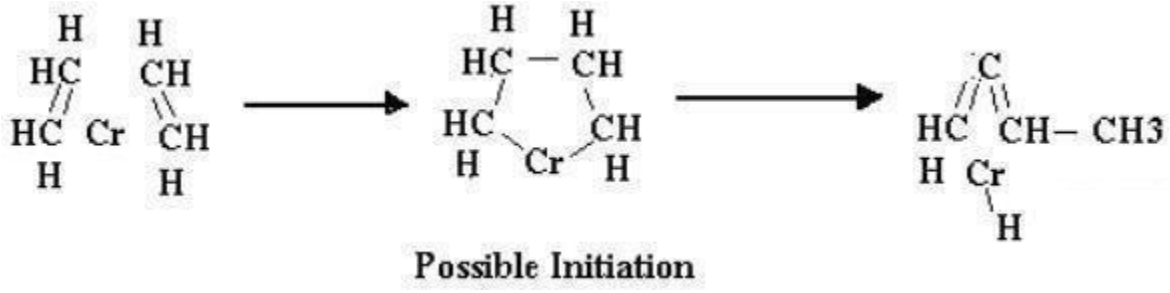
- ## Mécanisme réactionnel :

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

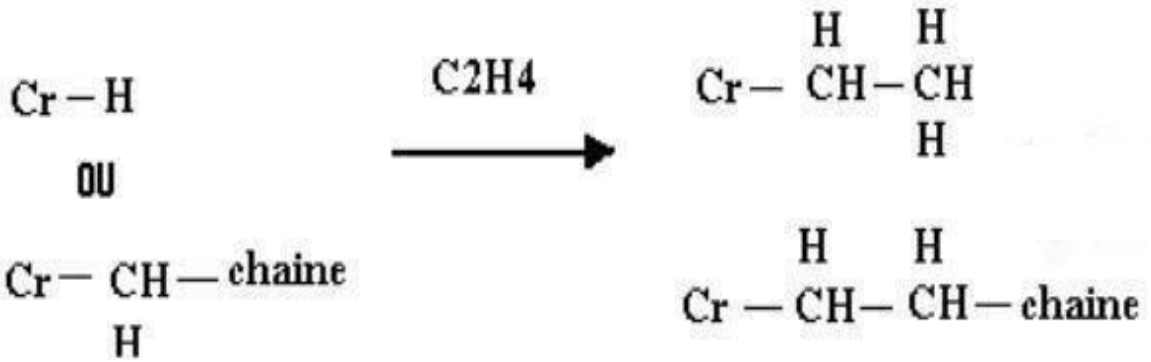
- Le catalyseur passe d'abord par son état de réduction selon la réaction :



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



Possible Initiation



- **Propagation**

- **Terminaison**

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

Le temps minimum de résidence pour les réacteurs industriels n'est pas clairement défini. Pour maintenir une productivité du catalyseur d'environ 3 000 kg de polymère par 1 kg de catalyseur de chrome, le temps minimum de résidence dans le réacteur serait de l'ordre de 1 heure.

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

6.3. Pattes de décantation de la poudre :

Le fond du réacteur comporte 6 pattes de décantation, chacune possédant 2 vannes en série, une vanne de blocage en tête et une vanne de décharge au fond, qui s'ouvrent et se referment alternativement pour récupérer la poudre**. [7]**

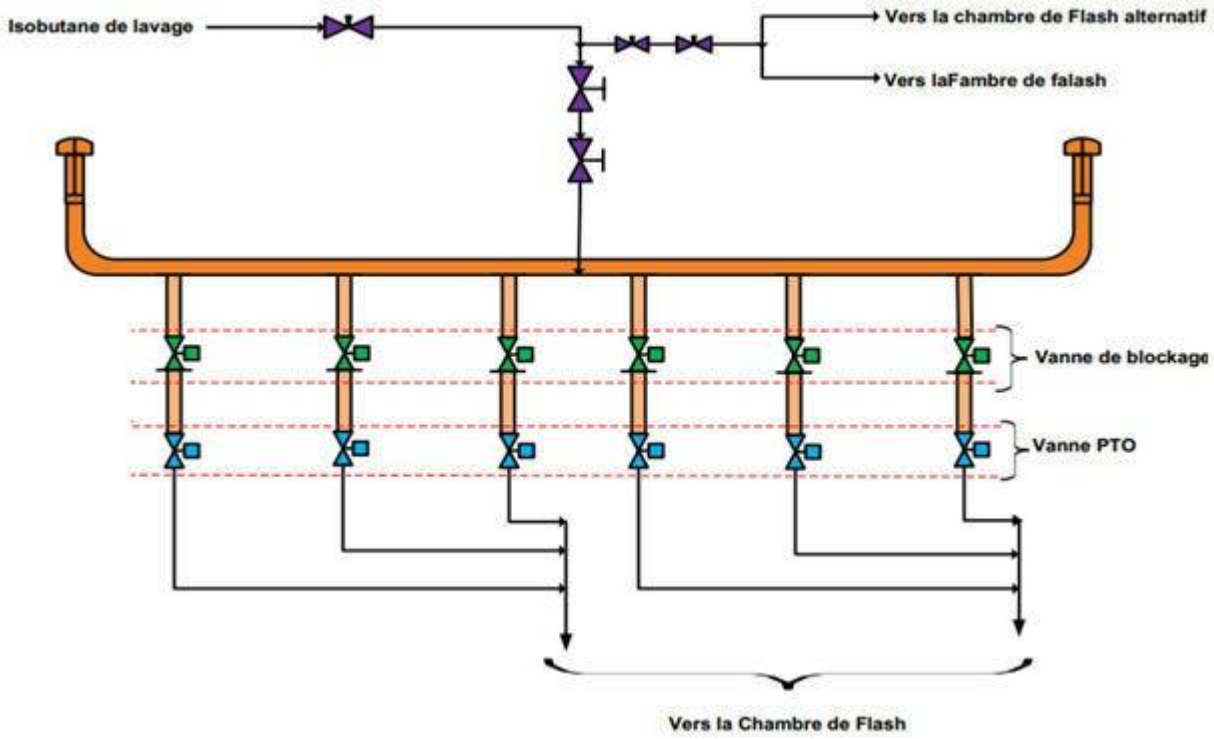


Figure 16 Schéma montrant les pattes de décantation.

La poudre déchargée du réacteur est conduite par les lignes de flash chauffées avec de l'eau vers la chambre de flash où elle se sépare de l'isobutane par détente et vaporisation de l'isobutane. L'isobutane est récupéré en tête de la chambre de flash et le polymère est mené par le fond vers la colonne de purge.

Le mélange réduit sa pression de 42.2 kg/cm^{2}g, pression normale d'opération dans le réacteur, à 0.37 kg/cm^{2}g, (la pression normale d'opération dans la chambre de flash).

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

6.4. Chemin du gaz de recyclage :

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

Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la chambre de flash à la colonne de purge.

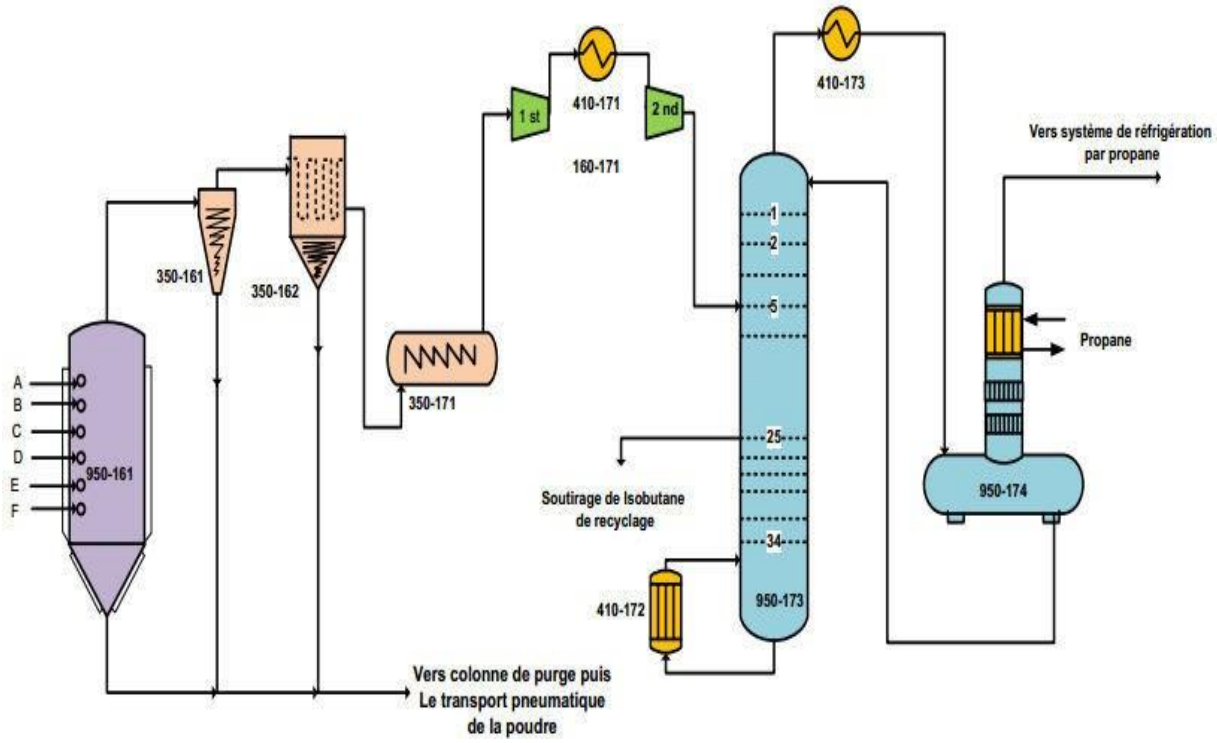


Figure 17 Système de purification de gaz de recyclage.

Les hydrocarbures présents dans les pores du polymère sont éliminés dans la colonne de purge. A la base de celle-ci, on injecte de l'azote pour séparer les traces d'hydrocarbures.
Le polymère sec se décharge par le fond de cette colonne vers les silos de poudre au moyen du transport pneumatique. La vapeur du gaz de purge, qui sort par la tête de la colonne, est envoyée au système de récupération de gaz de purge, à travers le filtre à manches de la colonne, pour séparer l'isobutane et l'azote présents dans le courant. **[7]**

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

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

Les non condensables sont alimentés à la colonne d'évent d'éthylène pour la séparation de l'isobutane.

Le courant du fond est envoyé à la colonne de déshexanisation. On récupère 100 % de l'isobutane et 95 % de l'hexène envoyé. La vapeur de tête de cette colonne est envoyée à l'accumulateur de la déshexaniseuse après vers le stockage IBR, à travers le condenseur de la déshexaniseuse. Le liquide du fond, le courant d'hexène et d'hexane sont envoyés à la torche.

6.5. Chemin de la poudre (Transport pneumatique et de finition) :

Dans la chambre de flash, la chaleur nécessaire pour garantir la vaporisation complète des hydrocarbures, qui accompagnent le polymère, est apportée. Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la chambre de flash à la colonne de purge. **[7]**

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

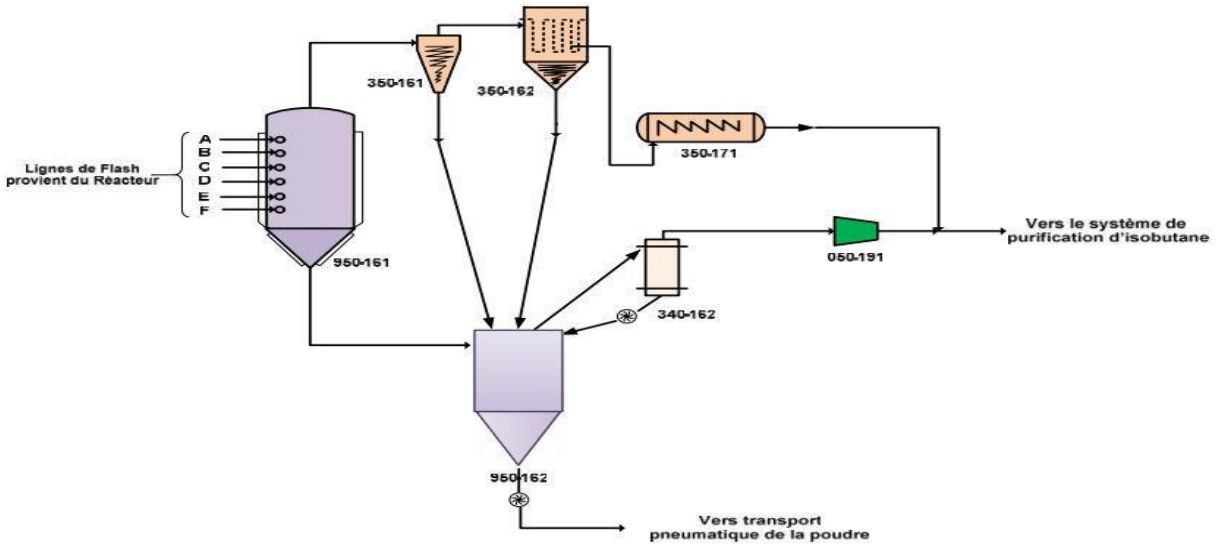


Figure 18 Système de récupération du polymère.

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

Figure 19 les silos de stockage de la poudre, granulé et granulé en vrac.

Avant d'introduire de la poudre dans l'extrudeuse, elle passe par un système de dosagepour ajouter des additifs (antioxydant, des brillants, …), le premier doseur est le doseur concentré, où il se mélange une faible quantité de la poudre vierge avec une grande quantité d'additifs, le

deuxième doseur est le doseur de dilution, où on ajoute la poudre dosée à des grandes quantités de la poudre vierge. Puis le tout est envoyé vers l'extrudeuse.

La poudre est extrudée sous forme de granulés dans l'extrudeuse. Le granulé de sortie de l'extrudeuse, après séchage, se décharge dans les silos mélangeurs, puis dans les silos de produit finis ou bien le silo hors spécification, moyennant le transport pneumatique avec de l'air. Le granulé est envoyé des silos mélangeurs ou du silo de produit hors spécifications vers les silos de stockage de granulés pour être commercialisé en vrac ou vers les silos d'alimentation des lignes d'ensachage, moyennant le transport pneumatique avec de l'air**. [7]**

Figure 20 Principaux compartiments de l'extrudeuse et Stockage du produit fini.

Chapitre VI : Techniques de récupération d'éthylène

Introduction

Diverses méthodes peuvent être employées pour la séparation des mélanges gazeux, certaines sans transition de phase, opérant soit à température ambiante, soit à basse température. Toutefois, les techniques les plus couramment utilisées dans le secteur industriel nécessitent la liquéfaction à basse température, telles que la distillation cryogénique et la condensation fractionnée. Il arrive souvent que certains produits issus de la séparation soient requis sous forme liquide, ce qui justifie l'intégration de la séparation et de la liquéfaction au sein d'une même installation.

D'autres approches, exploitant des propriétés physiques ou physico-chimiques spécifiques des constituants des mélanges gazeux, sont également appliquées pour leur séparation. Parmi celles-ci figurent la perméation (ou séparation par membrane), l'adsorption et l'absorption.

Dans le cadre de notre étude, nous avons sélectionné deux méthodes de séparation :

- La distillation cryogénique
- La perméation (ou séparation par membrane)

La première méthode a été mise en œuvre au sein du Complexe pétrochimique CP1K pour la purification de l'Off-gas. Quant à la séparation par membrane, elle gagne progressivement en popularité dans l'industrie pétrochimique ces dernières années.

Dans la suite de ce document, après un bref rappel sur la distillation cryogénique, nous examinerons le parcours de l'off-gaz au sein de CP1K et explorerons également l'emploi des membranes dans l'industrie de production des polyoléfines.

1. La distillation cryogénique

La distillation cryogénique est une technique de séparation basée sur l'utilisation de basses températures, typiquement autour de -196°C, qui facilite la production massive d'oxygène, d'azote et d'argon à partir de l'air. Les Unités de Séparation d'Air (ASU) emploient ce procédé pour affiner l'air et permettre également la synthèse de gaz nobles rares tels que le

néon, le krypton et le xénon. Ces installations utilisent des turbines de détente cryogénique et des pompes spécialement conçues pour des applications en service continu**. [8]**

La distillation cryogénique se caractérise par le refroidissement des gaz pour les liquéfier, suivi par la séparation des composants liquéfiés en fonction de leurs points d'ébullition. Ce procédé est approprié pour les liquides présentant une différence minimale de points d'ébullition de 25°C. **[9]** Il s'agit d'une méthode de séparation thermodynamique reposant sur l'équilibre entre phases liquide et vapeur, sans nécessiter généralement l'usage d'un agent de transfert. Toutefois, pour les mélanges difficiles à séparer, un agent, souvent désigné sous le terme de tiers-corps, peut être introduit. Sa simplicité et son efficacité rendent la distillation cryogénique particulièrement attrayante pour les industries chimiques et de raffinage, offrant une solution fiable et économique en termes d'investissement. **[10]**

Il est à noter que, dans le domaine scientifique, la frontière entre la température ambiante et la température cryogénique est généralement fixée à -150°C (soit 123 Kelvin). Néanmoins, certains instituts définissent le début des températures cryogéniques à -180°C, correspondant au point de liquéfaction de la majorité des gaz parfaits. Pour les besoins de cette étude, nous considérons que les températures cryogéniques commencent à -180°C. **[11]**

2. Exemple sur la distillation cryogénique

- ### Dééthylèniseur (DA302)

Le but de cette colonne est de réaliser la séparation entre l'éthane et l'éthylène, cette colonne estcomposée de 120 plateaux, et qui fonctionne dans les conditions de pression de 21,67 Kg/cm^2, et une température de tète de -27°C, et celle du fond est -1°C. La colonne est rebouillie au propane réfrigérant et le reflux condensé par l'éthylène réfrigérant.

Le distillat est l'éthylène avec une faible teneur d'acétylène est refroidi jusqu'à -29°C, grâce à un ballon de reflux, une partie est utilisé comme reflux et l'autre est envoyé au convertisseur secondaire d'acétylène (DC301). Le résidu est l'éthane et des produits lourds sont pompés versle dééthaniseur (DA303).

[12]

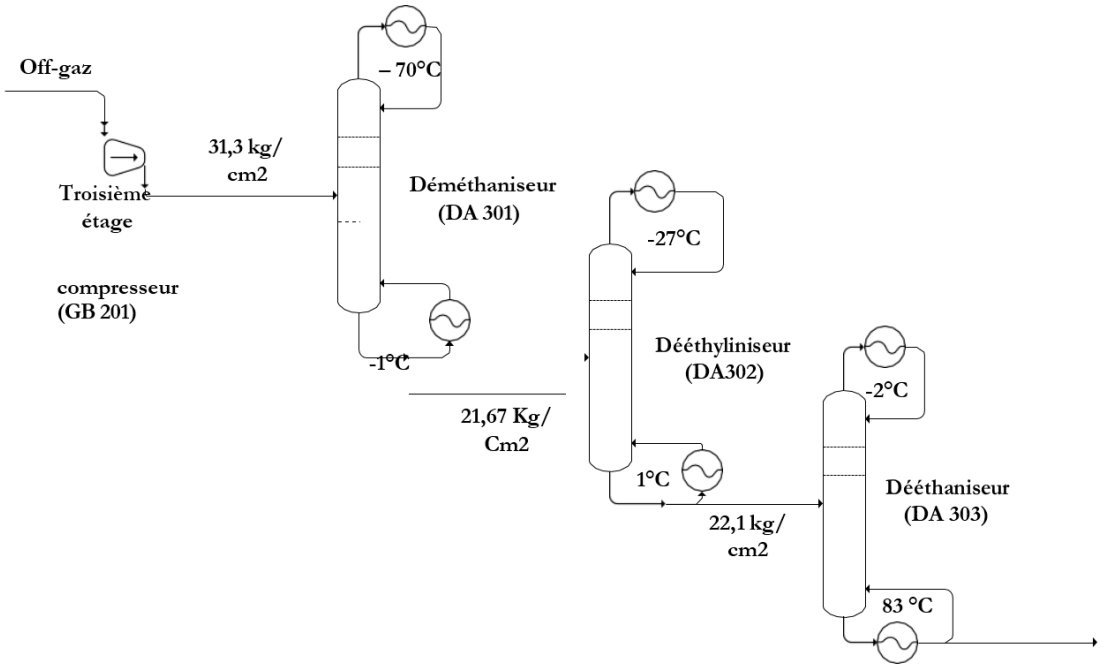


Figure 21 Système de purification dans le CP1K.

3. La pérméation gazeuse

3.1. Généralités sur les procédés de séparation membranaires

Les techniques de séparation par membrane sont employées pour fractionner et principalement concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, ou pour isoler des particules ou des micro-organismes en suspension dans un fluide. L'objectif peut varier, allant de la concentration d'une solution à l'isolement ou à la séparation de divers constituants. Pour ce faire, des membranes sélectives sont utilisées, fonctionnant comme des barrières fines qui, sous l'influence d'une force, permettent ou empêchent le passage de certaines substances entre deux milieux qu'elles séparent. Cette force peut être un gradient de pression, un gradient de potentiel électrique ou un gradient de potentiel chimique, souvent perçu comme un gradient de concentration.

Les procédés de séparation membranaire trouvent des applications dans de nombreux secteurs industriels, tels que l'industrie laitière, la fabrication de jus, de bière, de vin et leurs

dérivés, le traitement des eaux, le traitement des gaz, ou encore le secteur pharmaceutique. La sélection des procédés dépend de plusieurs caractéristiques des substances à séparer et des membranes elles-mêmes, telles que la dimension, la forme, la nature chimique, l'état physique, la charge électrique, ainsi que des conditions hydrodynamiques d'opération.

Le transfert sélectif des espèces à travers ces membranes repose sur leur aptitude à diffuser à travers le matériau membranaire, leur taille relative aux pores de la membrane (effet de tamis ou effet stérique), l'exclusion ionique, ou une combinaison de ces différents mécanismes. **[13]**

3.2. Définition de la Perméation Gazeuse

La perméation gazeuse, à l'instar de la diffusion gazeuse, est une méthode de séparation des gaz par membrane. Contrairement aux technologies conventionnelles de séparation telles que la distillation, l'absorption, et la plupart des procédés d'adsorption, la perméation gazeuse repose sur un mécanisme cinétique. Ce procédé exploite les différences de vitesses de perméation des constituants d'un mélange gazeux à travers une membrane. Les performances de cette technologie sont influencées par plusieurs facteurs :

- Permélectivités : Ces dernières sont déterminées par les propriétés spécifiques des gaz en présence ainsi que par la nature du matériau membranaire utilisé.

- Forces motrices disponibles: Elles sont généralement représentées par les différences de pressions partielles entre les deux côtés de la membrane.

- Configuration des flux : L'efficacité de la séparation est également affectée par l'organisation des flux de gaz à l'intérieur des modules membranaires.

Ces éléments ensemble dictent l'efficacité avec laquelle les gaz sont séparés dans un environnement industriel ou de recherche, rendant la perméation gazeuse une technique précieuse pour des applications nécessitant une séparation gazeuse fine et spécifique. **[13].**

3.3. Principe et Terminologie de la Séparation Membranaire

La séparation d'un mélange gazeux par un procédé membranaire s'effectue grâce à la perméation sélective des différents constituants du mélange au travers d'une membrane

spécifique. Au cours de ce processus, un flux d'alimentation, qui est généralement sous haute pression, est introduit en contact avec la membrane. Cette dernière permet aux composants les plus perméables de traverser vers le côté opposé, maintenu à une pression plus basse. Le gaz qui a traversé la membrane, désigné sous le terme de perméat, est alors enrichi en constituants qui migrent rapidement à travers la membrane, tandis que le flux restant, connu sous le nom de retentât ou résidu, est concentré en constituants moins perméables. Ce mécanisme illustre une méthode efficace et sélective pour fractionner les composants d'un mélange gazeux, exploitant les différences intrinsèques de perméabilité des gaz vis-à-vis de la membrane utilisée. **[14]**

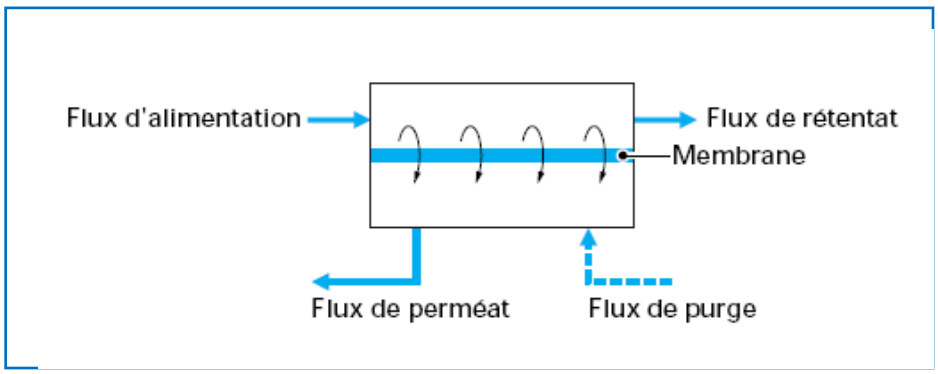


Figure 22 Principe de séparation par une membrane et terminologie

3.4. Classification des Différents Types de Membranes pour la Séparation des Gaz [14]

Les membranes employées pour la séparation des gaz sont extrêmement diversifiées et peuvent être catégorisées selon les mécanismes de transport qu'elles utilisent.

- **Membranes poreuses basées sur la diffusion de Knudsen** : Les pores de ces membranes ont une taille comparable aux libres parcours moyens des molécules de gaz, facilitant ainsi un mode de transport où les collisions des gaz se produisent principalement avec les parois des pores plutôt qu'entre les molécules de gaz elles-mêmes.
- **Membranes microporeuses basées sur des effets de tamisage moléculaire avec un mécanisme d'adsorption-diffusion** : Ces membranes, souvent composées de matériaux inorganiques tels que les zéolites ou les tamis moléculaires carbonés, utilisent à la fois

l'adsorption des molécules sur les parois poreuses et leur diffusion à travers les pores pour réaliser la séparation. Bien que prometteuses, ces technologies sont encore en phase de développement approfondi.

- **Membranes denses de type polymère basées sur un mécanisme de solution-diffusion** : Ces membranes sont largement répandues dans les applications industrielles pour la séparation des gaz. Elles fonctionnent sur le principe de la dissolution des molécules de gaz dans la matrice polymère suivie de leur diffusion à travers cette dernière.

- **Membranes denses basées sur la diffusion des atomes (d'hydrogène) dans un solide** : Typiquement, ces membranes sont métalliques, avec des exemples incluant le palladium (Pd) et l'argent (Ag), et opèrent à des températures élevées, souvent supérieures à 300 °C. Elles sont principalement utilisées pour la production d'hydrogène à petite échelle, bénéficiant d'une sélectivité idéalement infinie.

- **Membranes denses basées sur des conductions mixtes ionique (O2-) ou protonique (H+) et électronique** : Ces membranes, généralement céramiques, fonctionnent à des températures très élevées (supérieures à 700-800 °C) et offrent également une sélectivité idéalement infinie. Elles sont envisagées pour des applications telles que la production d'oxygène ou de gaz de synthèse (H2/CO).

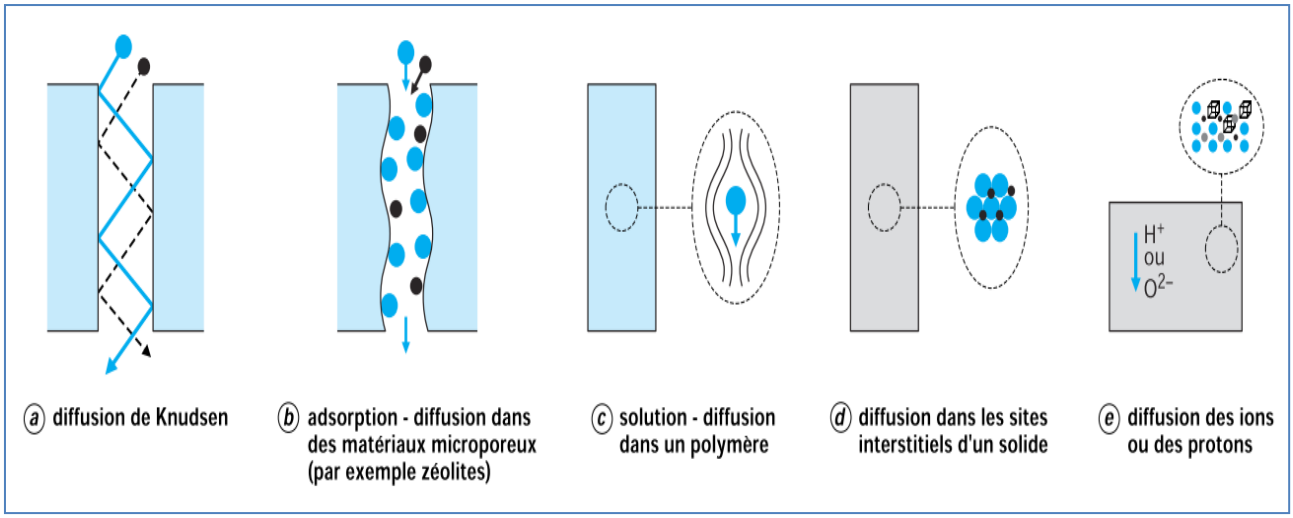


Figure 23 Mécanismes de transport impliqués dans les différents types de membranes pour la séparation des gaz.

3.5. Sélection des Matériaux Polymères pour la Séparation des Gaz

L'étude approfondie des matériaux polymères pour la séparation des gaz a permis de distinguer principalement deux catégories :

3.5.1. Polymères à l'état vitreux (plastomères)

Ces polymères, dont la température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante, se caractérisent par une structure plus rigide. La perméation des gaz à travers ces matériaux est régulée par le diamètre cinétique des molécules, permettant un classement distinct des vitesses de passage des différents gaz, allant de l'eau (H_2O) et l'hydrogène (H_2), jusqu'au méthane (CH_4). Ces polymères affichent une sélectivité élevée, facilitant une séparation efficace pour des molécules de dimensions cinétiques similaires, comme entre l'oxygène (O_2) et l'azote (N_2). Ils sont particulièrement adaptés pour la séparation de gaz de faible masse molaire et non pour des vapeurs de grandes molécules.

3.5.2. Élastomères

À l'inverse, pour les élastomères, dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante, la perméabilité est principalement influencée par la forte solubilité des molécules organiques dans leur structure. Cela permet d'atteindre des sélectivités considérables, souvent entre 20 et 50, voire supérieures, comparativement aux gaz atmosphériques.

Un des aspects cruciaux de la perméation gazeuse dans les polymères réside dans le compromis inhérent entre la perméabilité et la sélectivité : une haute sélectivité est souvent accompagnée d'une faible perméabilité. On observe que les polymères vitreux tendent à se positionner dans une gamme de haute sélectivité alors que les élastomères affichent des valeurs inférieures, indiquant une moindre sélectivité. **[13]**

3.6. Critères de Choix des Matériaux

La sélection d'un matériau pour une application de séparation spécifique doit considérer les aspects technico-économiques suivants :

- **Sélectivité** : Le matériau doit offrir une sélectivité adéquate pour la séparation envisagée afin de produire un gaz de la pureté requise, idéalement en une seule étape.

- **Productivité** : Elle doit être suffisante pour justifier des surfaces de membrane économiquement viables. Cela nécessite une perméabilité intrinsèque élevée et une épaisseur minimale de la couche active, des critères qui ne dépendent pas uniquement de la composition chimique du polymère, mais aussi de sa capacité à être transformé en films ou fibres minces.

- **Stabilité** : Le matériau choisi doit présenter une stabilité chimique et mécanique suffisante pour garantir la durabilité des modules dans les conditions opérationnelles**.[14]**

3.7. Application des Technologies de Séparation Membranaire dans l'Industrie Pétrochimique [15]

L'emploi de technologies de séparation par membrane dans le secteur de la pétrochimie est particulièrement prometteur pour la production de polyoléfines, telles que le polyéthylène et le polypropylène. Ce processus trouve son utilité dans plusieurs étapes critiques de la production où les monomères peuvent être perdus. Ces étapes incluent :

- **La purification des matières premières**
- **La réaction chimique au sein du réacteur**
- **La purification des polymères**

Durant ces étapes, l'azote et d'autres composés légers sont fréquemment rencontrés. Notamment, l'azote peut constituer jusqu'à 56% moléculaire des gaz présents, posant des défis substantiels pour sa séparation, particulièrement dans la production de Polyéthylène Haute Densité (PEHD). La séparation efficace de l'azote et d'autres composés légers est donc essentielle pour maintenir l'efficacité du processus et la qualité du produit.

L'implémentation de membranes de séparation offre une méthode efficace pour traiter ces défis, permettant une séparation ciblée et efficace des composants indésirables tout en conservant les précieux monomères pour réutilisation dans le cycle de production, améliorant ainsi l'efficacité globale et la durabilité des processus pétrochimiques.

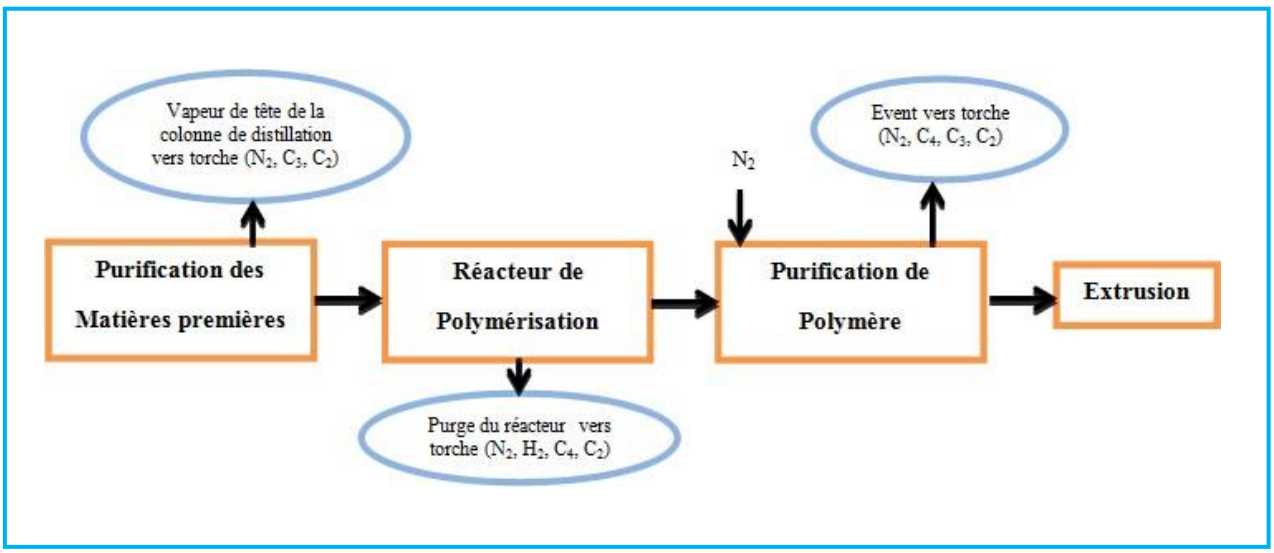


Figure 24 La séparation membranaire dans la pétrochimie.

Les solutions membranaires que nous examinerons sont développées par la société MTR (Membrane Technology & Research). Ces membranes, de type film composite, démontrent une perméabilité significativement plus élevée aux hydrocarbures tels que l'éthylène, le 1-butène, l'isobutane, l'hexène, etc., comparativement à l'azote, avec des facteurs de différence allant de 10 à 100 fois. La figure IV.8 illustre schématiquement les trois couches constitutives de cette membrane.

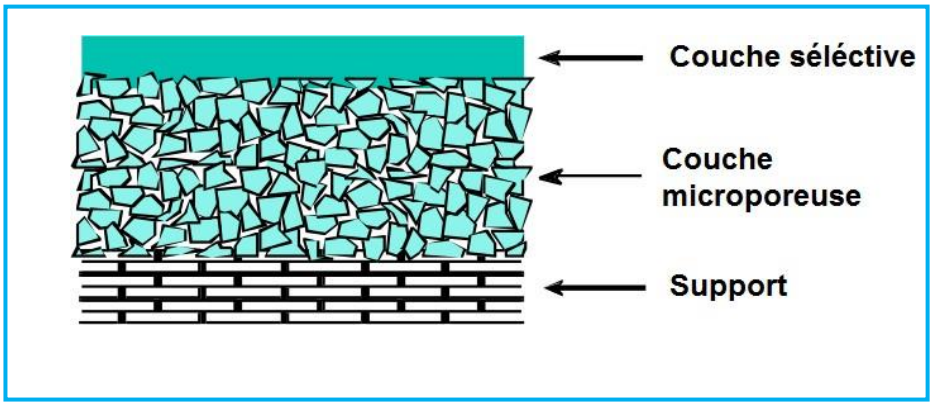


Figure 25 Membrane utilisée pour la séparation.

- **Purification des matières premières**

Dans les installations de production de polymères, où l'unité d'oléfine est intégrée sur site, la purification de l'éthylène se déroule dans une colonne de séparation éthylène-éthane, faisant partie intégrante du train de procédés d'oléfine. Cependant, de nombreuses usines de production de polyéthylène fonctionnent de manière autonome et acquièrent leurs matières premières auprès de raffineries ou d'autres sources via des pipelines. Pour ces installations, la purification des matières premières s'effectue au niveau d'un séparateur de C2.

En présence d'azote et d'autres composants légers tels que l'hydrogène et le méthane dans le flux d'alimentation, ceux-ci s'accumulent dans la tête de la colonne et nécessitent une évacuation. Ce flux contient également une quantité considérable d'éthylène qu'il convient de récupérer. L'objectif principal est donc de séparer les composants légers et de recycler le flux enrichi en éthylène. Ce flux évacué est dirigé vers une membrane spécialisée.

La membrane sépare l'alimentation en deux flux distincts : l'un enrichi en éthylène et l'autre appauvri en éthylène. Le flux enrichi en éthylène, appelé perméat, est acheminé vers un compresseur pour être recyclé vers la colonne de séparation, tandis que le reste est dirigé vers une torche. Les performances de ce processus sont synthétisées dans le tableau

Tableau 5 Performance du système utilisé pour la purification des matières premières

Constituant de l'alimentation	Composition (% mol)
Hydrogène	18
Azote	22
Méthane	30
Ethylène	30
Taux de récupération d'Ethylène (%)	88

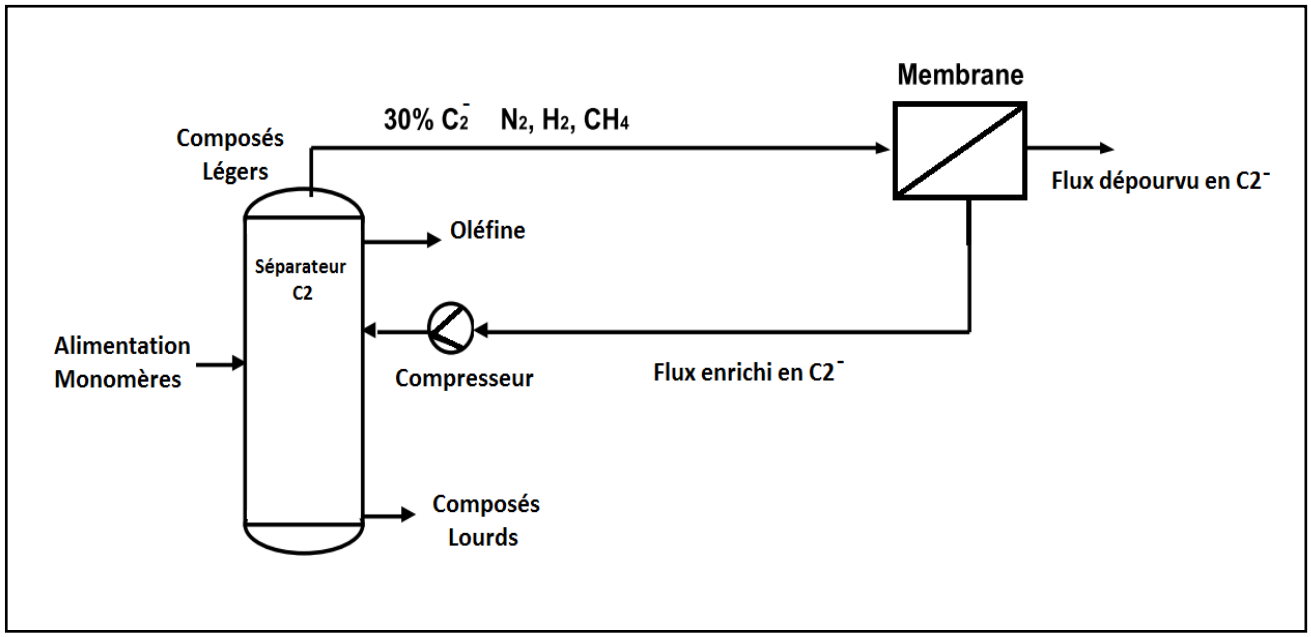


Figure 26 Solution membranaire pour la purification des matières premières.

- **Réaction chimique :**

Dans les processus de fabrication de HDPE ou LLDPE, de l'azote est introduit dans le réacteur afin de réguler la pression partielle de l'éthylène. Par la suite, l'azote est évacué du système en emportant avec lui une quantité déterminée d'éthylène et d'autres co-monomères. Ce flux est ensuite dirigé vers une torche pour son élimination.

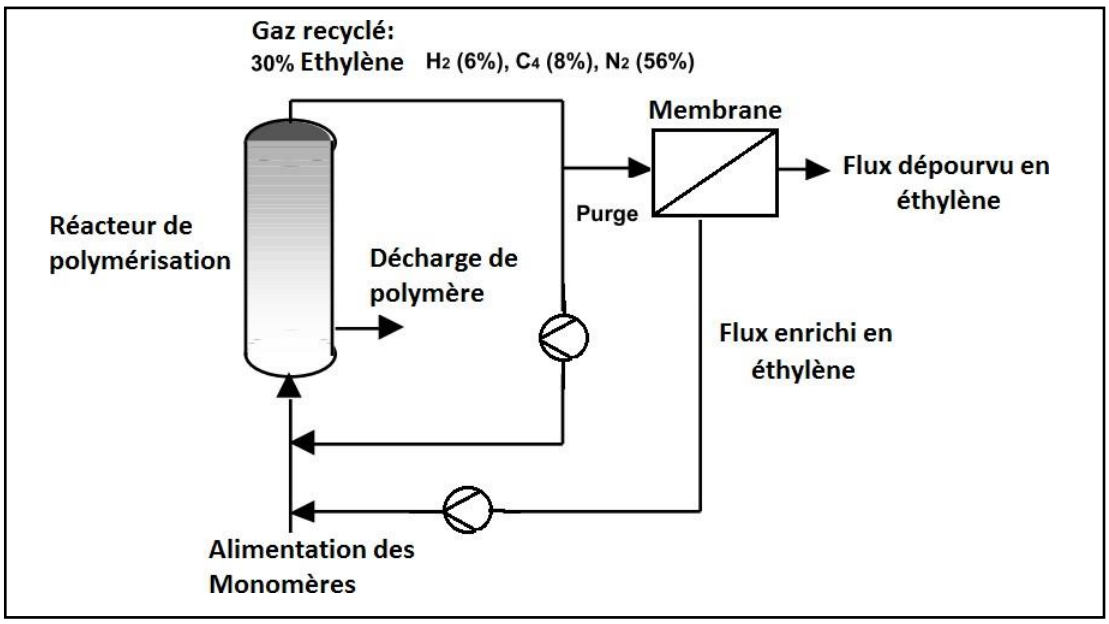


Figure 27 Schéma simplifié de la solution membranaire

Tableau 6 Performance du système utilisé pour la réaction chimique

Constituants	Composition (%mol)
Hydrogène	0.63
Azote	21.5
Ethane	0.87
Ethylène	41
1-Butène	36
Taux de récupération d'Hydrocarbure	(%)
Ethylène	88
1-Butène	98

Purification des polymères

Avant l'extrusion du polymère, il est impératif de récupérer le monomère, les co-monomères non réagis et le solvant (tel que l'isobutane dans le cas du PEHD). Cette séparation des hydrocarbures du polymère est réalisée en utilisant de l'azote chaud dans une colonne de purge. Dans la majorité des unités, le gaz d'évent (composé de N2 et d'hydrocarbures) est dirigé vers la torche. La solution proposée pour cette section intègre une combinaison de compression-condensation et de séparation par membrane, comme illustré à la figure.

La membrane permet de scinder le gaz d'évent en deux flux : un perméat riche en vapeurs d'hydrocarbures et un résidu exempt d'hydrocarbures. Le flux de perméat est recyclé à l'entrée du compresseur, tandis que le résidu, contenant l'azote purifié, est réinjecté dans la colonne de purge. La récupération des hydrocarbures s'effectue au niveau du condenseur.

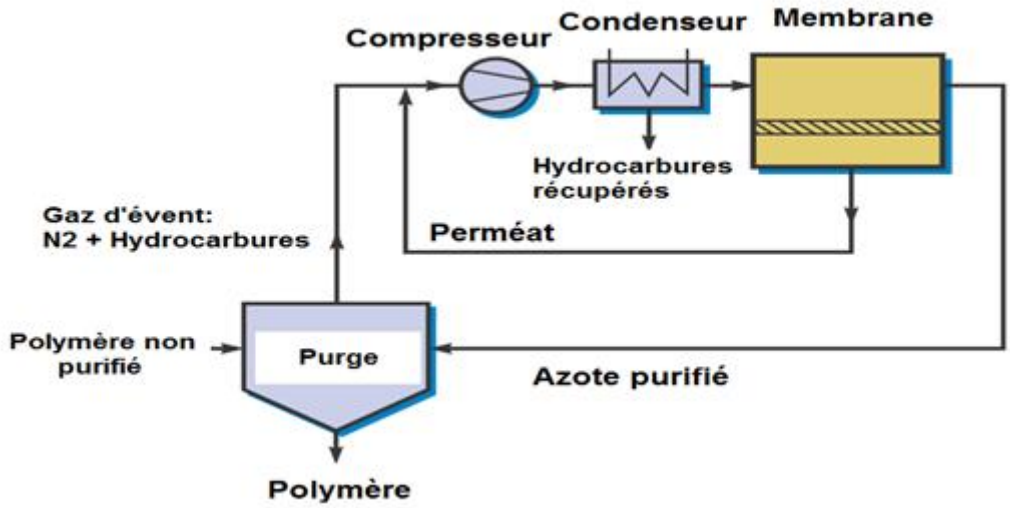


Figure 28 Solution membranaire pour la purification de polymères.

4. Description du simulateur

4.1. Description du Hysys

Le logiciel HYSYS, développé par la société canadienne HYPROTECH, est un outil de simulation largement utilisé dans le domaine du génie chimique. Il offre la possibilité de traiter une gamme étendue de problèmes, depuis les simples séparations bi- ou triphasiques jusqu'aux processus complexes de distillation et de transformation chimique.

HYSYS est principalement utilisé pour deux objectifs essentiels. Tout d'abord, il est employé dans le dimensionnement des installations afin de garantir l'identification des conceptions optimales. Ensuite, il sert à modéliser les unités existantes pour s'assurer que les équipements sont conformes aux spécifications et pour évaluer et améliorer les processus en place.

Les ingénieurs en conception utilisent HYSYS pour effectuer rapidement des calculs à l'aide de modèles efficaces et de techniques optimales. Cette simulation réduit les coûts d'ingénierie en permettant :

- Des calculs rapides pour évaluer différents designs et assurer que les équipements du procédé sont correctement spécifiés pour atteindre les caractéristiques du produit souhaité aux rendements de production attendus.

- La création de modèles pouvant être utilisés tout au long du fonctionnement de l'unité, de la conception initiale aux détails opérationnels, permettant ainsi une estimation, une formation et une optimisation continues.

Pour définir les composants, HYSYS requiert de remplir un tableau de valeurs à utiliser lors des calculs. De plus, pour caractériser les mélanges d'hydrocarbures complexes, il est possible d'utiliser les résultats d'analyses normalisées telles que TBP, ASTM, Kuop, etc.

Par la suite, HYSYS utilise ces données pour générer un nombre fini (déterminé par l'utilisateur) de pseudo-corps, identifiés par leurs points d'ébullition normaux, pour représenter ces mélanges. En option, le simulateur peut également lire d'autres bases de données telles que la DDB, DIPPR, API, GPA, etc., ce qui lui permet d'utiliser les propriétés physiques déjà stockées dans la banque de données de HYSYS. **[16]**

4.2. Le choix de modèle thermodynamique [16]

Le choix du modèle thermodynamique revêt une importance cruciale dans les logiciels de simulation, car il permet de prédire l'équilibre liquide-vapeur, l'enthalpie, l'entropie et les propriétés de transport. Le succès de la simulation dépend donc de la sélection appropriée du modèle thermodynamique, adapté à une classe spécifique de fluides et à un domaine de conditions de pression et de température recommandées, en se basant sur des hypothèses pratiques.

On peut distinguer plusieurs types de modèles thermodynamiques :

- Les modèles d'activité, tels que le modèle de Margules et le modèle UNIQUAC, sont utilisés principalement pour les systèmes hautement polarisés.

- Les modèles hétérogènes sont recommandés pour les systèmes présentant une forte polarité ou des comportements déviants par rapport à l'idéalité, comme les azéotropes. Ces modèles utilisent des équations d'état pour représenter les phases gazeuses et des corrélations pour calculer les coefficients de fugacité des phases liquides.

- Les modèles basés sur les équations d'état sont privilégiés pour les systèmes d'hydrocarbures et les systèmes présentant une faible non-idéalité. Ils permettent de calculer des propriétés thermodynamiques telles que la constante d'équilibre, l'entropie, l'enthalpie et la densité, en utilisant des coefficients d'interaction binaires.

Parmi les équations d'état couramment utilisées, on retrouve l'équation de Soave et l'équation de Peng-Robinson. Ces équations se distinguent par l'expression du terme d'attraction et sont largement utilisées dans les modèles de simulation pour la production et le traitement de gaz. L'équation de Peng-Robinson est particulièrement recommandée pour les systèmes d'hydrocarbures en raison de sa capacité à résoudre correctement les problèmes d'équilibre et à prédire des densités liquides plus proches des valeurs réelles.

Tableau 7 Domaines d'applications de l'équation de PENG ROBINSON.

Equation	**Température °C**	**Pression KPa**
PR	>- 271	100000(10E3bar)

Les équations les plus utilisés

On peut également citer :

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

Chapitre V : Résultat et discussions

A. Récupération par la distillation cryogénique

1. Simulation de la colonne d'évent d'éthylène 950-175

La Colonne d'évent d'éthylène 950-175 (PB-B-1034) reçoit les vapeurs, principalement de l'éthylène, provenant de l'Accumulateur de la Colonne de recyclage 950-174. Cette colonne, dédiée à la séparation de l'éthylène, est fabriquée en tube de 24" sch. STD, avec une hauteur entre brides de 7.630 mm. Composée d'acier au carbone, elle est équipée de deux lits, chacun mesurant 3.000 mm de hauteur et remplis d'anneaux Pall en acier inoxydable de 25 mm, destinés à la séparation de l'éthylène et de l'isobutane. À son sommet, la colonne est dotée du Condenseur de la colonne d'évent d'éthylène 410-174 (PB-B-1034), qui sépare l'isobutane des composants non condensables (principalement l'éthylène). L'isobutane liquide résultant est renvoyé comme reflux vers la colonne et alimente le réservoir de l'Accumulateur 950-174. **[7]**

- Les paramètres de design d'entrée dans l'accumulateur 950-174 sont :

Débit 19 597.33 kg/h / Température 38 ºC / Pression 13.85 kg/cm2

Tableau 8 Composition de la charge entrante dans l'accumulateur 950-174.

Constituant	Fraction molaire
Hydrogène	0.0029
Azote	0.0111
Méthane	0.0004
Ethylène	0.2059
Ethane	0.0057
propane	0.0075
Isobutane	0.7552
n-butane	0.0112

- Les paramètres de design d'entrée dans la colonne d'évent d'éthylène 950-175 sont :

Débit 1057 kg/h

Pression 13.6 bar

Température -28.89 ºC.

Tableau 9 Composition de la charge entrante dans la colonne d'évent d'éthylène cas design.

Constituant	Fraction molaire design
Hydrogène	0.0268
Azote	0.0958
Méthane	0.0028
Ethylène	0.8303
Ethane	0.0176
Propane	0.0039
Isobutane	0.0226
n-butane	0.0002

Schéma de simulation :

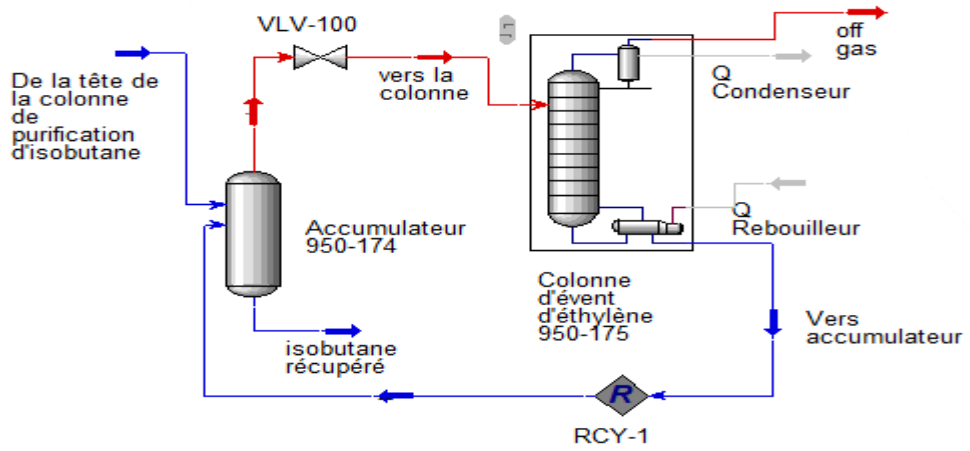


Figure 29 Schéma de simulation de la colonne d'évent d'éthylène 950-175

1.1. Validation du modèle thermodynamique :

La validation du modèle thermodynamique passe par la comparaison de valeurs simulées à l'aide du logiciel HYSYS avec les données design retirées directement de PFD (Pipe Flow Diagram) de l'unité CP2K (annexe 1) représenté dans le tableau 9

Les résultats sont représentés dans les tableaux 10 et 11 ci-dessous

Tableau 10 Compositions de tête de la colonne d'évent d'éthylène cas simulé

Constituant	Fraction molaire HYSYS
Hydrogène	0.0280
Azote	0.0999
Méthane	0.0029
Éthylène	0.8243
Ethane	0.0175
Propane	0.0064
Isobutane	0.0210
n-butane	0.0001

Tableau 11 comparaison des paramètres de sortie de tête de la colonne 950-175 .

	Design	HYSYS	Erreur relative %
Température (°C)	-28.89	-29	-0.38
Pression (kg/cm^2)	13.6	13.6	0.00
Débit (kg/h)	1057	994.9	5.87
Fraction molaire en éthylène	0.8303	0.8243	0.72

1.2. Interprétation

Les différences observées pour l'ensemble des paramètres et fractions restent en dessous de 6%, indiquant ainsi que les résultats de la simulation sont étroitement conformes aux spécifications de conception. Cette concordance confirme l'exactitude de la simulation et démontre que le modèle thermodynamique de Peng-Robinson est capable de prédire de manière fiable le comportement de la colonne d'évent d'éthylène 950-175. **[7]**

2. Simulation de la section de récupération d'éthylène non réagi

Les étapes de simulations

2.1. Création d'un Short-Cut column pour déterminer

- Le nombre des plateaux de la colonne cryogénique
- Numéro du plateau d'alimentation,
- La température au niveau du condenseur et du rebouilleur

Les paramètres utilisés pour l'alimentation de la colonne « Short Cut » sont :

Débit de l'off-gas 1 057 kg/h

Pression 13.6 kg/cm^2

Température -28.89°C

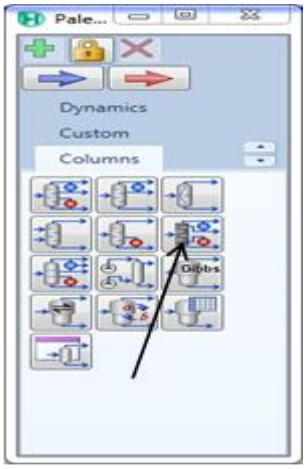


Figure 30 Short Cut column dans model palette

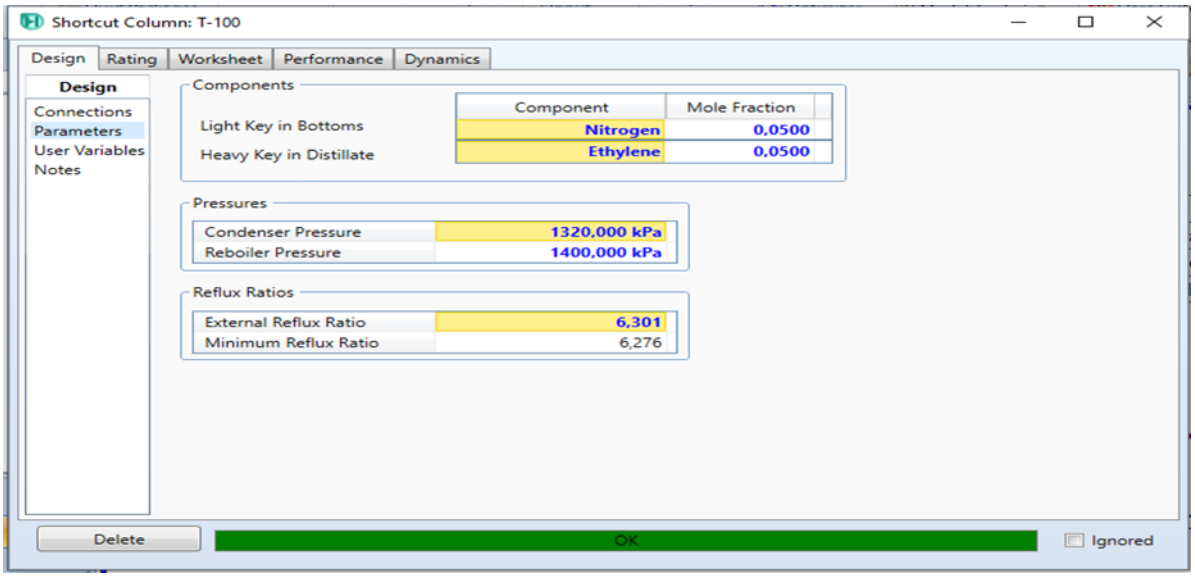


Figure 31 Paramètres de la colonne « Short Cut »

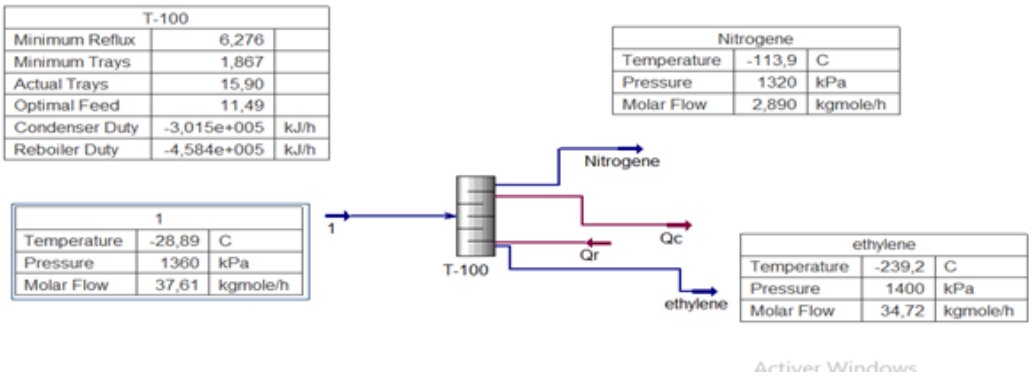


Figure 30 Résultats de la colonne « Short Cut ».

Les résultats

- La colonne cryogénique est composée de 16 plateaux, la charge entre au niveau du plateau numéro 12.

- Température :

  Condenseur : -239.2 °C.

  Rebouilleur : -113.9 °C

2.2. Simulation de la section cryogénique

Selon les résultats de la simulation de la colonne "short cut", les températures du rebouilleur et du condenseur sont extrêmement basses, et leur atteinte est impossible avec les boucles de réfrigération basées sur les produits disponibles (propane, éthylène). Par conséquent, des optimisations s'avèrent nécessaires pour cette colonne.

L'augmentation de la pression entraîne une élévation des températures, une caractéristique exploitée pour porter les températures du rebouilleur et du condenseur à un niveau permettant l'utilisation des boucles de réfrigération au propane et à l'éthylène. À cette fin, un compresseur centrifuge a été utilisé pour atteindre une pression de 28 kg/cm², suffisamment élevée pour obtenir des températures de réfrigération compatibles avec le propane et l'éthylène.

Les paramètres d'alimentation de la colonne cryogénique sont les suivants :

Un débit de 994.9 kg/h,

Une pression de 28.72 kg/cm²,

Une température de 26.40 °C.

Le produit de fond, principalement de l'éthylène, ne doit pas contenir les légers qui sont le méthane, l'hydrogène, et l'azote.

L'efficacité de chaque plateau est de 70%.

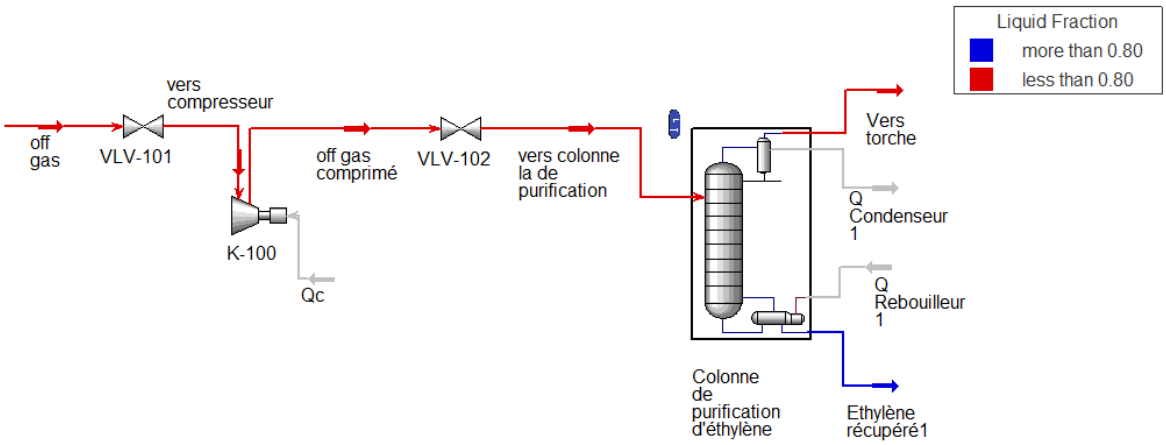


Figure 31 Schéma de la section de récupération de l'éthylène non réagi.

Résultats de la simulation :

Tableau 12 Composition des incondensables et de l'éthylène récupéré.

Constituant	Fraction molaire de tête	Fraction molaire de fond
Hydrogène	0.0162	0.0000
Azote	0.8012	0.0002
Méthane	0.0123	0.0002
Ethylène	0.1700	0.9466
Ethane	0.0002	0.0206
Propane	0.0000	0.0076
Isobutane	0.0000	0.0248
n-butane	0.0000	0.0001

Tableau 13 Les paramètres de fonctionnement du condenseur et du rebouilleur.

	Condenseur	Rebouilleur
Température (°C)	-85	-12.46
Pression (Kg/cm²)	27.90	29.00
Débit massique (kg/h)	123.6	871.4

Tableau 14 pourcentage de récupération des constituants dans l'éthylène purifié

Constituant	Taux de récupération (%)
Hydrogène	0.000
Azote	0.020
Méthane	0.020
Ethylene	94.66
Ethane	2.060
Propane	0.760
Isobutane	2.480
n-butane	0.010

Interprétation des résultats :

Selon les données présentées précédemment, la fraction d'éthylène récupérée au niveau de la colonne cryogénique s'élève à 94,66 %. Cette quantité d'éthylène répond aux normes requises en ce qui concerne les taux de contaminants (notamment le CO_2, le CO, l'O_2

et H_2O), ce qui élimine la nécessité d'un traitement supplémentaire avant réutilisation. Par conséquent, cet éthylène peut être directement réinjecté dans le réacteur.

Avec un taux de récupération de 88 % de l'ensemble de l'off-gas et un taux de récupération d'éthylène d'environ 97 %, nous enregistrons une récupération mensuelle de 575 tonnes d'éthylène.

Il est possible d'améliorer davantage le taux de récupération jusqu'à 99 % en réduisant la température de condensation. Cependant, cette démarche entraîne le besoin de recourir à d'autres cycles frigorifiques. La réalisation d'une telle baisse de température est une entreprise coûteuse, nécessitant la mise en place d'une installation complète. Les choix relatifs aux cycles frigorifiques, ainsi qu'au type de réfrigérants .

Après avoir simulé la colonne de récupération d'éthylène non récupéré dans des conditions de pression et de température spécifiques, il apparaît que la distillation cryogénique constitue une solution efficace, offrant un taux de récupération élevé et une grande pureté. Toutefois, cette méthode peut s'avérer coûteuse et nécessiter un investissement considérable. La section technico-économique de notre étude se penchera sur la faisabilité et la rentabilité de la mise en place d'une telle installation.

3. Les graphes :

Les graphes suivants résument les profils de température et de pression ainsi que les profils des fractions molaires de l'éthylène, et les légers au sein de la colonne

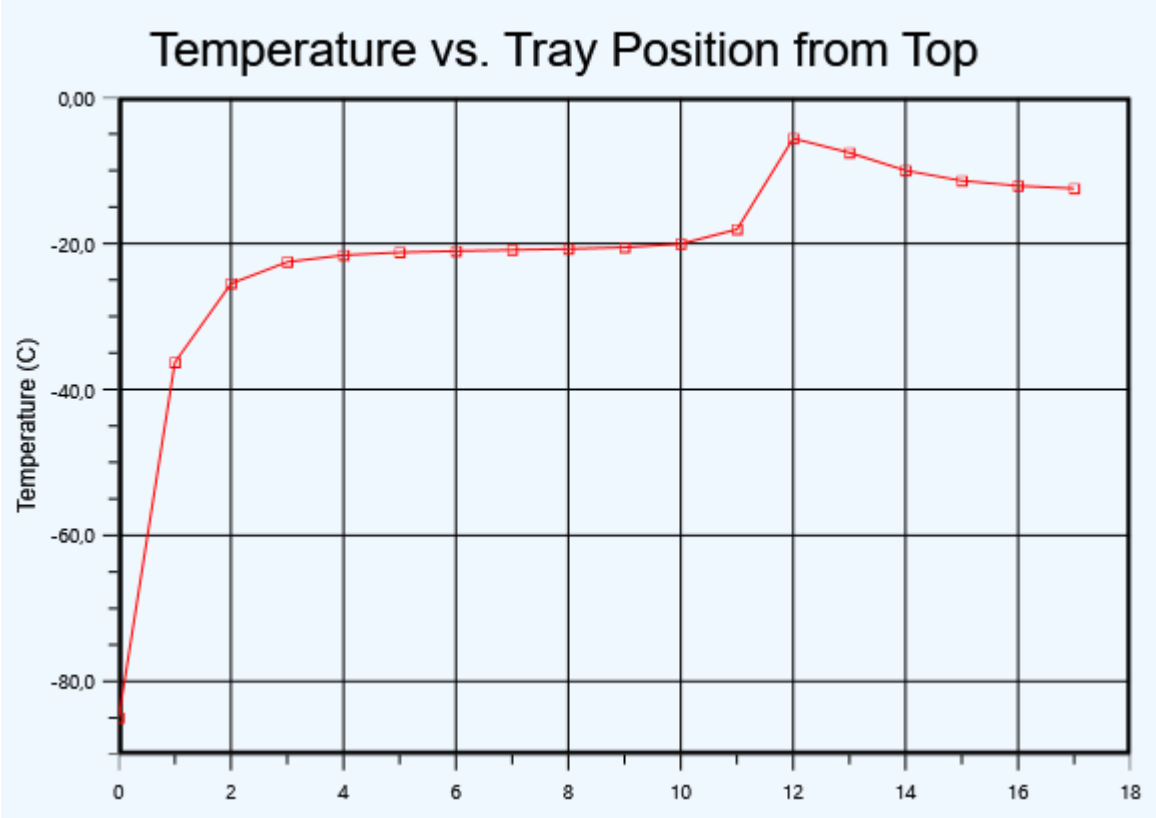


Figure 32 Profil de température (°C), en fonction du numéro de plateau.

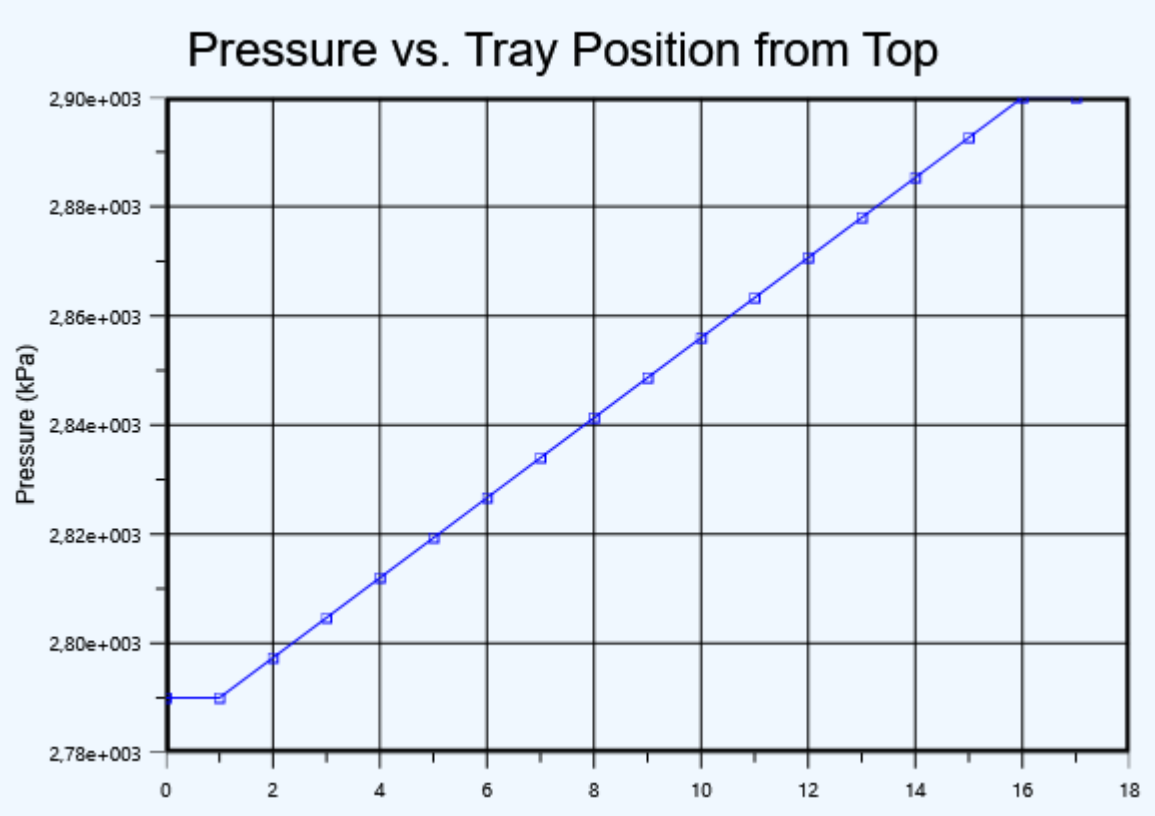


Figure 33 Profil de pression (bar), en fonction du numéro de plateau.

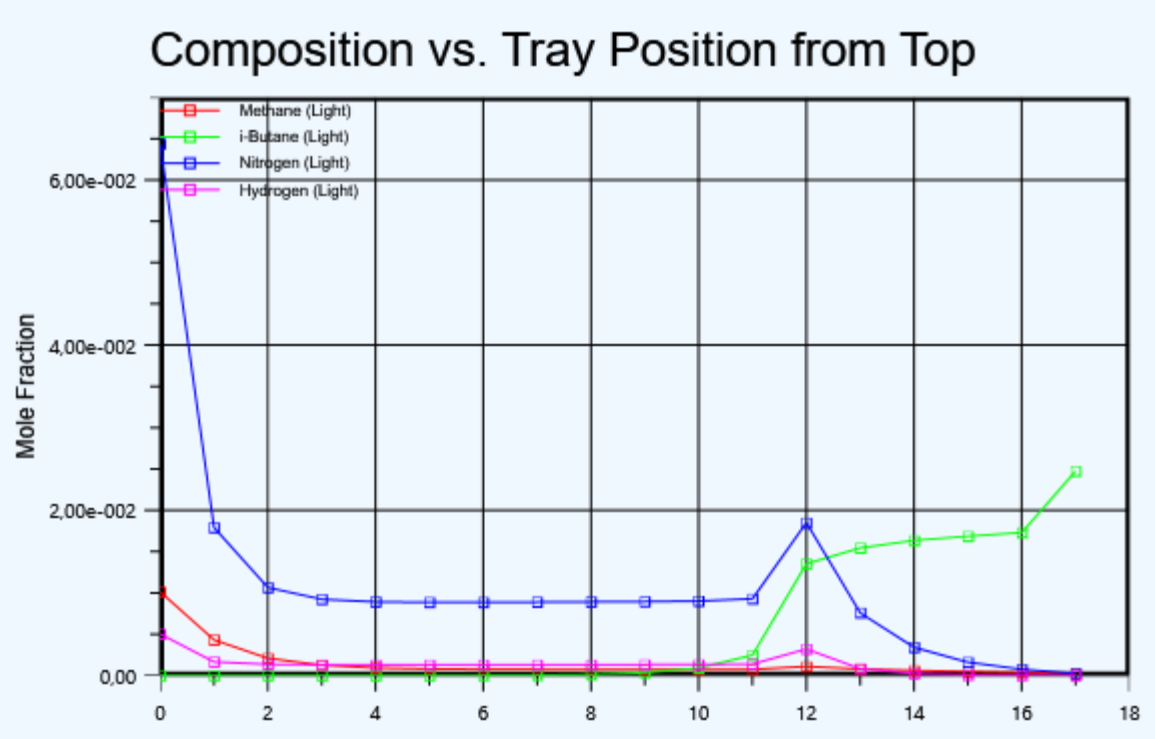


Figure 34 Profil de la fraction molaire des légers, H2, N2, C1 et IC4 le long de la colonne

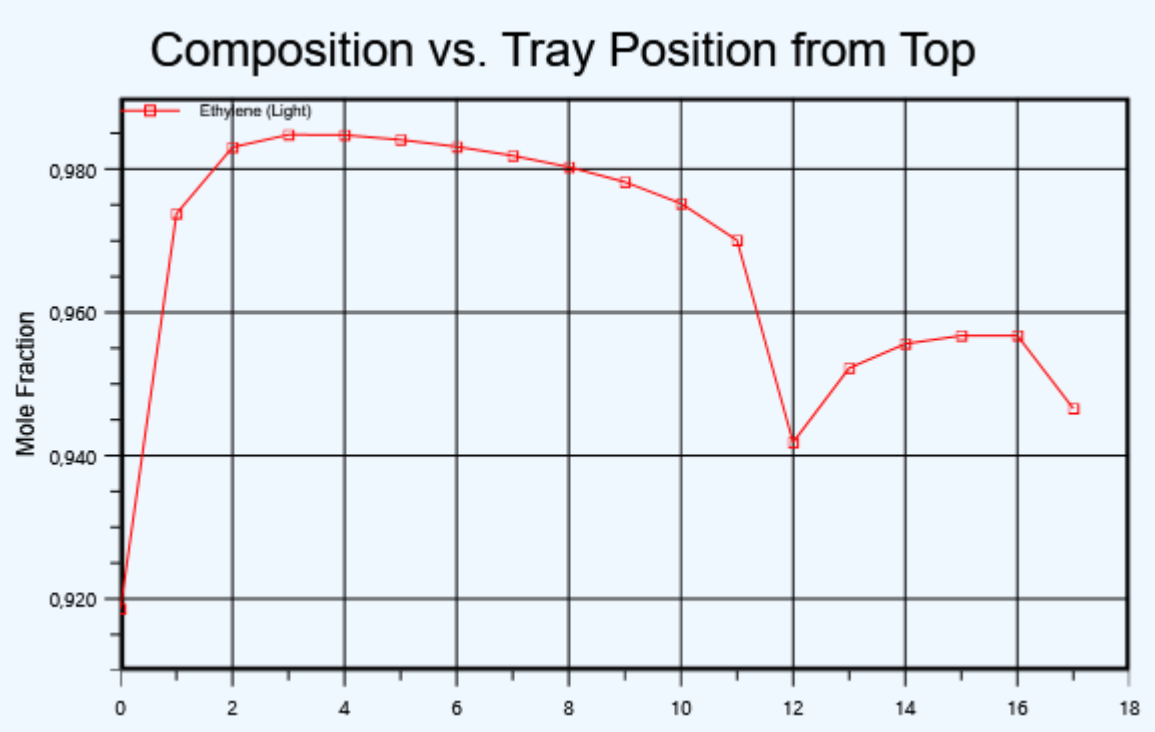


Figure 35 Profile de la fraction molaire de l'éthylène dans la phase liquide le long de la colonne.

3.1. Interprétations

La figure 34 représente le profil de température, l'intervalle de température du premier plateau jusqu'au douzième est de -35 jusqu'à -6°C, mais le changement de température est très important dans les cinq premiers plateaux, ce qui s'explique qu'une bonne partie de la séparation s'effectue dans ces cinq premiers plateaux, ce qui est prouvé dans la figure 36 où l'éthylène liquide s'appauvrit de légers dans ces plateaux, sans négliger, bien sûr, l'importance des autres plateaux où la température ne connait pas un grand changement or qu'ils permettent d'échapper les légers de l'éthylène.

La figure 37 montre que la fraction de l'éthylène dans la phase liquide est presque stable le long de la colonne, ce qui nous laisse penser à un soutirage latéral de l'éthylène, une telle possibilité est rejetée par la non-conformité de l'éthylène, pourtant prépondérant, à la spécification

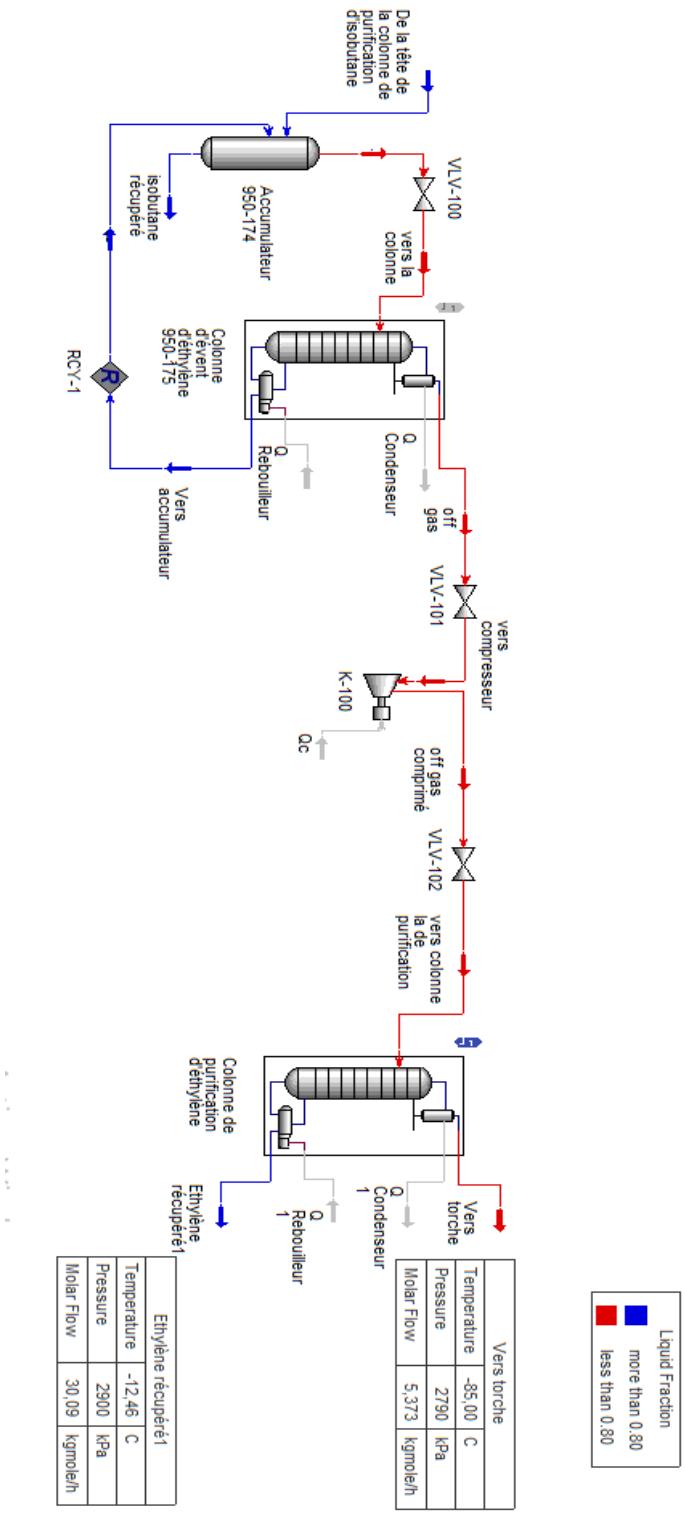


Figure 36 Schéma général de la simulation de la section de récupération de l'éthylène non réagi

4. Le réfrigérant utilisé :

Le choix du réfrigérant dépend principalement du niveau de température que l'on cherche à atteindre et de la disponibilité du réfrigérant. Étant donné que le principe des cycles frigorifiques repose sur le transfert de chaleur accompagné d'un changement de phase du réfrigérant à une pression de détente légèrement supérieure à la pression atmosphérique, le choix de l'éthylène comme réfrigérant est justifié par sa température de changement de phase à la pression de détente, qui est de -104°C. Cette température convient pour atteindre une température de -85°C au niveau du condenseur.

5. Étude technico-économique :

Cette section porte sur l'analyse économique visant à évaluer la viabilité financière de la mise en œuvre de cette installation ainsi que le délai de récupération des investissements. Elle repose sur l'établissement d'un ensemble de paramètres économiques permettant d'évaluer la rentabilité, comprenant notamment la valeur actuelle nette (VAN), le taux de rentabilité interne (TRI) et la période de récupération (payback period ou Pay-Out Time) (POT**). [17]**

5.1. Coûts d'investissement :

Pour établir une estimation approximative des ressources financières nécessaires à la mise en œuvre de cette section, nous avons utilisé l'option « Economics » dans le logiciel de simulation HYSYS. Cette démarche nous a permis d'obtenir une évaluation des coûts d'investissement et des coûts d'exploitation, qui s'élèvent respectivement à 4 183 750 dollars et 107 265 dollars par an. La figure présentée ci-dessous, illustre les résultats obtenus à travers la fonction « economics ».

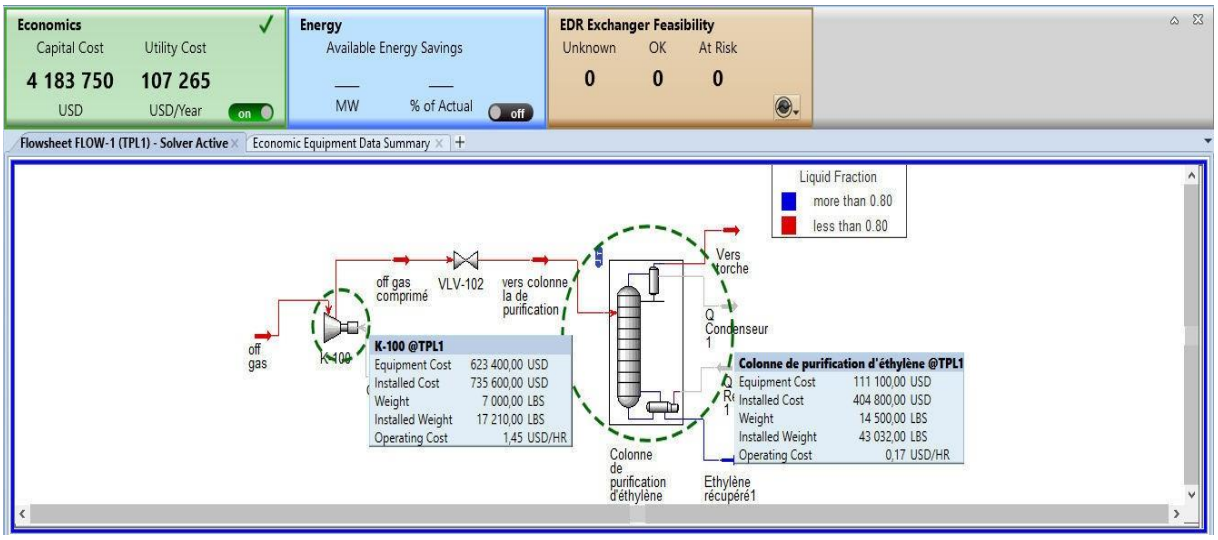


Figure 37 résultats de la fonction "economics"

Les gains financiers en cas de réalisation de cette installation doivent être déterminés en fonction du prix de vente actuel de l'éthylène dans le marché mondial (C2H4). Le prix de l'éthylène actuel est estimé à 1000 dollars/tonne.

5.2. Calcul de la recette

Les gains financiers en cas de réalisation de ce projet doivent être déterminés en fonction du prix d'achat actuel de l'éthylène. Dans le marché mondial le prix de l'éthylène est de 1000 dollars/tonne.

Tableau 15 calcul de recette

Taux de récupération de l'éthylène	Quantité d'éthylène récupérée (Tonnes/an)	Prix d'achat (Dollars/tonne)	Recette (dollars)
97%	6 900	1 000	6 900 000

5.3. Calcul du bénéfice imposable :

- **Bénéfice imposable** = Recette – Amortissement – Dépense.
- **Amortissement** = (investissement / n).

Avec :

n : Nombre d'années d'Amortissement

- **Cash-flow (CF) :**

CF = bénéfice – investissement – cout d'exploitation – impôts.

- **Cash-flow actualisée (CFA) :**

$$CFA = CF / (1+a)^n$$

Avec :

CF : Cash flows

n : nombre d'année

a : taux d'actualisation (pris à une valeur de 3%)

Tableau 16 Résultats des paramètres économiques.

Année	0	1	2	3	4	5
Recette	0	6 900 000	6 900 000	6 900 000	6 900 000	6 900 000
Investissement	4 183 750	0	0	0	0	0
Amortissement	0	836 750	836 750	836 750	836 750	836 750
Coût d'exploitation	0	107 265	107 265	107 265	107 265	107 265
Bénéfice imposable	0	5 955 985	5 955 985	5 955 985	5 955 985	5 955 985
Impôt	0	1 012 517	1 012 517	1 012 517	1 012 517	1 012 517
Cash Flow	-4 183 750	4 943 468	4 943 468	4 943 468	4 943 468	4 943 468
Cash Flow actualisé	-4 183 750	4 799 483	4 659 692	4 523 973	4 392 207	4 264 279

5.4. Les critères de choix d'investissement

- **La valeur actuelle nette (VAN) :**

$$VAN = \sum_{n=0}^{n} \frac{CF}{(1+a)^n}$$

VAN = 18 455 883 dollars

Avec:

CF: Cash flows

a : Taux d'actualisation

VAN est positive dès la première année d'exploitation donc notre projet est rentable.

- **Taux de rentabilité interne (TRI) : [17]**

Le calcul du TRI implique une série d'itérations successives. Cette démarche consiste à effectuer plusieurs essais jusqu'à atteindre le taux d'actualisation qui annule la valeur actuelle nette (VAN). Afin de procéder à une interpolation, il est nécessaire de disposer d'une VAN positive et d'une autre négative.

$$\mathrm{TRI} = a_0 + \frac{(a_1 - a_0) * VAN_P}{|VAN_p| + |VAN_n|}$$

TRI = 109%

Avec :

VAN_n : Valeur actuelle nette négative

VAN_p : Valeur actuelle nette positive

a0 : Taux d'actualisation à la VAN_n

a1 : Taux d'actualisation à la VAN_p

Le TRI est très important par rapport au taux d'actualisation, on a une marge de sécurité suffisante pour réaliser ce projet.

- **La durée de récupération (payback period ou Pay-Out Time)**

La durée de récupération (POT) représente le laps de temps nécessaire pour que les bénéfices générés par un projet permettent de rembourser l'investissement initial. Habituellement, cette période est calculée à partir du début de l'exploitation. L'année de récupération est celle, notée T, à partir de laquelle la somme cumulative des flux de trésorerie CFk (jusqu'à l'année T) devient positive.

POT = 10.46 mois

Après le calcul de ces indicateurs économiques, il est clairement établi que notre projet est rentable, avec une marge bénéficiaire importante. Cette rentabilité est attribuée à la récupération de l'éthylène, qui permet d'économiser un capital considérable.

B. Récupération par membrane

Dans le procédé original de Phillips, la seule source d'azote provient de la colonne de purge qui utilise l'azote chaud pour purifier la poudre de polymère. Dans ce contexte, un système de purification par membrane pourrait être envisageable en raison du faible débit de gaz de purge (650 kg/h) comparé aux gaz de flash (18 260 kg/h). **[18]**

Cependant, au Complexe Pétrochimique CP2K, les gaz provenant de la chambre de flash contiennent également une quantité significative d'azote. Par conséquent, l'élimination de l'azote avant son passage dans la colonne de purification (950-173) serait irréalisable par séparation membranaire en raison du débit élevé (18 910 kg/h). En effet, le débit maximal pour un système membranaire ne dépasse pas 13 608 kg/h**. [15]**

Il est donc préférable de traiter l'off-gas, qui a un débit de 1 409 kg/h (conception). En nous basant sur les solutions précédemment mentionnées dans chapitre 4 , nous proposons le système suivant pour le traitement de l'off-gas.

.

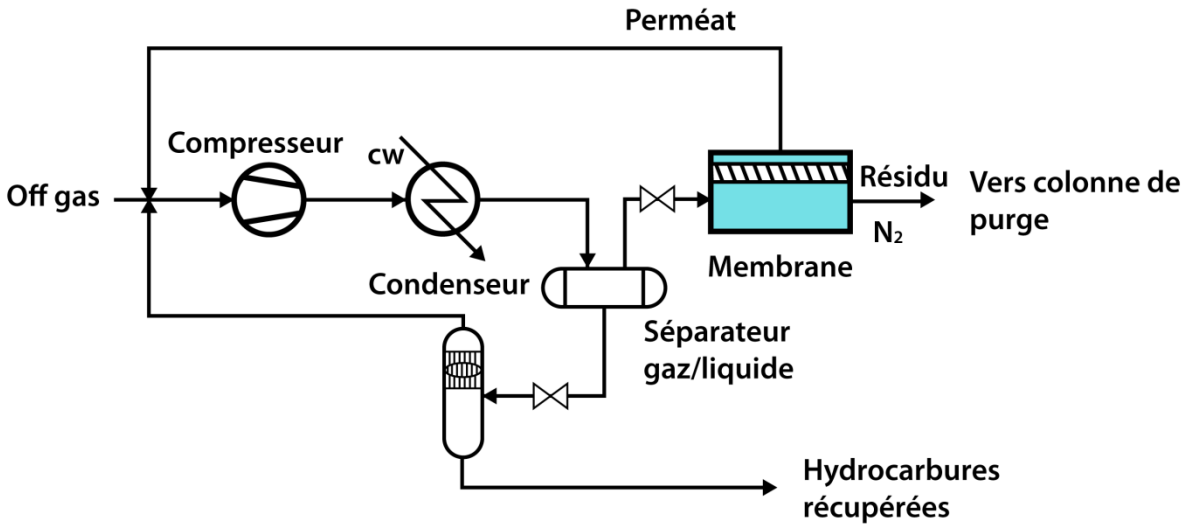


Figure 38 Schéma de récupération par membrane proposé.

1. Description

Ce système repose sur le même principe que celui de la purification des polymères, en combinant la compression-condensation avec la technologie membranaire. L'off-gas est d'abord comprimé à l'aide d'un compresseur de type « oil flooded screw », puis dirigé vers un condenseur à faisceaux et calandres afin de réduire le taux de vapeur. Les phases liquide et vapeur passent ensuite par un séparateur.

La phase vapeur du séparateur, composée d'azote et de vapeurs d'hydrocarbures, entre dans une membrane qui produit deux flux. Le perméat, riche en hydrocarbures, est recyclé vers l'entrée du compresseur, tandis que le résidu, contenant de l'azote pur (99,99% vol.), est envoyé vers la colonne de purge. Les hydrocarbures récupérés (éthylène, isobutane, hexène) sont ensuite réacheminés vers le réacteur.

2. Résultats

Les membranes ont été appliquées avec succès dans les unités de production de polyéthylène et de polypropylène (ExxonMobil, Formosa Plastics, SABIC, et Sinopec) pour récupérer les monomères dans les sections où ils sont habituellement perdus. Les systèmes membranaires offrent de nombreux avantages significatifs, parmi lesquels :

- Un taux de récupération pouvant atteindre 99 % pour l'éthylène et 95 % pour l'azote.

- Une purification de l'azote à 99,99 % en volume, qui peut ensuite être réutilisé dans la colonne de purge.

En raison des limitations du logiciel HYSYS, la simulation de la partie de séparation membranaire n'a pas pu être réalisée. Nous recommandons donc, pour la suite de ce travail, d'utiliser un logiciel autre que HYSYS, tel qu'ASPEN PLUS. Ce dernier permet l'importation de programmes pour les membranes (Fortran, C++), facilitant ainsi la simulation.

Conclusion générale

Au cours de cette période de mise en situation professionnelle, nous avons fixé comme objectif la valorisation de l'éthylène contenu dans l'off-gas rejeté vers la torche par l'unité. À cette fin, nous avons proposé une nouvelle installation de récupération de l'éthylène non réagi par distillation cryogénique, composée de quatre équipements essentiels, et avons vérifié et validé le modèle par simulation à l'aide du logiciel « ASPEN HYSYS ».

Ces équipements incluent :

- Une colonne de distillation cryogénique constituée de 16 plateaux fonctionnant à une pression allant de 27.9 à 29 Kg/cm².
- Un condenseur de tête fonctionnant à une température de -85 °C et une pression de 29 Kg/cm².
- Un rebouilleur au fond travaillant à une pression de 29 Kg/cm² et une température de -12 °C.
- Un compresseur centrifuge à un seul étage aspirant à une pression de 13.6 kg/cm² et refoulant à 28.72 Kg/cm².

La mise en œuvre de cette installation présente des avantages significatifs pour l'unité de production de PEHD CP2K :

- **Valorisation de l'éthylène** : En récupérant 97% de l'éthylène contenu dans les flux de gaz destinés à la torche, l'unité pourrait économiser jusqu'à 7 millions de dollars annuellement, avec une entrée financière nette supplémentaire annuelle de 4.799 millions de dollars. Sur une période de 15 ans, cela représente un gain de 72 millions de dollars, avec un délai de récupération de l'investissement de quelques mois seulement, rendant l'implantation de cette unité extrêmement rentable.
- **Amélioration de l'efficacité** : L'éthylène récupéré peut être réinjecté dans le réacteur de polymérisation, augmentant ainsi le taux de conversion global de l'usine jusqu'à 99%.

- **Réduction de l'impact environnemental** : La diminution des rejets atmosphériques de l’unité contribue de manière significative à la protection de l’environnement, en réduisant les émissions de gaz à effet de serre de 13 808 tonnes par an.

Bibliographie :

- [1] : fiche technique du complexe CP2K
- [2] Polymer Science and Technology JOEL R.FRIED
- [3] chapitre_i._structure_des_polymeres_et_leurs_classifications.pdf Université de batna 2
- [4] : Sami Matar, Lewis F. Hatch, « Chemistry of petrochemical processes », 2 nd edition, Houston, Texas, 2000.
- [5] A.J. Peacock: "Handbook of Polyethylene: Structure, Properties, and Applications", New York: Marcel Dekker, 2001
- [6] Yves Gnanou, Michel Fontanille, « Organic and physical chemistry of polymers », John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey,2008.
- [7] : manuel opératoire CP2K, INTEDRA
- [8] https://cryostar.com/fr/gas-industriel/unites-de-separation-dair-asu/
- [9] https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/9805/distillation
- [10]https://www.cairn-sciences.info/separations-thermiques-en-genie-des-procedes--9782340056695-page-45.htm
- [11] PDF étude fondamentale de l'assistance cryogénique
- [12] Mémoire de fin de formation professionnelle : Etude technico-économique d'une nouvelle installation pour récupérer l'éthylène et l'isobutane de l'Off Gaz par .RAMDANI Ismail
- [13] exposé perméation gazeuse université de guelma
- [14] L-M Sun ; J-Y Thonnelier : « Perméation gazeuse ». Techniques de l'ingénieur, 2004, j2810
- [15] M. Jacobs; D. Gottschlich; F. Buehner:"Monomer recovery in polyolefin plants using membranes - An update" Membrane Technology & Research, Inc. 1999.
- [16] Projet professionnel de fin de formation : Etude technico-économique d'une nouvelle installation de récupération du boil-off éthylène
- [17] : Chauvel. A, Manuel ;évaluation économique des procédés. Editions Technip Paris 2001
- [18] : Polyethylene Information Exchange Meeting, PHILLIPS PROCESS; 2006.

Annexes :

Annexe 1

Stream Name		50	50A	51	52	53	59	60	60B	60C	60F
Component	Mole Wt	Flash Gas Compr 1st Stg Suct	Flash Gas Compr 1st Stg Disc	Flash Gas Compr 2nd Stg Suct	Flash Gas Compr 2nd Stg Disc	Flash Gas to Recycle i-Butane Column	Recycle i-Butane Column Bottoms	Recycle i-Butane Column OH Vap Product	Recycle i-Butane Column OH Vapor	Recycle i-Butane Column Chilled Reflux	Recycle i-Butane Column CW Cond feed
Hydrogen	2.016	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	0.00	2.03	2.05	0.03	2.23
Nitrogen	28.013	83.74	83.74	83.74	83.74	83.74	0.00	100.92	104.20	3.28	119.40
Oxygen	31.999	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Methane	16.043	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	0.00	1.69	1.89	0.21	2.49
Ethylene	28.054	870.50	870.50	870.50	870.50	870.50	0.00	675.83	1,425.55	549.72	2,213.40
Ethane	30.070	19.73	19.73	19.73	19.73	19.73	0.00	19.88	39.39	19.51	65.46
Propane	44.097	17.47	17.47	17.47	17.47	17.47	0.00	6.48	37.08	30.60	127.15
i-Butane	58.124	13,061.13	13,061.13	13,061.13	13,061.13	13,061.13	7.15	49.35	742.94	693.59	16,816.71
n-Butane	58.124	377.64	377.64	377.64	377.64	377.64	0.72	0.39	5.72	5.33	249.92
1-Hexene	84.160	50.63	50.63	50.63	50.63	50.63	18.64	0.00	0.00	0.00	0.47
n-Hexane	86.178	16.10	16.10	16.10	16.10	16.10	6.32	0.00	0.00	0.00	0.10
H2O	18.015	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
polymer	28,000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
catalyst	1,000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mass Flow	kg/h	14,500.64	14,500.64	14,500.64	14,500.64	14,500.64	32.83	1,056.57	2,358.84	1,302.26	19,597.33
Molar Flow	kgmole/h	268.18	268.18	268.18	268.18	268.18	0.43	37.60	70.70	33.11	383.11
Volume Flow	m3/h	26.49	26.49	26.49	26.49	26.49	0.05	2.60	5.40	2.80	36.75
Design Flow	kg/h	18,260.00	18,260.00	18,260.00	18,260.00	18,260.00	700.00	1,430.00	3,200.00	1,760.00	24,610.00
Flowing Conditions											
Temperature	C	76.36	123.26	48.90	110.63	109.61	138.00	(28.89)	14.08	(28.89)	68.12
Pressure	kg/cm2 a	1.15	3.90	3.54	15.89	14.98	14.40	13.60	13.75	13.60	14.20
Energy	kcal/h	1.370E+06	1.680E+06	1.173E+06	1.497E+06	1.497E+06	1.604E+03	4.387E+04	1.363E+05	-5.416E+04	1.513E+06
Density	kg/m3	2.13	6.52	7.49	32.41	30.24	498.97	21.54	21.75	539.57	32.09
Viscosity	cP	0.0093	0.0107	0.0087	0.0112	0.0111	0.0846	0.0094	0.0103	0.1420	0.0103
Compressibility		0.98	0.96	0.94	0.81	0.83	0.06	0.86	0.87	0.05	0.78
Molecular Weight		54.07	54.07	54.07	54.07	54.07	76.31	28.10	33.36	39.34	51.15
Vapor Fraction		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00	0.00	1.00

Yields shown in this balance are for design only and are not to serve as a basis for

Design	J.Coffin 11-Nov-94	Phillips Petroleum Company Bartlesville, Oklahoma	JA No.: 62-9118
			Drawing

Annexe 2

aspentech 1000000

Case Name:	sim finale5 (2).hsc
Unit Set:	SI
Date/Time:	Wed Mar 04 11:38:26 2020

Distillation: Colonne de purification d'éthylène @TPL1

MONITOR

Specifications Summary

	Specified Value	Current Value	Wt. Error
Reflux Ratio	7.000 *	7.000	6.807e-006
Ovhd Vap Rate	---	5.373 kgmole/h	---
Reflux Rate	---	37.61 kgmole/h	---
Btms Prod Rate	---	30.09 kgmole/h	---
TEMPERATEUR D	-85.00 C *	-85.00 C	3.179e-007
Temperature	-20.00 C *	-12.46 C	1.508e-002
Liquid Flow	800.0 kg/h *	1046 kg/h	0.3070

	Wt. Tol.	Abs. Tol.	Active	Estimate	Used
Reflux Ratio	1.000e-002	1.000e-002	On	On	On
Ovhd Vap Rate	1.000e-002	1.000 kgmole/h	Off	On	Off
Reflux Rate	1.000e-002	1.000 kgmole/h	Off	On	Off
Btms Prod Rate	1.000e-002	1.000 kgmole/h	Off	On	Off
TEMPERATEUR D	1.000e-002	1.000 C	On	On	On
Temperature	1.000e-002	1.000 C	Off	On	Off
Liquid Flow	1.000e-002	1.000 kg/h	Off	On	Off

PROFILES

General Parameters

Sub-Flow Sheet:	Colonne de purification d'éthylène (COL1)	Number of Stages:	16 *

Profile Estimates

	Temperature (C)	Net Liquid (kgmole/h)	Net Vapour (kgmole/h)
Condenser	-85.00	37.61	5.373
1__Main Tower	-36.29	48.16	42.98
2__Main Tower	-25.48	52.58	53.53
3__Main Tower	-22.53	54.12	57.95
4__Main Tower	-21.59	54.67	59.49
5__Main Tower	-21.23	54.89	60.04
6__Main Tower	-21.03	55.01	60.26
7__Main Tower	-20.89	55.10	60.38
8__Main Tower	-20.74	55.15	60.47
9__Main Tower	-20.53	55.09	60.52
10__Main Tower	-20.06	54.46	60.46
11__Main Tower	-18.07	50.55	59.84
12__Main Tower	-5.606	60.03	55.92
13__Main Tower	-7.554	51.42	29.94
14__Main Tower	-9.998	48.21	21.33
15__Main Tower	-11.40	46.83	18.12
16__Main Tower	-12.09	46.20	16.75
Reboiler	-12.46	30.09	16.11

EFFICIENCIES

Stage Efficiencies

Stages	Overall	Methane	Propane	n-Butane	i-Butane
Condenser	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
2__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
3__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
4__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
5__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
6__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
7__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
8__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
9__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
10__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
11__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
12__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
13__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000

Licensed to: Company Name Not Available

* Specified by user.

Annexe 2

aspentech	1000000	Case Name:	sim finale5 (2).hsc
		Unit Set:	SI
		Date/Time:	Wed Mar 04 11:38:26 2020

Distillation: Colonne de purification d'éthylène @TPL1

Stage Efficiencies

Stages	Overall	Methane	Propane	n-Butane	i-Butane
14__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
15__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
16__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
Reboiler	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Stages	Overall	Ethane	Ethylene	Nitrogen	Hydrogen
Condenser	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
2__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
3__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
4__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
5__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
6__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
7__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
8__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
9__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
10__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
11__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
12__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
13__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
14__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
15__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
16__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
Reboiler	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Stages	Overall	n-Hexane	1-Hexene
Condenser	1.000	1.000	1.000
1__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
2__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
3__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
4__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
5__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
6__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
7__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
8__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
9__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
10__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
11__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
12__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
13__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
14__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
15__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
16__Main Tower	0.7000 *	0.7000	0.7000
Reboiler	1.000	1.000	1.000

CONDITIONS

Name		de purification @TPL1	ène récupéré1 @TPL1	Vers torche @TPL1	Rebouilleur 1 @TPL1	Condenseur 1 @TPL1
Vapour		1.0000	0.0000	1.0000	---	---
Temperature	(C)	26.4008	-12.4600	-84.9998	---	---
Pressure	(kPa)	2872.0000	2900.0000	2790.0000	---	---
Molar Flow	(kgmole/h)	35.4602	30.0874	5.3728	---	---
Mass Flow	(kg/h)	994.9295	871.3660	123.5635	---	---
Std Ideal Liq Vol Flow	(m3/h)	2.4463	2.2349	0.2114	---	---
Molar Enthalpy	(kJ/kgmole)	3.671e+004	3.191e+004	2059	---	---
Molar Entropy	(kJ/kgmole-C)	147.1	108.9	112.2	---	---
Heat Flow	(kJ/h)	1.3019e+06	9.6023e+05	1.1061e+04	1.1599e+05	4.4657e+05

COLUMN PROFILES

Reflux Ratio:	7.000	Reboil Ratio:	0.5356	The Flows Option is Selected	Flow Basis: Molar

Column Profiles Flows

Licensed to: Company Name Not Available

* Specified by user.