

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques



Mémoire de Master

Présenté par

SEKKAR Mohammed
&
BENHAMED Tedj Eddine

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés- Technologie de la pétrochimie

*Amélioration du taux de récupération de l'éthylène non réagi
au Complexe Pétrochimique de SKIKDA (CP2K)*

Devant le jury :

Mr. KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Encadreur
		Prof	UMBB	Président
		MCA	UMBB	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicaces

Je remercie Allah de m'avoir illuminé le chemin de savoir et pour tout ce qu'il m'a donné.

Je tiens c'est avec grande plaisir que je dédie ce modeste travail :

A l'être le plus chère de ma vie, ma mère

A celui qui m'a fait de moi un homme, mon père

A mes chères Frères et ma Sœur

A ma chère ma grande mère, source d'espoir et de motivation

A mon amie, mon frère et mon collègue qui m'a aidé à préparer ce mémoire SEKKAR Mohammed

A tous mes amis : Kadiro, Mahdi, Khaled, Zaki, Amine, Riad, Nasro et toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

TedjEddine

Dédicaces

Je remercie Allah de m'avoir illuminé le chemin de savoir et pour tout ce qu'il m'a donné.

Je tiens c'est avec grande plaisir que je dédie ce modeste travail :

A l'être le plus chère de ma vie, ma mère

A celui qui m'a fait de moi un homme, mon père

A mes chères Frères et Sœurs

A ma chère ma grande mère, source d'espoir et de motivation

*A mon amie, mon frère et mon collègue qui m'a aidé à préparer ce mémoire **BENHAMMED Tedj Eddine***

*A tous mes amis : Adlen, Ali, Abdelnour, Mohamed,
Farouk, Habib, Miloud, walid, Mosaab, Anis, yazid ;
Kadiro, Mahdi, Khaled, Zaki, Amine, Riad, Nasro et
toute personne qui occupe une place dans mon cœur.*

Mohammed

Table des matières

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction générale

Chapitre I :Présentation du complexe CP2K.....	1
HISTORIQUE	1
I.1 Implantation de l'unité CP2K.....	1
I.2 Description de l'usine	2
I.3 Découpage du complexe	3
I.4 Organisation du complexe CP2K :	4
I.4.1 Département Production	4
I.4.2 Département Technique	5
I.4.3 Département Maintenance.....	6
I.4.4 Département Sécurité	6
I.5 Grades du PEHD produits au niveau de CP2K.....	6
I.6. Production du CP2K	7
I.7 PROCEDE PHILIPS :	8
Chapitre II :Introduction à la polymérisation de l'éthylène	10
II.1 Généralité sur l'éthylène :	10
II.1.1L'importance de l'éthylène à l'échèle internationale :.....	10
II.1.2 la production de l'éthylène :	11
II.1.3 Propriétés physiques et chimiques	12
II.1.4 Production de l'éthylène :.....	14
II.2 les polymères et polymérisation :	16
II.2.1 Classification des polymères	17
II.2.2 Structure des polymères :	20
II.2.3 Types de polymères :.....	20
II.2.4 Propriétés des polymères :.....	21
II.2.5 Quelques polymères et leurs monomères :.....	21
II.2.6 La polymérisation :	22
II.3 le polyéthylène :	23
II.3.1. Modes de synthèse des polyéthylènes :.....	23
II.3.2 Polymérisation catalysée par un oxyde métallique :	23
II.3.3 Polymérisation de type Ziegler-Natta :	25
II.3.4 Polymérisation de type métallocène :	26
II.3.5 les applications du polyéthylène :	27
Chapitre III :Prétraitement des matières premières.....	31
III.1 Ethylène :	31
III.1.1 Elimination de l'acétylène :	32
III.1.2 Elimination de l'oxygène :.....	33
III.1.3 Elimination du monoxyde de carbone :	33

III.1.4 Elimination du dioxyde de carbone :	34
III.1.5 Elimination de l'eau du méthanol :	35
III.1.6 Provenance de l'éthylène :	36
III.2 Hexène :	36
III.2.1 Provenance de l'Hexène :	37
III.3 Isobutane :	39
III.3.1 Provenance :	41
III.4 Hydrogène :	41
Chapitre IV :La catalyse et le cycle d'activation et d'addition	44
IV.1 La catalyse :	44
IV.1.1 Types de catalyses :	44
IV.1.2 Différentes étapes du cycle catalytique :	46
IV.1.3 Classification des catalyseurs :	48
IV.1.4 Caractérisations physiques des catalyseurs :	49
IV.1.5Dénombrement des sites actifs :	50
IV.1.6 Activation du catalyseur :	55
IV.1.7 Désactivation des catalyseurs :	55
IV.2 Système d'addition de catalyse PF :	56
Chapitre V :Le réacteur et la zone de purification et récupération	58
V.1Généralités sur les réacteurs :	58
V.1.2 Technologie des réacteurs :	58
V.2 Description du procédé :	60
V.2.1 Alimentation du réacteur :	61
V.2.2 Mécanisme réactionnel :	63
V.3 Purification et récupération de gaz de recyclage :	66
V.3.1 Récupération des solides :	66
V.3.2 Système de purification et de récupération des gaz de purge :	68
V.3.3 Colonne d'isobutane de recyclage (950-173):	69
Chapitre VI :Problématique et solution	72
VI.1 Problème et solution :	72
VI.1.2 La distillation cryogénique :	72
VI.2 Partie pratique :	74
VI.2.1 Le choix du modèle thermodynamique :	75
VI.2.2 Validation du modèle :	75
VI.3 Récupération par distillation cryogénique :	77
VI.3.1 Simulation de la colonne:	77
VI.3.2 Choix du réfrigérant et le type de cycle de réfrigération :	83
VI.3.3 Simulation du cycle d'éthylène à deux étages de compression et de détente :	83
VI.3.4 Simulation du cycle de propane de CP2K:	88
VI.4 Récupération par modification dans le système :	93
Conclusion générale	
Recommandations	

Résumé

Le but de notre travail est la récupération de l'éthylène contenu dans l'off-gas, en proposant deux méthodes utilisées dans des unités pétrochimiques similaires, la distillation cryogénique, et une modification dans le système actuel de purification. L'enjeu dans ces méthodes réside dans la difficulté de séparer l'azote de l'éthylène, et chaque méthode a un taux de récupération et une pureté lui sont propre.

La distillation cryogénique donne la pureté la plus élevée d'éthylène, et un taux de récupération de 97%, un changement dans le système de purification existant, avec un taux de récupération de 89%.

A la fin, une conclusion qui tente faire une comparaison entre les deux procédés, on aurait voulu achever notre travail avec une étude technico-économique pour bien aider la comparaison entre les procédés proposés.

Mots Clés : PEHD, récupération, éthylène, purification, distillation cryogénique.

Abstract

The objective of our work is the recovery of ethylene from off-gases, by proposing two methods used in similar petrochemical units, cryogenic distillation, and a modification of the current purification system. The challenge with these methods is the difficulty in separating the nitrogen from the ethylene, and each method has its own recovery rate and purity.

Cryogenic distillation gives the highest purity of ethylene, and a recovery of 97%, a modification of the current purification system, with a recovery of 89%.

At the end, a conclusion that attempts to make a comparison between the two processes, we would have liked to complete our work with a technical-economic study to help the comparison between the proposed processes.

Key words: HDPE, recovery, ethylene, purification, cryogenic distillation.

نبذة مختصرة

الهدف من عملنا هو استعادة الإيثيلين الموجود في النفايات السائلة الغازية، من خلال اقتراح طريقتين مستخدمتين في وحدات بتروكيماوية مماثلة، التقطير المبرد، وتعديل نظام التنقية الحالي. يتمثل التحدي الذي تواجهه هذه الطرق في صعوبة فصل النيتروجين عن الإيثيلين، ولكل طريقة معدل استرداد ونقاوة خاصة بها

يعطي التقطير المبرد أعلى درجة نقاء للإيثيلين، ومعدل استرداد 97٪، وتعديل نظام التنقية الحالي، بمعدل استرداد 89٪.

في النهاية، وهو استنتاج يحاول إجراء مقارنة بين العمليتين، كنا نرغب في إكمال عملنا بدراسة تقنية اقتصادية للمساعدة في المقارنة بين العمليات المقترحة

الكلمات المفتاحية: البولي إيثيلين عالي الكثافة، الاسترداد، الإيثيلين، التنقية، التقطير المبرد

Remercîment

Cette étude a été réalisée au niveau complexe pétrochimique CP2K, dans le cadre de mise en situation professionnel. Nous remercions d'abord M .KADDOUR pour son encadrement et son suivi durant ce stage. Nos remerciements aussi à tous les enseignants de l'INH.

Nous tenons à remercier l'ensemble du personnel du CP2K, et plus particulièrement M.OUSSAMA, M.ADLENE, M.Reziouag.

Liste des figures :

Figure I.1 : Position géographique du complexe CP2K

Figure I.2 : Structure de l'unité cp2k

Figure II.1 : Classification des polymères basée sur la structure de la chaîne

Figure II.2 : Voies, types et procédés de polymérisation.

Figure II.3 : Les différents procédés de synthèse des polyéthylènes.

Figure II.4 : Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal

Figure II.5 : Mécanisme de polymérisation par catalyse d'oxyde de chrome

Figure II.6 : Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta

Figure II.7 Mécanisme de polymérisation par catalyse Ziegler-Natta

Figure II.8 : Structure d'un catalyseur de type métallocène

Figure II.9 Mécanisme de polymérisation par voie métallocène

Figure III.1 : Schéma de traitement de l'Éthylène dans la série des traiteurs

Figure III.2 : Schéma de traitement de l'hexène

Figure III.3. PROCÉDE AXENS

Figure III.4 : PROCÉDE LUMMUS

Figure III.5 : Schéma de système de dégazage de l'isobutane

Figure III.6 : Schéma de système de recyclage de traitement recyclé

Figure III.7: Schéma de traitement de l'hydrogène

Figure IV.1 : Évolution de l'enthalpie d'un système réactionnel exothermique

Figure V.1 : Réacteur agité en phase liquide

Figure V.2 : Réacteur agité à double enveloppe De Dietrich®.

Figure V.3 : Réacteur tubulaire

Figure V.4 : Réacteur du procédé.

Figure V.5 : Schéma montrant le réacteur du procédé.

Figure V.6 : schéma montrant la décantation des pattes

Figure V.7 : Purification et récupération des gaz de purge et de recyclage

Figure V.8 : Colonne de purification de l'isobutane.

Figure VI.1 Système de purification dans le CP1K.

Figure VI.2 : Schéma du système de purification

Figure VI.3 : Simulation d'une colonne de purification d'éthylène.

Figure VI.4 : Profil de température ($^{\circ}\text{C}$), en fonction du numéro de plateau.

Figure VI.5 : Profil des pertes de charge (bar), le long de la colonne.

Figure VI.6 : Profil de la fraction molaire des légers, H_2 , N_2 , C_1 , le long de la colonne.

Figure VI.7 Profil de la fraction molaire de l'éthylène dans les deux phases liquides et les vapeurs le long de la colonne.

Figure VI.8 : Schéma d'un cycle frigorifique à deux étages de compression et de détente.

Figure VI.9 : Simulation d'un cycle de réfrigération d'éthylène à deux étages de compression et de détente.

Figure VI.10 : Schéma d'une colonne de purification de l'éthylène.

Figure VI.11 : Schéma du cycle de réfrigération de propane.

Figure VI.12 : Simulation d'un cycle de réfrigération de propane.

Figure VI.12 : Schéma d'un condenseur du cycle de réfrigération d'éthylène.

Figure VI.13 : Systèmes de purification (a) actuel ; et (b) modifié.

Figure VI.14 : Schéma du système modifié donné par le HYSYS.

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations.

Tableau I.2: Production du CP2K 2009-2012

Tableau II.1 : Production annuelle d'éthène (éthylène)

Tableau II.2. Identité de la substance – Éthylène

Tableau II.3 Propriétés physiques et chimiques de l'éthylène

Tableau III.1 : Spécifications requises de l'éthylène avant traitement

Tableau III.2 : Spécifications requises de l'éthylène après traitement

Tableau III.3 : Spécifications requises de l'hexène après traitement

Tableau III.4 : Spécifications requises d'isobutane après traitement

Tableau III.5 : Composition de l'hydrogène après traitement

Tableau IV.1 : Principaux types de catalyseurs

Tableau VI.2 : Compositions et Conditions du gaz de recyclage et gaz de purge.

Tableau VI.3 : Conditions de la colonne de purification (950-173).

Tableau VI.1 : La composition de l'éthylène récupéré.

Tableau VI.2 : Composition des incondensables de la colonne de purification d'éthylène.

Tableau VI.6 : Pourcentage de récupération des constituants dans l'éthylène purifié.

Tableau VI.3 : Enthalpies et débits massiques donnés par le HYSYS.

Tableau VI.8 : Composition d'Off gas pour les deux systèmes en (% mol).

Tableau VI.9 : Qualité d'isobutane recyclé pour les deux systèmes.

Tableau VI.10 : Conditions de la colonne de purification (950-173) pour les deux systèmes.

Tableau VI.11 : Caractéristiques du condenseur (410-173) pour les deux systèmes.

Introduction générale :

Durant la deuxième moitié du XXème siècle, les polymères ont fait l'objet d'un intérêt croissant de la part des industriels. L'objectif était d'aboutir à la production et la mise sur le marché de matériaux pouvant se substituer aux métaux et autres matières en ayant de bonnes propriétés mécaniques.

L'importance des matières polymères est telle qu'il devient difficile d'imaginer notre environnement se débarrasser de ce matériau. La production et la consommation des matières polymères sont ainsi devenues un critère de développement. Une course, a depuis longtemps été déclenchée afin de mettre à jour de nouveaux procédés donnant naissance à de nouveaux grades et à de nouvelles matières.

Depuis 1950, la production mondiale n'a cessé d'augmenter, mais c'est à partir de 1970 que cette augmentation est devenue plus sensible et ne cesse de le devenir d'avantage jusqu'à aujourd'hui. En 2010, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 265 millions de tonnes. Le polyéthylène à lui seul représente un quart de cette production en raison de son faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. De plus ce polymère permet une mise en forme généralement aisée telle que l'extrusion ou l'injection.

Il possède également d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire).

La demande en polyéthylène ne fait que croître à travers le monde et l'Algérie n'échappe pas à cette tendance. Ainsi, pour satisfaire le marché national, l'Algérie a acquis l'unité POLYMED qui se trouve au niveau du CP2K afin de réduire ses importations en polyéthylène et essayer bien au contraire d'aller dans le sens de l'exporter si excédent il ya.

Le traitement que subit la charge en amont est primordial Pour en produire un produit de spécifications internationales offrant une opportunité d'envahir le marché national à court terme et la voie internationale à moyen et long terme, nous allons dans ce travail expliquer le processus de traitement des différents inputs, les problèmes au quelles on fait face et à la fin proposer les solutions adéquates.

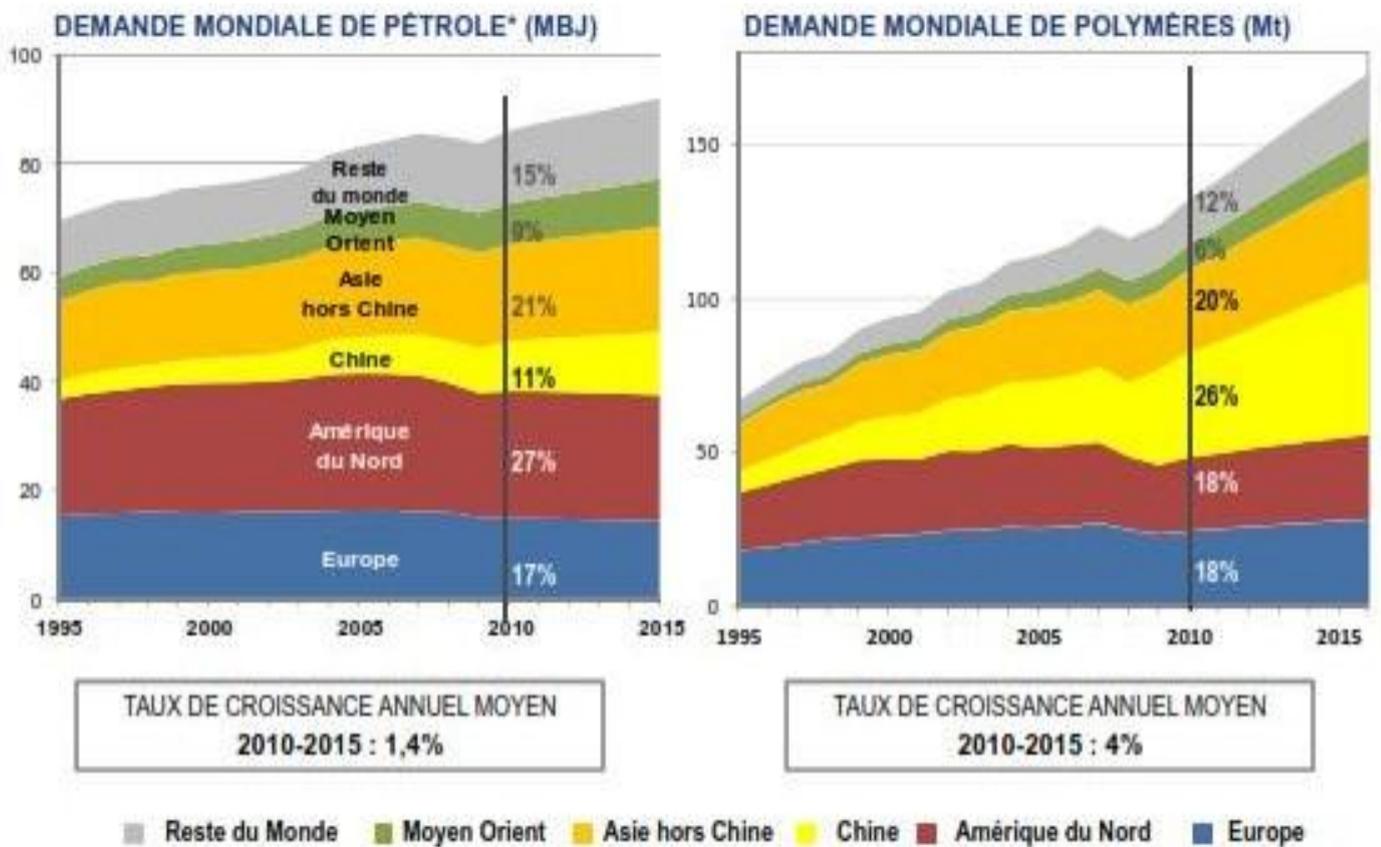


Figure 0 : L'évolution de la demande mondiale de matière plastique

Chapitre I :

Présentation du complexe CP2K

HISTORIQUE

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

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

I.1 Implantation de l'unité CP2K

Le complexe pétrochimique CP2K est implanté à l'intérieure de la zone industrielle de Skikda, d'une superficie de 166800 m²16,68 hectares dont 10% bâtis.

Il se trouve sur la cote à 06 km à l'Est du chef-lieu de la wilaya de Skikda et à une hauteur moyenne d'environ 06 m au-dessus de la mer. La position géographique est limitée 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.
- ❖ A l'Ouest : CP1K (complexe matière plastique).

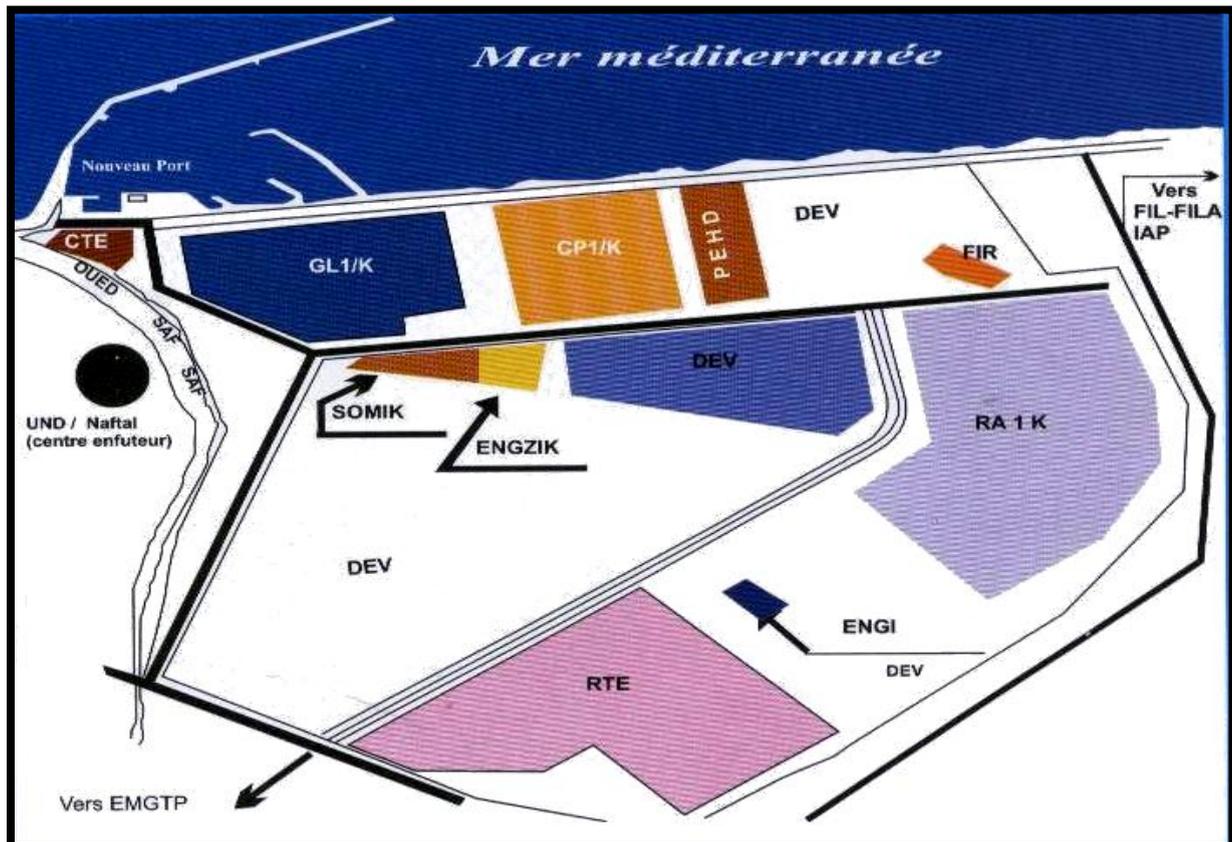


Figure I.1 : Position géographique du complexe CP2K

I.2 Description de l'usine

Le CP2K a pour but de produire du polyéthylène haute densité (PEHD) d'une capacité de 130000 tonnes/an (design). Les matières premières utilisées sont :

- **Ethylène**: C'est le réactif principal, il provient du CP1K (actuellement il est importé).
- **Isobutane**: Il fait partie du milieu réactionnel, il est considéré comme transporteur, provient GL1K située également à proximité.
- **Hexène** : Son rôle est de régler la densité du polymère et l'indice de fluidité (MI : Melt Index). Il contribue aussi dans la flexibilité, résistance et cristallisation du polymère.
- **Hydrogène** : C'est un modérateur de la chaîne ou bien régulateur de la longueur de la chaîne.

-Catalyseur : Il est à base de chrome (Cr). Son nom commercial est MAGNAPORE 963, il provient des USA.

I.3 Découpage du complexe

Le complexe est composé de 04 zones importantes qui sont :

Zone d'off site :

Les utilités (chaudières, air azote, eau dessalée, eau anti incendie, eau potable et détente de gaz).

Torche.

Stockage isobutane et hexène.

Traitement des eaux usées.

Activation catalyseur.

Zone humide :

Traiteurs.

Réacteurs.

Compresseurs.

Capacités.

Zone sèche :

Extrudeuse.

Soufflantes.

Silos de stockage produits finis (poudre et granulé).

Ensachage.

Zone bâtiment :

Bloc ADM et finance

Cantine et vestiaires

Bloc sécurité infirmerie

Magasin pièces de rechange, ateliers et bloc technique.

Sous stations haute et basse tension

Salle de contrôle process et laboratoire

I.4 Organisation du complexe CP2K :

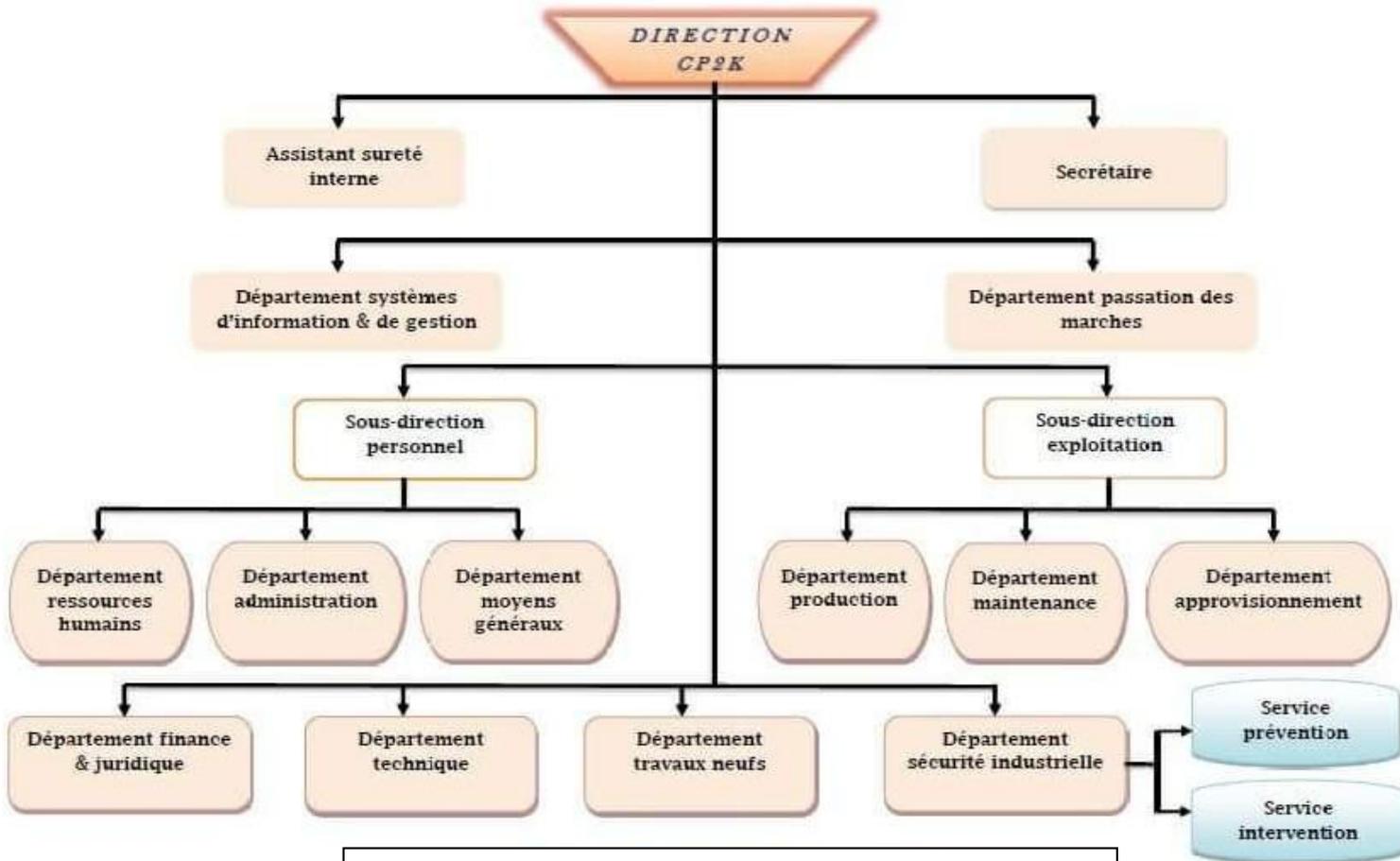


Figure I.2 : Structure de l'unité cp2k

Le complexe est constitué de deux directions :

Direction finance et administration

Direction d'exploitation qui se divise en 5 départements

I.4.1 Département Production

Il comporte les trois zones du complexe citées précédemment (zone off site, zone humide et zone sèche), qui sont regroupées dans deux types d'installations :

a. Installations principales de l'usine

Unité de préparation et de traitement des matières premières.

Réacteur où se déroulent la polymérisation et la récupération du PEHD en poudre.

Extrudeuse qui transforme la poudre en granulés.

Stockage intermédiaire (Capacité 3500 Tonnes).

Unité de conditionnement.

b. Installations auxiliaires

Production de vapeur, électricité, air.... etc. ;

Traitement des effluents ;

Stockage matières premières, utilités et additifs (Eau, Hydrogène, Hécène, Isobutane) ;

Magasin de stockage de produit fini d'une superficie de 18000 m^2 soit une capacité de 12 000 tonnes.

I.4.2 Département Technique

C'est un département très important, qui travaille en parallèle avec les autres départements, il est constitué de trois services :

Service étude/suivi : dont le travail est concentré sur les études des problèmes pouvant être rencontrés dans les différents départements, et d'apporter des modifications nécessaires. L'étude des nouveaux projets se fait aussi au niveau de ce service.

Service inspection : dont le rôle est de valider les équipements et des installations par des systèmes programmés.

Service laboratoire : dont la tâche est d'analyser en continu la matière première, le catalyseur et le produit fini.

Les différents tests et analyses réalisés au laboratoire sont :

- L'analyse de la pureté de la matière première ;
- L'activation du catalyseur à l'échelle laboratoire ;
- La production des granulés et des films par une extrudeuse soufflante à l'échelle laboratoire et des plaques par une presse ;

-Les tests mécaniques et physiques tels que : le stress cracking (la résistance à la fissuration), la résistance à la torsion, la résistance à la rupture, la résistance des films au

déchirement, l'opacité, le point de ramollissement, le temps nécessaire pour la dégradation (durée de vie), la densité, l'indice de fluidité (MFI)

I.4.3 Département Maintenance

Ce département assure l'entretien et la maintenance des équipements, il est constitué de cinq services :

- Service Méthodes : divisée en deux sections, section de planification et section de préparation
- Service Réalisation
- Service Mécanique
- Service Électricité
- Service Instrumentation

Le travail de ce département est divisé en deux parties, un travail périodique programmé pour chaque équipement, et un travail fait suite aux demandes formulées par le département de production en cas de pannes. Dans ce deuxième cas, le travail est d'abord planifié, puis préparé et en fin envoyé au service concerné qui dépend toujours du département de maintenance.

I.4.4 Département Sécurité

Le complexe CP2K comme toutes les usines comporte un département HSE (Hygiène, Sécurité et Environnement) qui, à son tour, contient deux services :

Service prévention

Service intervention

I.5 Grades du PEHD produits au niveau de CP2K

Etant donné que le PEHD trouve un bon nombre d'applications, comme la fabrication des pipes, des films plastiques pour différents usages, bouteilles etc., des grades différents doivent être produits. Ainsi, le complexe CP2K propose toute une gamme de PEHD comportant neuf grades différents. Ces derniers sont caractérisés par leur indice de fluidité et leur densité, qui sont rapportés dans le tableau suivant :

Tableau I.1: Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations.

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

I.6. Production du CP2K

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

Tableau I.2: Production du CP2K 2009-2012

L'année	2009	2010	2011	2012
Quantité (tonnes)	30011	29640	10577,44	1307,13

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 2012, année où les arrêts se sont multipliés, pour enregistrer une production de 1307 tonnes contre 30000 tonnes en 2009 et 2010.

I.7 PROCÉDE PHILIPS :

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

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

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

Il est nécessaire de soumettre les matières premières à un processus de conditionnement et de purification, afin d'obtenir le degré de pureté exigé par la réaction de polymérisation qui consiste essentiellement à produire le polyéthylène.

- **Les charges utilisées :**
 - l'éthylène en phase gazeuse, qui est la charge principale ;
 - l'isobutane en phase liquide, c'est le milieu réactionnel ;
 - l'hexène en phase liquide et Hydrogène en phase gazeuse avec de faibles quantités.
- **Le catalyseur :** l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) supporté sur la silice.
- **Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation :** les deux
- **La température :** varie de 93 à 110°C, selon le grade à produire.
- **La pression :** de 42 à 44 bars, selon la fermeture ou l'ouverture des vannes de décharge.

Il est nécessaire de soumettre les matières premières à un processus de conditionnement et de purification, afin d'obtenir le degré de pureté exigé par la réaction de polymérisation qui consiste essentiellement à produire le polyéthylène.

Chapitre II :

Introduction à la polymérisation de l'éthylène

II.1 Généralité sur l'éthylène :

II.1.1 L'importance de l'éthylène à l'échelle internationale :

L'éthylène, un élément clé du plastique et vital pour l'industrie manufacturière de notre pays, a été mis à l'honneur en raison de l'impact de l'ouragan Harvey sur son processus de production. Alors, qu'est-ce que l'éthylène exactement et quel impact a-t-il sur la fabrication et notre vie quotidienne ?

Utilisant le pétrole ou le gaz naturel comme matière première, les usines pétrochimiques utilisent le processus de craquage pour extraire l'éthylène. Le pétrole ou le gaz naturel est chauffé à la vapeur pour dissoudre les liaisons moléculaires, et le gaz éthylène émis est séparé et envoyé aux usines de traitement.

Ces usines peuvent transformer l'éthylène en composés chimiques et en plastiques, que les fabricants utilisent pour produire de nombreux produits très demandés et utilisés dans la vie quotidienne. Comme détaillé par [Bloomberg](#), l'éthylène est développé en quatre composés différents, qui à leur tour sont développés en plusieurs produits ménagers et autres :

Polyéthylène (plastique) - utilisé pour fabriquer des emballages alimentaires, des bouteilles, des sacs et d'autres produits à base de plastique.

Oxyde d'éthylène / Ethylène glycol - devient du polyester pour les textiles, ainsi qu'un antigel pour les moteurs d'avion et les ailes.

Dichlorure d'éthylène - celui-ci, à son tour, devient un produit en vinyle utilisé dans les tuyaux en PVC, les revêtements, les dispositifs médicaux et les vêtements.

Styrène - caoutchouc synthétique présent dans les pneus, ainsi que l'isolation en mousse.

La fabrication de polymères est la principale utilisation de l'éthylène. Le poly(éthène) représente environ 60 % de la demande mondiale d'éthène (HDPE 28 %, LLDPE 18 %, LDPE 14 %), tandis que le dichloro-1,2-éthane, le précurseur du chloroéthène et donc du PVC, représente une part supplémentaire. 11 %. L'éthylbenzène, la voie vers le poly(phényléthène), utilise 5 % supplémentaires ¹.

Environ 16 % de l'éthène est utilisé dans le monde pour fabriquer de l'[époxyéthane](#) (oxyde d'éthylène).

Tableau II.1 : Production annuelle d'éthène (éthylène)

Monde	134 millions de tonnes ¹
Asie-Pacifique	50 millions de tonnes ¹
NOUS	25 millions de tonnes ²
L'Europe	20 millions de tonnes ³
Moyen-Orient	20 millions de tonnes ¹

Données de :

1. Calculé à partir des données, Nexant et ChemVision. Données estimées pour 2014

2. 2015 Guide to the Business of Chemistry, American Chemistry Council 2016. Données pour 2014
3. Petrochemicals Europe 2016. Données pour 2015

Une grande partie de l'éthène produit au Moyen-Orient provient d'Arabie saoudite, 17 millions de tonnes par an, avec une raffinerie produisant plus de 2 millions de tonnes par an, la 4e plus grande usine de production d'éthène au monde. [10]

II.1.2 la production de l'éthylène :

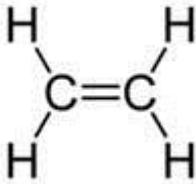
Identité de la substance

Nom de la substance

Aux fins du présent document, la substance dont il est question ici est appelée l'éthène - bien que plus communément appelée éthylène - étant donné qu'elle est en conformité avec les plus récentes recommandations de l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) relatives à cette substance (IUPAC, 1993). Des renseignements relatifs à l'identité de l'éthylène figurent dans le **Tableau II.2**

Tableau II.2. Identité de la substance – Éthylène

Numéro de registre du Chemical Abstracts Service (n° CAS) :	74-85-1
Nom dans la LIS	Éthylène
Noms relevés dans les National Chemical Inventories (NCI) <small>Note de page Tableau II.2 [a]</small>	<i>Ethene (TSCA, AICS, ECL, SWISS, PICCS, ASIA-PAC, NZIoC) Éthylène (EINECS) Ethylene (ENCS et PICCS)</i>
Autres noms	<i>Éthène (ethene), acétène (acetene), hydrogène bicarboné (bicarburetted hydrogen), gaz oléfiant (olefiant gas) et Elayl</i>
Groupe chimique (groupe de la LIS)	<i>Produits chimiques organiques définis</i>
Principale classe chimique ou utilisation	<i>Organiques</i>

Formule chimique	C_2H_4
Structure chimique	
SMILES <small>Note de page Tableau II.2 [b]</small>	$C=C$
Masse moléculaire	28,05 g/mol

National Chemical Inventories (NCI), 2007 : AICS (inventaire des substances chimiques de l'Australie); ASIA-PAC (listes des substances de l'Asie-Pacifique); ECL (liste des substances chimiques existantes de la Corée); EINECS (Inventaire européen des substances chimiques commerciales existantes); ENCS (inventaire des substances chimiques existantes et nouvelles du Japon); NZIoC (inventaire des substances chimiques de la Nouvelle-Zélande); PICCS (inventaire des produits et substances chimiques des Philippines); SWISS (Liste des toxiques 1 et inventaire des nouvelles substances notifiées de la Suisse); TSCA (inventaire des substances chimiques visées par la *Toxic Substances Control Act* des États-Unis).

Simplified Molecular Input Line Entry System.

II.1.3 Propriétés physiques et chimiques

En général, l'éthène se trouve sous la forme de gaz dans des conditions environnementales normales, tel qu'il est indiqué par sa pression de vapeur, et il se répartit de préférence dans l'atmosphère à partir de plans d'eau et de la surface du sol (Mackay *et al.*, 2003).

Le tableau 2 présente différentes propriétés physiques et chimiques de l'éthène qui se rapportent à son devenir dans l'environnement. [10]

Tableau II.3 Propriétés physiques et chimiques de l'éthylène

Propriété	Type	Valeur	Température (°C)	Référence
Point de fusion (°C)	Expérimental	-169,4	-	O'Neil <i>et al.</i> , 2001
Point d'ébullition (°C)	Expérimental	de -102,4 à -103,7	-	O'Neil <i>et al.</i> , 2001

Tableau II.3 Propriétés physiques et chimiques de l'éthylène

Propriété	Type	Valeur	Température (°C)	Référence
Facteur de conversion Note de page Tableau II.3 [a]	Calculé	1 mg/m ³ = 0,87 ppm 1 ppm = 1,15 mg/m ³	25	CIRC, 1994
Pression de vapeur (MPa)	Expérimental	4,27	0	OCDE, 1998
Pression de vapeur (MPa)	Extrapolé	6,95	25	Daubert et Danner, 1985
Densité de vapeur relative (air = 1)		0,9686		CIRC, 1994
Densité de vapeur (kg/m ³)		1,261	0	CGAI, 1999
Masse volumique		0,978	0	CGAI, 1999
Solubilité dans l'eau (mg/L)	Expérimental	280	0	IUCLID, 1995
Solubilité dans l'eau (mg/L)	Expérimental	131	25	McAuliffe, 1966
Constante de la loi de Henry (Pa·m ³ /mol)	Calculé à partir de la pression de vapeur	2,17 × 10 ⁴	25	SRC, 2005
Coefficient de partage octanol-eau - log K _{oe} (sans dimension; log K _{oe} harmonisé de solubilité 3)	Extrapolé	1,85		Schenker <i>et al.</i> , 2005
Constantes de la vitesse de réaction dans l'air (cm ³ /molécule/s)	Calculé - OH•	7,9 × 10 ⁻¹²	25 (à 100 kPa)	Atkinson <i>et al.</i> , 2006
Constantes de la vitesse de réaction dans l'air (cm ³ /molécule/s)	Calculé - NO ₃	2,1 × 10 ⁻¹⁶	25 (à 100 kPa)	Atkinson <i>et al.</i> , 2006
Constantes de la vitesse de réaction dans l'air (cm ³ /molécule/s)	Calculé - O ₃	1,6 × 10 ⁻¹⁸	25 (à 100 kPa)	Atkinson <i>et al.</i> , 2006

Le facteur de conversion représente la valeur en parties par million (ppm) convertie en mg/m^3 et vice versa.

II.1.4 Production de l'éthylène :

En général, la charge d'alimentation la plus courante pour la production d'éthylène est l'éthane en raison de son rendement élevé en éthylène. L'éthylène est actuellement produit commercialement par le craquage thermique de l'éthane, du propane ou du naphte avec de la vapeur à des températures élevées. Les autres voies de production, outre le vapocraquage classique, sont le craquage en lit fluidisé et la pyrolyse catalytique. En plus de ces voies, de nouvelles méthodes comme Le procédé de transformation du méthanol en oléfines (MTO), le procédé Fischer-Tropsch et la récupération des effluents gazeux des raffineries sont également en cours de développement. Assez récemment, d'autres nouvelles méthodes de production d'éthylène (par exemple, la déshydrogénation oxydative de l'éthane (ODHE)) ont été explorées. Cette approche de la déshydrogénation oxydative semble être une bonne option pour la production future d'éthylène à une température et une pression relativement basses, et également en utilisant des matières premières moins chères comme l'éthane.

II.1.4.1 STEAM CRACKING :

Le vapocraquage (AIE, 2004) désigne généralement la production de produits chimiques précieux dans laquelle les hydrocarbures saturés sont décomposés en hydrocarbures plus petits. La technologie du vapocraquage est considérée comme l'épine dorsale de nombreux procédés industriels, malgré certains problèmes associés à ces procédés, par exemple :

- i) la facilité de désactivation du catalyseur causée par le dépôt de carbone,
- ii) l'apparition d'une quantité importante de réactions secondaires
- iii) le coût d'exploitation élevé causé par les besoins énergétiques importants (par exemple, des températures supérieures à 800°C sont généralement essentielles).

Techniquement, le gaz naturel entre d'abord dans l'unité de séparation des gaz pour obtenir différents types d'hydrocarbures (par exemple, de l'éthane).

Ensuite, les gaz d'alimentation sont craqués thermiquement (jusqu'à 1100°C) en présence de vapeur à l'aide de fours de pyrolyse pour produire des hydrocarbures plus légers. À ce stade, deux réactions chimiques se produisent : la scission des liaisons simples C-H et C-C. Les produits obtenus lors de cette étape dépendent de la composition de la charge d'alimentation, du rapport hydrocarbures/vapeur et de la température de craquage. Après avoir atteint la température de craquage, le mélange de gaz chauds est rapidement refroidi dans les échangeurs de la ligne de transfert (TLE) à $550\text{-}650^\circ\text{C}$. Les TLE seront ensuite refroidis à 300°C pour éviter la dégradation par des réactions secondaires et générer de la vapeur à haute pression pour entraîner les compresseurs. [13]

II.1.4.2 Craquage catalytique fluide :

Le craquage catalytique fluide (FCC) (Gary, Handwerk et Kaiser, 2007) est important pour convertir les charges d'alimentation lourdes en hydrocarbures oléfiniques légers tels que l'essence et les distillats. Historiquement, le FCC a été découvert en 1942, et il reste le principal procédé

de conversion secondaire dans les raffineries de pétrole. Il utilise un catalyseur d'alumine dans un réacteur à lit fluidisé, qui est généralement préparé par le broyage de pierres ponce ; ces pierres contiennent principalement de petites particules d'oxyde d'aluminium et de silice. Le FCC utilise des matériaux solides et de la chaleur pour briser les grosses molécules de gazole en molécules plus petites, qui forment l'essence, le distillat et d'autres produits de plus grande valeur comme le butane et le propane. Ces matières sont ensuite traitées pour les séparer en gaz combustible, en propane, en propylène, en butane et en butane, qui peuvent être utilisés pour différentes applications. Techniquement, trois étapes de base sont impliquées dans le craquage catalytique. La première étape implique la réaction entre la charge et le catalyseur et le craquage en différents hydrocarbures. La deuxième étape consiste à régénérer le catalyseur en brûlant le coke et en le remettant en circulation dans le réacteur. La troisième étape consiste à séparer le flux d'hydrocarbures craqués en plusieurs produits tels que l'essence. Ces produits ont généralement une très faible concentration de soufre et d'autres contaminants, qui doivent être désulfurés et reformés avant de pouvoir être mélangés à des produits finis (par exemple, de l'essence). D'autre part, l'hydrocraquage est la principale source de production de carburéacteur, de kérosène et de diesel. Ces produits contiennent une très faible concentration de soufre.

En outre, une faible concentration d'éthylène obtenue par FCC peut également être utilisée comme charge d'alimentation pour certains procédés particuliers tels que la production d'éthylbenzène (EB) et la métathèse. En outre, les flux de produits du FCC dans la gamme C4-C8 peuvent également être utilisés pour produire de l'éthylène, du propylène et du butylène.[13]

II.1.4.3 DÉS HYDROGÉNATION OXYDATIVE DE L'ÉTHANE (ODHE) :

Les oléfines légères (par exemple, l'éthylène) sont principalement obtenues par vapocraquage des charges d'hydrocarbures (par exemple, Matar & Hatch, 2001) et par déshydrogénation catalytique des alcanes légers (par exemple, CA Patent 2701089 A1, 2011). Ces procédés endothermiques sont généralement réalisés à des températures élevées (généralement >800 °C), et deviennent donc gourmands en énergie. En outre, des réactions secondaires importantes et la désactivation du catalyseur sont possibles en raison du dépôt de coke. Cependant, des recherches approfondies sont en cours pour surmonter certains de ces inconvénients et rendre la réaction exothermique et la faire fonctionner à des températures relativement plus basses et à la pression atmosphérique.

Dans le cadre de ces activités, la déshydrogénation oxydative de l'éthane (ODHE) est considérée comme l'alternative la plus intéressante pour la production d'éthylène, qui ne nécessite pas d'apport de chaleur interne. Au cours des deux dernières décennies, il a été rapporté que l'ODHE a été étudiée en utilisant plusieurs systèmes de catalyseurs, y compris des oxydes de métaux alcalins, alcalino-terreux, de terres rares et de métaux de transition. ont obtenu un rendement en éthylène de 46 % avec une sélectivité élevée (environ 90 %) en utilisant un catalyseur à oxyde mixte NiBbOx. En outre, certains catalyseurs prometteurs basés sur des catalyseurs à oxydes mixtes MoVTenbO multi composants ont été rapportés et ont présenté une bonne activité catalytique envers l'ODHE avec une sélectivité élevée en éthylène ($\geq 80\%$) à une conversion élevée de l'éthane ($>80\%$). Il a également été rapporté ailleurs que l'éthylène avec un rendement de presque 75% a été obtenu en utilisant des chlorures alcalins fondus tels que LiCl, KCl, NaCl, Li-K-Cl, Li-Na-Cl, Li-Sr-Cl, et Li-Ba-Cl, qui sont supportés par Dy₂O₃/MgO. Cependant, l'utilisation de ces matériaux contenant du chlorure peut générer différents sous-produits

contenant du Cl, qui sont considérés comme nuisibles pour l'environnement. Ces sous-produits nocifs sont une grande préoccupation à l'échelle industrielle car leur séparation nécessite des coûts supplémentaires, ce qui rend ce processus coûteux et peu attractif.

Il est intéressant de noter que le point de fusion du chlorure contrôle inversement la sélectivité vis-à-vis de l'éthane. Lorsque la température augmente, la sélectivité augmente linéairement en dessous du point de fusion. Cependant, une augmentation supplémentaire de la température de réaction au-dessus du point de fusion n'affecte pas la sélectivité, qui reste constante.

Parmi ces catalyseurs, les systèmes d'oxyde de métal de transition (par exemple, les catalyseurs à base de Mo) gagnent en importance en raison de leur nature sélective.

Ont rapporté des remarques générales après une étude Raman operando de la structure moléculaire et de la réactivité de l'oxyde de molybdène(VI) supporté sur TiO₂ (anatase) pour l'ODHE. Les propriétés structurales et catalytiques de catalyseurs MoO₃ supportés sur ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ et SiO₂ avec des densités de surface de Mo dans la gamme de 0,5-18,5 Mo/nm² ont également été étudiés pour l'ODHE en utilisant la spectroscopie Raman in situ et des mesures d'activité catalytique à 400-540 °C .

En outre, différents groupes de recherche ont également étudié les propriétés structurales et catalytiques des systèmes de Mo supportés par Al par spectroscopie Raman in situ à 400-550 °C. Ils ont suggéré que l'ancrage des liaisons Mo-O du support est significatif pour la réactivité de l'ODH, suggérant par conséquent que le support et les espèces de Mo jouent un rôle clé dans la performance catalytique.

II.1.4.4 AUTRES PROCÉDÉS DE PRODUCTION D'ÉTHYLÈNE :

Outre la technologie de production d'éthylène décrite ci-dessus, de nouveaux procédés de production d'éthylène ont également été signalés. Ces procédés comprennent le MTO, la voie Fischer-Tropsch et la récupération des effluents gazeux.

II.2 les polymères et polymérisation :

Définition :

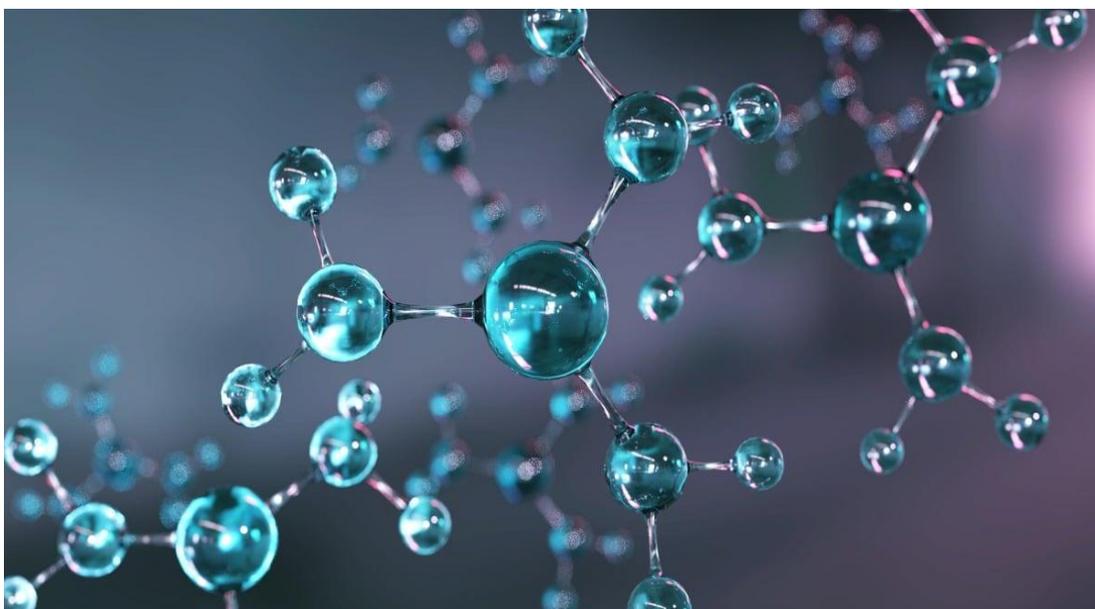
Un polymère est une grosse molécule ou une macromolécule qui est essentiellement une combinaison de plusieurs sous-unités. Le terme polymère en grec signifie « plusieurs parties ». Les polymères peuvent être trouvés tout autour de nous. Du brin de notre ADN qui est un biopolymère naturel au polypropylène qui est utilisé dans le monde entier comme plastique.

Les polymères peuvent être naturellement présents dans les plantes et les animaux (polymères naturels) ou peuvent être fabriqués par l'homme (polymères synthétiques). Différents

polymères ont un certain nombre de propriétés physiques et chimiques uniques grâce auxquelles ils trouvent une utilisation dans la vie quotidienne.

Les polymères sont tous créés par le processus de polymérisation dans lequel leurs éléments constitutifs appelés monomères, sont mis à réagir ensemble pour former des chaînes polymères, c'est-à-dire des réseaux tridimensionnels formant les liaisons polymères.

Le type de mécanisme de polymérisation utilisé dépend du type de groupes fonctionnels attachés aux réactifs. Dans le contexte biologique, presque toutes les macromolécules sont soit complètement polymères, soit constituées de grandes chaînes polymères.



II.2.1 Classification des polymères

Les polymères ne peuvent être classés dans une seule catégorie en raison de leurs structures complexes, de leurs comportements différents et de leurs vastes applications. Nous pouvons donc classer les polymères sur la base des considérations suivantes.

a. Classification des polymères basée sur la source de disponibilité

Il existe trois types de classification dans cette catégorie, à savoir les polymères naturels, synthétiques et semi-synthétiques.

➤ **Polymères naturels :**

Ils se produisent naturellement et se trouvent dans les plantes et les animaux. Par exemple, les protéines, l'amidon, la cellulose et le caoutchouc. Pour ajouter, nous avons également des polymères biodégradables appelés biopolymères.

➤ **Polymères semi-synthétiques :**

Ils sont dérivés de polymères naturels et subissent d'autres modifications chimiques. Par exemple, le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose.

➤ **Polymères synthétiques :**

Ce sont des polymères fabriqués par l'homme. Le plastique est le polymère synthétique le plus courant et le plus utilisé. Il est utilisé dans les industries et divers produits laitiers. Par exemple, nylon-6, 6, polyéthers, etc.

b. Classification des polymères basée sur la structure de la chaîne monomère

Cette catégorie a les classifications suivantes :

➤ **Polymères linéaires**

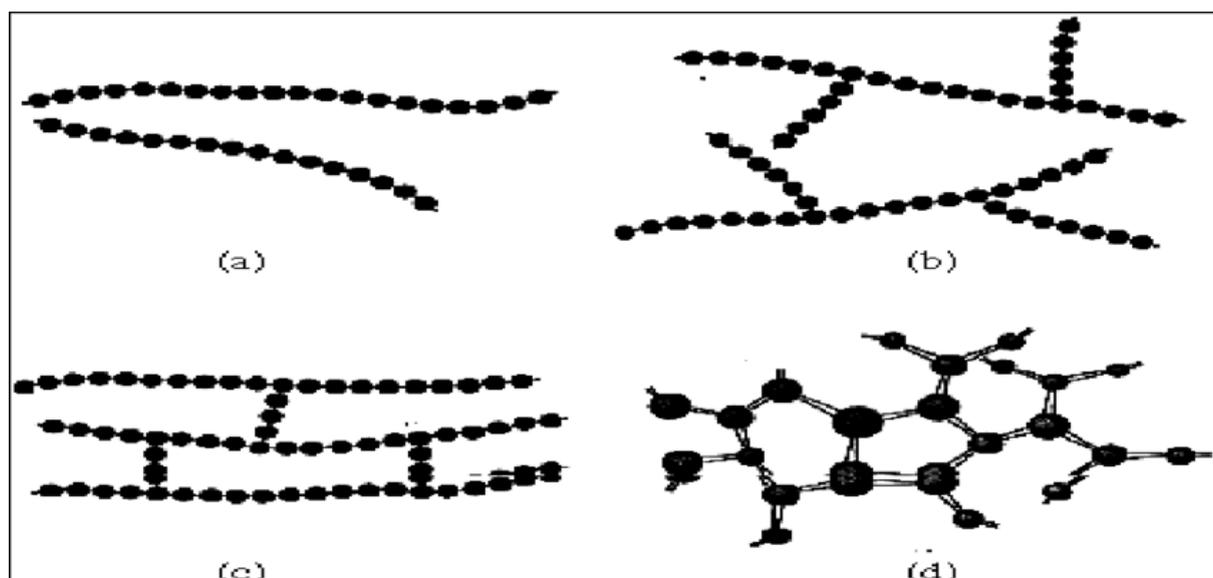
La structure des polymères contenant des chaînes longues et droites entre dans cette catégorie. Le PVC, c'est-à-dire le chlorure de poly-vinyle est largement utilisé pour la fabrication de tuyaux et de câbles électriques est un exemple de polymère linéaire.

➤ **Polymères à chaîne ramifiée**

Lorsque les chaînes linéaires d'un polymère forment des ramifications, ces polymères sont alors classés dans la catégorie des polymères à chaîne ramifiée. Par exemple, le polyéthylène basse densité.

➤ **Polymères réticulés**

Ils sont composés de monomères bifonctionnels et trifonctionnels. Ils ont une liaison covalente plus forte par rapport aux autres polymères linéaires. La bakélite et la mélamine sont des exemples dans cette catégorie.



a) Linear polymers b) Branched polymers c) Cross-linked d) Network polymer

Figure II.1 : Classification des polymères basée sur la structure de la chaîne

c. Classification basée sur la polymérisation

Polymérisation par addition : exemple, polyéthane, téflon, chlorure de polyvinyle (PVC)

Polymérisation par condensation : Exemple, Nylon -6, 6, pérylène, polyesters.

d. Classification basée sur les monomères

Homomère: Dans ce type, un seul type d'unité monomère est présent. Par exemple, le polyéthylène

Hétéropolymère ou copolymère : Il se compose de différents types d'unités monomères. Par exemple, le nylon -6, 6

e. Classification basée sur les forces moléculaires :

Élastomères : Ce sont des solides caoutchouteux où des forces d'interaction faibles sont présentes. Par exemple, Caoutchouc.

Fibres : fortes, résistantes, à haute résistance à la traction et de fortes forces d'interaction sont présentes. Par exemple, nylon -6, 6.

Thermoplastiques : Ceux-ci ont des forces d'attraction intermédiaires. Par exemple, le chlorure de polyvinyle.

Polymères thermodurcissables : Ces polymères améliorent grandement les propriétés mécaniques du matériau. Il offre une meilleure résistance aux produits chimiques et à la chaleur. Par exemple, les phénoliques, les époxydes et les silicones.

II.2.2 Structure des polymères :

La plupart des polymères qui nous entourent sont constitués d'un squelette hydrocarboné. Un squelette hydrocarboné étant une longue chaîne d'atomes de carbone et d'hydrogène liés, possible en raison de la nature tétravalente du carbone.

Quelques exemples de polymère à squelette hydrocarboné sont le polypropylène, le polybutylène, le polystyrène. En outre, il existe des polymères qui, au lieu du carbone, ont d'autres éléments dans leur squelette. Par exemple, le nylon, qui contient des atomes d'azote dans le squelette de l'unité répétée.

II.2.3 Types de polymères :

Sur la base du type de chaîne principale, les polymères peuvent être divisés en :

Polymères organiques : Squelette carboné.

Polymères Inorganiques : Squelette constitué d'éléments autres que le carbone. Image des polymères

Sur la base de leur synthèse :

Polymères naturels

Polymères synthétiques

Polymères biodégradables

Les polymères dégradés et décomposés par des micro-organismes tels que des bactéries sont appelés polymères biodégradables. Ces types de polymères sont utilisés dans les bandages chirurgicaux, les revêtements de capsules et en chirurgie. Par exemple, Poly hydroxybutyrate co vel [PHBV]

Polymères haute température

Ces polymères sont stables à haute température. En raison de leur poids moléculaire élevé, ceux-ci ne sont pas détruits même à des températures très élevées. Ils sont largement utilisés dans les industries de la santé, pour la fabrication d'équipements de stérilisation et dans la fabrication d'objets résistants à la chaleur et aux chocs.

Peu de polymères importants sont :

Polypropylène : C'est un type de polymère qui se ramollit au-delà d'une température spécifique lui permettant d'être moulé et en refroidissant il se solidifie. En raison de sa capacité à être facilement moulé dans diverses formes, il a de nombreuses applications.

Certains d'entre eux se trouvent dans les équipements fixes, les composants automobiles, les conteneurs réutilisables, les haut-parleurs et bien plus encore. En raison de sa surface d'énergie relativement faible, le polymère est fusionné avec le processus de soudage et n'utilise pas de colle.

Polyéthylène : C'est le type de plastique le plus répandu autour de nous. Principalement utilisé dans les emballages, des sacs en plastique aux bouteilles en plastique. Il existe différents types de polyéthylène mais leur formule commune étant $(C_2H_4)_n$.

II.2.4 Propriétés des polymères :

Propriétés physiques

À mesure que la longueur de la chaîne et la réticulation augmentent, la résistance à la traction du polymère augmente.

Les polymères ne fondent pas, ils changent d'état de cristallin à semi-cristallin.

Propriétés chimiques

Comparé aux molécules conventionnelles avec différentes molécules latérales, le polymère est activé avec une liaison hydrogène et une liaison ionique résultant en une meilleure force de réticulation.

Les chaînes latérales de liaison dipôle-dipôle permettent au polymère une grande flexibilité.

Les polymères avec les chaînes de liaison des forces de Van der Waals sont connus pour être faibles, mais donnent au polymère un point de fusion bas.

Propriétés optiques

En raison de leur capacité à modifier leur indice de réfraction avec la température comme dans le cas du PMMA et de l'HEMA : MMA, ils sont utilisés dans les lasers pour des applications en spectroscopie et des applications analytiques.

II.2.5 Quelques polymères et leurs monomères :

Le polypropylène, également connu sous le nom de polypropylène, est composé de propène monomère.

Le polystyrène est un polymère aromatique, naturellement transparent, composé de styrène monomère.

Le chlorure de polyvinyle (PVC) est un polymère plastique composé de chlorure de vinyle monomère.

La résine urée-formaldéhyde est un plastique non transparent obtenu en chauffant du formaldéhyde et de l'urée.

Le Glyptal est composé de monomères éthylène glycol et acide phtalique.

La bakélite ou polyoxybenzylméthylèneglycolanhydride est un plastique composé de monomères phénol et aldéhyde.

II.2.6 La polymérisation :

La polymérisation désigne la réaction chimique ou le procédé par lesquels des petites molécules (par exemple des hydrocarbures de deux à dix atomes de carbone) réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées. Les molécules initiales peuvent être des monomères ou des pré-polymères ; la synthèse conduit à des polymères.

Types de réactions de polymérisation :

Polymérisation par addition

Ceci est également appelé polymérisation par croissance de chaîne. En cela, de petites unités monomères se rejoignent pour former un polymère géant. A chaque étape, la longueur de la chaîne augmente. Par exemple, la polymérisation de l'éthane en présence de peroxydes

Polymérisation par condensation

Dans ce type, les petites molécules telles que H₂O, CO, NH₃ sont éliminées lors de la polymérisation (polymérisation par croissance par étapes). Généralement, les composés organiques contenant des groupes bifonctionnels tels que les idoles, les -dials, les diamines, les acides dicarboxyliques subissent ce type de réaction de polymérisation. Par exemple, Préparation du nylon -6,

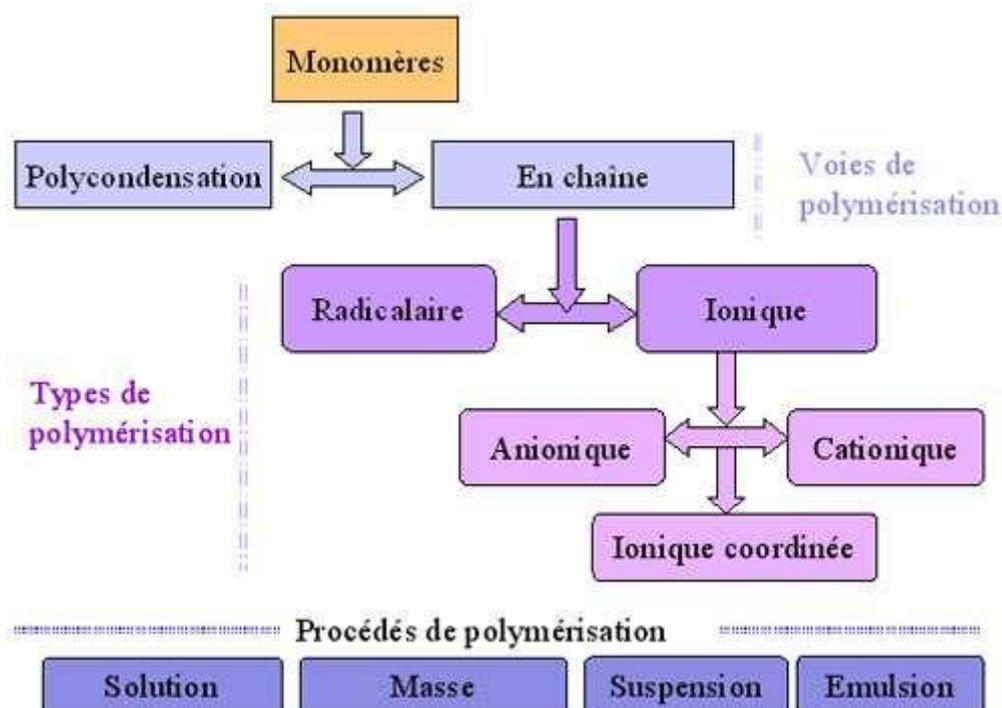


Figure II.2 : Voies, types et procédés de polymérisation.

II.3 le polyéthylène :

II.3.1. Modes de synthèse des polyéthylènes :

Le polyéthylène est issu de la polymérisation du monomère éthylène seul pour former un homopolymère, ou en présence d'un comonomère de type 1-alcène pour former un copolymère. Les deux voies essentielles pour fabriquer des polyéthylènes de haute densité sont des réactions de polymérisation catalysées par des systèmes à base d'oxyde de chrome ou des composés organométalliques de type Ziegler-Natta. Depuis quelques années est apparue une voie de synthèse catalytique à base d'espèces dites métallocènes, permettant d'accéder à des PE plus homogènes. [1]

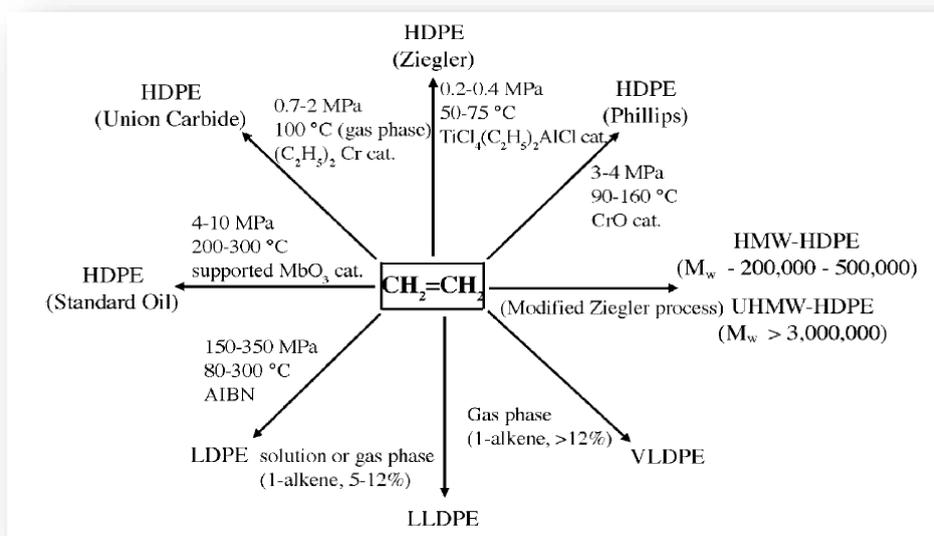


Figure II.3 : Les différents procédés de synthèse des polyéthylènes.

II.3.2 Polymérisation catalysée par un oxyde métallique :

Ce type de polymérisation a lieu dans des conditions de température et de pression moyennes. Il y a deux procédés qui utilisent les oxydes métalliques comme catalyseur, le procédé Phillips avec

comme catalyseur l'oxyde de chrome et le procédé Standard Oil, connu aussi sous le nom d'Indiana avec l'oxyde de molybdène. La méthode la plus couramment employée vient du procédé Phillips. Les oxydes de chrome (**Figure II.4**) sont les catalyseurs les plus largement utilisés pour la production de polyéthylène haute densité, avec un peu plus de la moitié de la production mondiale. Ils sont supportés par un support de silice poreuse, ou d'aluminosilicate à faible teneur en alumine. [1]

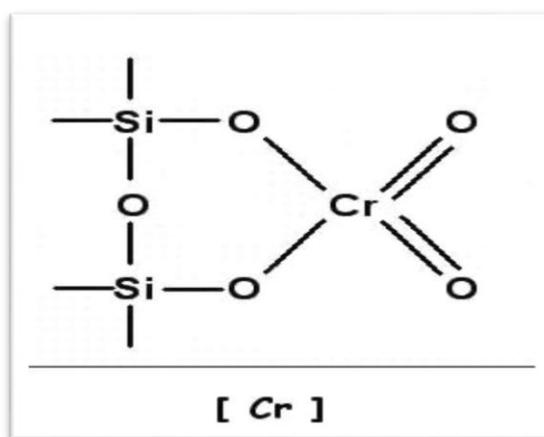


Figure II.4 : Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal

Un mécanisme probable est proposé en Figure 3. La première étape de la synthèse consiste en l'imprégnation d'un support de silice hautement poreuse ou d'aluminosilicate avec une solution aqueuse d'acide chromique ou de trioxyde de chrome. Après séchage le catalyseur est activé par chauffage à 500-700°C dans un environnement oxydant, conduisant à des espèces chromate en surface, précurseurs des sites actifs. En milieu éthylène à haute température (dans le réacteur), se produit une réduction de l'état de valence (pouvant aller du Cr^{II} au Cr^V selon les mécanismes). La polymérisation prend alors place à partir du site actif comprenant une liaison Cr-C qui complexe une molécule d'éthylène. Cette molécule s'insère alors entre les atomes de chrome et de carbone ; l'opération se répète pour former la chaîne polymère. [1]

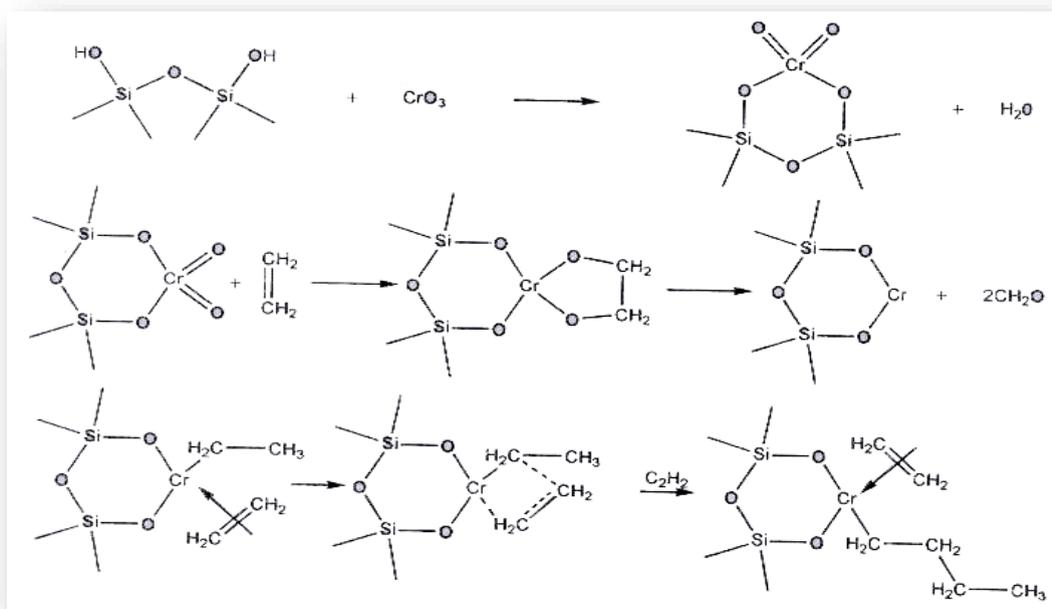


Figure II.5 : Mécanisme de polymérisation par catalyse d'oxyde de chrome

II.3.3 Polymérisation de type Ziegler-Natta :

Cette voie de synthèse a lieu dans des conditions de températures et de pression relativement faibles, légèrement inférieures aux conditions précédentes. La variété de catalyseurs est immense. De manière générale, ils consistent en un complexe entre un organométallique (du groupe I-III), avec un sel de métal de transition (groupe IV-VIII). L'exemple le plus typique pour la synthèse de PEHD, présenté en Figure 1.4, est le cas du chlorure de triéthyl aluminium (AlEt_3) avec le tétrachlorure de titane (TiCl_4). [1]

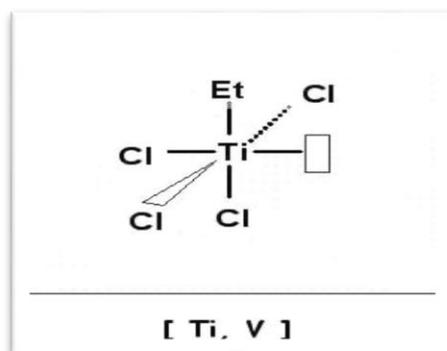


Figure II.6 : Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta

Le site actif de cette polymérisation comprend un atome de titane complexé à 4 atomes de chlore et un groupe alkyle dans une configuration octaédrique, avec un site vacant. Ce dernier permet à une molécule d'éthylène de complexer l'atome de titane. Dans l'étape suivante la molécule d'éthylène s'insère entre le métal et le groupe alkyle, créant un nouveau site vacant et permettant la répétition de l'opération qui conduit à une chaîne de PE. [1]

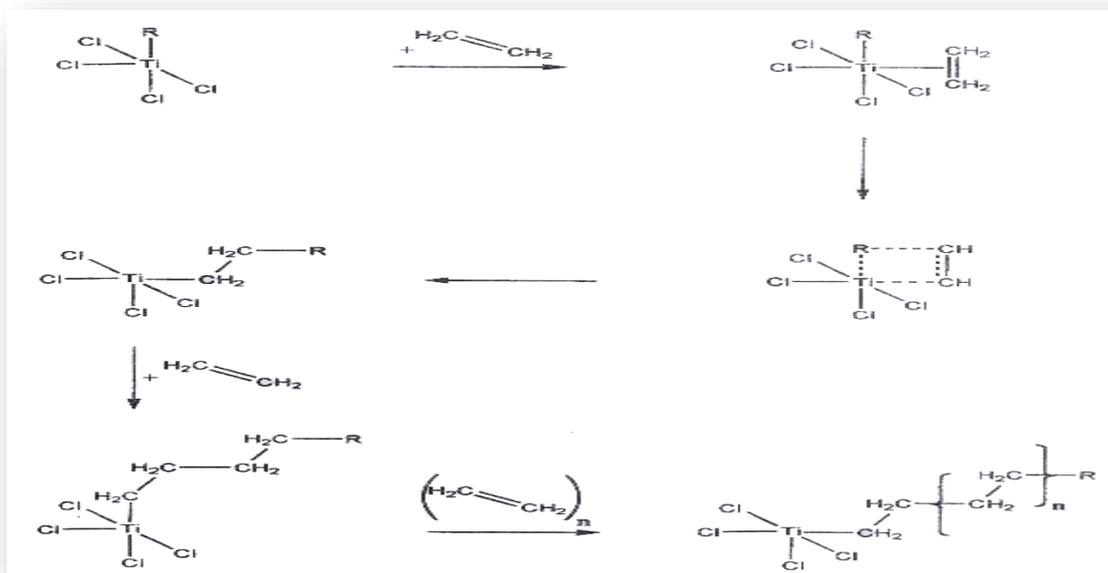


Figure II.7 Mécanisme de polymérisation par catalyse Ziegler-Natta

II.3.4 Polymérisation de type métallocène :

Ce procédé est utilisé pour produire une gamme de copolymères éthylène- α -oléfine moins polydispersés que ceux obtenus avec le procédé Ziegler-Natta. Pour ce faire on utilise des catalyseurs à base de métallocène tels que les zirconocènes, [2] où chaque molécule de catalyseur contient un seul type de site actif qui polymérise le monomère de manière identique. Les catalyseurs de type métallocènes sont par conséquent communément appelés « single-site catalysts, (SSC) ». [1] L'atome de métal du groupe IV est attaché à deux ligands cyclopentadiènes, pouvant être reliés entre eux et plus ou moins substitués. Les catalyseurs métallocènes peuvent être supportés sur un support de silice ; on note aussi la possibilité d'utiliser un co-catalyseur de type MAO (methylalumoxane) jouant le rôle d'échange de ligand et augmentant nettement l'activité du catalyseur. [3]

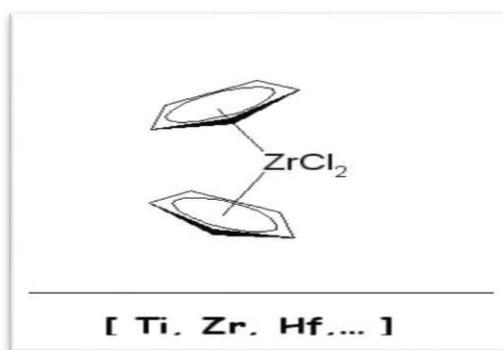


Figure II.8 : Structure d'un catalyseur de type métallocène

Dans le cas d'une synthèse utilisant un co-catalyseur MAO, la figure 1.6 illustre lors de la première étape l'action de conversion du catalyseur après complexation en espèce active possédant une position de coordination libre pour le monomère. Celui-ci vient alors complexer le zirconocène, puis s'insérer entre la liaison Zr-C libérant de nouveau une position de coordination libre pour répéter l'opération, formant ainsi dans un temps très court la chaîne polymère. [3-5]

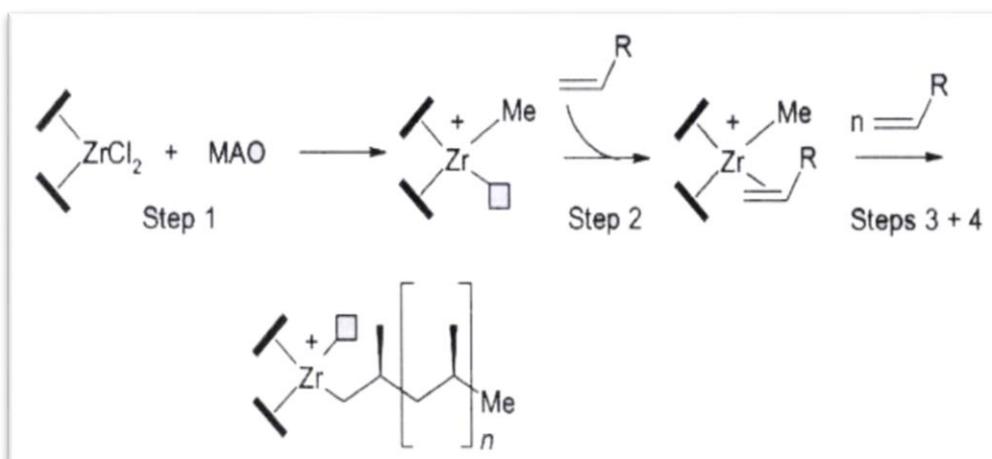
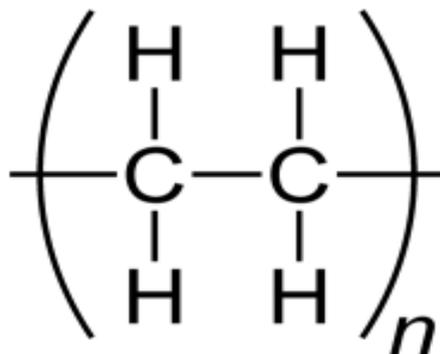


Figure II.9 Mécanisme de polymérisation par voie métallocène

II.3.5 les applications du polyéthylène :

Le **polyéthylène (PE)** est l'un des plastiques les plus utilisés au monde, et concerne un nombre incalculable d'industries, de segments et d'applications. Le PE permet d'emballer les produits alimentaires de façon économique tout en prolongeant leur durée de vie, de transporter et de distribuer des produits chimiques en toute sécurité, d'acheminer l'eau potable auprès des

populations, de protéger les carrosseries des voitures neuves contre les rayures, et pléthore d'autres applications utiles de la vie quotidienne.



Formule chimique du polyéthylène.

Le **polyéthylène** (PE) se caractérise par un nombre important de familles et de propriétés de produit qui permettent de l'utiliser dans des applications extrêmement variées.

LA GAMME DES POLYÉTHYLÈNES S'ÉTEND DES GRADES STANDARD AUX PE SPÉCIAUX OU FONCTIONNALISÉS :

Le **LDPE (polyéthylène basse densité)**, produit par les technologies tubulaire ou autoclave, existe en densité standard (de 0,918 à 0,925 g/cc) et en densité moyenne (de 0,930 à 0,940 g/cc) combinée avec des niveaux de gel très bas. Le **LDPE** offre des grades à haut rendement pour toutes les techniques d'extrusion et d'injection et existe dans des grades conformes aux normes de l'industrie alimentaire ou pharmaceutique.

Le **LLDPE (polyéthylène basse densité linéaire)** Octène C8, Hexène C6, et Butène C4. Les **LLDPE** sont disponibles dans des densités qui vont de la plus élevée (jusqu'à 0,941 g/cc) jusqu'au PE à très basse densité (0,905 g/cc). Le **LLDPE** (polyéthylène à basse densité linéaire) s'utilise dans l'extrusion, le film soufflé, le roto-moulage, le moulage par injection pour les emballages alimentaires, les produits surgelés, les gaines de chauffage au sol, le film étirable, les tubes cosmétiques et pharmaceutiques etc.

Le **HDPE (polyéthylène haute densité)** ; monomode ou bimode pour le film soufflé, le soufflage, le moulage par injection ou d'autres procédés d'extrusion. **HDPE** existent, avec stabilisation aux UV, et certification de conformité avec les normes UN relatives aux récipients chimiques moulés par soufflage.

Les **plastomères** destinés à modifier le PE ou le PP pour améliorer des propriétés telles que l'étanchéité, la résistance au choc ou la douceur. Les plastomères offrent un vaste éventail de grades, de densités et de comonomères (polymère à base d'éthylène - octène ou de butène).

Les **polymères fonctionnels** tels que l'**EEA**, l'**EAA** ou le **MAH** créent une adhérence avec d'autres polymères comme l'EVOH ou des couches barrières de polyamide lors du procédé d'extrusion. Ces adhésifs créent une liaison forte et fiable également avec d'autres substrats dans des procédés de co-extrusion. L'EAA peut également s'utiliser dans des dispersions à base d'eau ou des thermofusibles (en complément d'un adhésif thermofusible polyoléfinique à base de **métallocène**).

L'EVA pour applications de moussage, d'extrusion ou d'adhésifs thermofusibles.

Le polyéthylène peut se répartir en trois groupes :

Le polyéthylène standard

LDPE - polyéthylène basse densité

HDPE - polyéthylène haute densité

MDPE – polyéthylène moyenne densité

LLDPE Butène C4 - polyéthylène basse densité linéaire

Le polyéthylène haut performance

LLDPE Octène C8 - polyéthylène basse densité linéaire

LLDPE Hexène C6 - polyéthylène basse densité linéaire

VLDPE Octène C8 - polyéthylène très basse densité

VLDPE Hexène C6 - polyéthylène très basse densité

mLLDPE Octène C8 – polyéthylène basse densité linéaire métallocène

Les polyéthylènes spéciaux et fonctionnels

EEA – Éthylène acrylate d'éthyle

EAA - Éthylène acide acrylique

MAH – Anhydride maléique

EVA – Éthylène acétate de vinyle

Plastomères et élastomères (à base d'éthylène et de propylène)

Les applications types des polyéthylènes de qualité standard sont les suivantes :

sacs plastique du commerce

Housses rétractables

Films industriels

Emballages

Supports de mélange-maître

Couvercles

Caisses

Les applications types des polyéthylènes hauts performance sont les suivantes :

Films de pelliculage

Produits d'étanchéité

Film auto adhérent

Emballage de produits surgelés

Conduits de chauffage au sol

Réservoirs d'huile

Tubes cosmétiques

Les applications types des polyéthylènes spéciaux et fonctionnels sont les suivantes :

Adhésifs pour couches barrières dans les films alimentaires

Couches d'étanchéité haute résistance pour lignes d'emballage rapide

Revêtements papier et aluminium

Adhésif thermofusible haut de gamme [14]

Chapitre III :

Prétraitement des matières premières

III PRETRAITEMENT DES MATIERES PREMIERES :

III.1 Ethylène :

L'éthylène est le principal réactif du procédé, il est reçu dans l'usine moyennant une tuyauterie provenant du complexe CP1K adjacent à celle-ci, à 16,9 bars et à température ambiante. L'éthylène est considéré de grande pureté il a une basse teneur en oxygène, monoxyde de carbone, soufre, peroxydes ou carbonyles et eau. L'éthylène qui provenait de CP1K contenait des teneurs en CO, CO₂, humidité, O₂, acétylène, méthanol supérieures au seuil toléré, ce qui constituait des poisons pour le catalyseur.

Ethylène	99,9 % mol. Min
Inertes	0,1 % mol. Max
Propylène	20,0 ppm en poids, max
Acétylène	5,0 ppm en poids, max
CO	5,0 ppm en poids, max
H ₂	1,0 ppm en poids, max
O ₂	6 ppm en poids, max

H ₂ O (DP)	- 60 °C
CO ₂	8 ppm en poids, max
Soufre total	3 ppm en poids, max
Carbonyles	5 ppm en poids, max

Tableau III.1 : Spécifications requises de l'éthylène avant traitement

Éthylène	99,9 % mol. min
Inertes	0,125 % mol. max
Propylène	25,0 ppm en poids, max

Acétylène	2,0 ppm en poids, max
CO	< 1,0 ppm en poids, max
H ₂	1,0 ppm en poids, max
O ₂	< 0,5 ppm en poids, max.
H ₂ O (DP)	< 1,0 ppm en poids, max.
CO ₂	< 0,5 ppm en poids, max.
Soufre total	< 1,0 ppm en poids, max.
Carbonyles	< 1,0 ppm en poids, max.
Alcools	< 1,0 ppm en poids, max

Tableau III.2 : Spécifications requises de l'éthylène après traitement

Propriétés physiques

L'éthène (éthylène) est le plus simple des alcènes.

Formule de l'éthylène

brute : C_2H_4

semi-développée : $CH_2=CH_2$

développée :



représenté le plus souvent
par une double liaison :



C'est un gaz incolore, volatile, de densité proche de l'air avec lequel il forme des mélanges explosifs. À partir de 425 °C, il s'enflamme et brûle avec une flamme claire. (Chaleur de combustion : 47 200 kJ/kg).

III.1.1 Elimination de l'acétylène :

Le réacteur d'élimination de l'acétylène **950-101**, a un diamètre de 1524 mm et une hauteur de 3340 mm. Il contient 2453kg de catalyseur **BASFRO-20/13**, pour l'élimination de l'acétylène par addition de l'hydrogène. Le catalyseur est situé sur deux lits superposés, chacun d'une épaisseur de 150 mm. Ils sont composés de sphères inertes.

Le réacteur fonctionne aux conditions d'opération normales suivantes :

- Débit d'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 15,8 kg/cm²g
- Température : 20 à 40°C
- Débit de l'hydrogène : 0 à 37,5 g/h

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²g
- Température : 425 °C

III.1.2 Elimination de l'oxygène :

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

Le réacteur d'élimination de l'oxygène a un diamètre de 1525mm et une hauteur de 7170mm. Il contient 12350kg de catalyseur **BASFR3-15** réparti sur deux lits superposés, chacun d'une épaisseur de 150 mm d'épaisseur.

Les conditions normales d'opération sont :

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

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²_g
- Température : 210 °C

III.1.3 Elimination du monoxyde de carbone :

Le courant d'éthylène continue son parcours en passant par les réacteurs d'élimination du monoxyde de carbone **950-104A/B** qui ont un diamètre de 1525mm et une hauteur de 7170mm. Les réacteurs contiennent 12350kg de catalyseur **BASFR3-15** réparti sur deux lits superposés.

Les conditions normales d'opération sont :

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

Les conditions de régénération sont :

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

III.1.4 Elimination du dioxyde de carbone :

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

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

Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 56,2 kg/cm²_g
- Température : 38°C

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²_g
- Température : 290 °C.

III.1.5 Elimination de l'eau du méthanol :

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

Les conditions normales d'opération sont :

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

Les conditions de régénération sont :

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

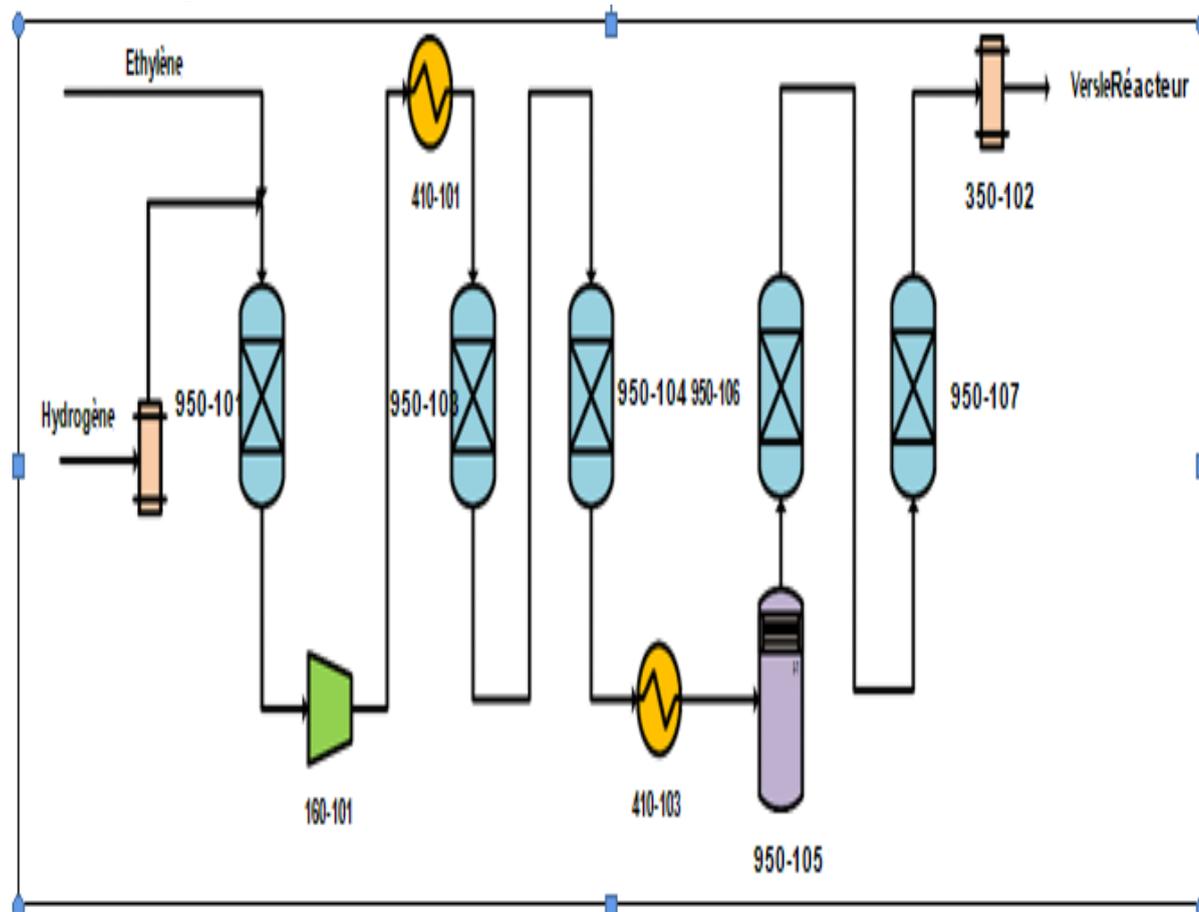


Figure III.1 : Schéma de traitement de l'Ethylène dans la série des traiteurs

III.1.6 Provenance de l'éthylène :

L'éthylène est produit principalement à partir de vapocraquage.

En attente de la réhabilitation de l'unité éthylène CP1K, le PEHD a un cout de revient trop élevé et cause des pertes économiques importantes vu la hausse du prix de l'éthylène dans le marché mondiale.

III.2 Hexène :

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

Hexène-1	96,0 % en poids, min
Vinylidines	1,75 % en poids, max
n-hexane	1,5 % en poids, max
H ₂ O	< 1,0 ppm en poids, min
O ₂	< 1,0 ppm en poids, max
N ₂	< 1,0 ppm en poids, max
Soufre total	< 1,0 ppm en poids, max
Péroxydes	< 1,0 ppm en poids, max
Carbonites (Acétone)	----

Tableau III.3 : Spécifications requises de l'hexène après traitement

La densité du produit est contrôlée par l'addition de l'hexène. Les autres propriétés qui en sont affectées sont la flexibilité, la cristallisation et la résistance à la rupture. C'est dans l'hexène aussi

que se trouve l'antistatique (produit qui empêche l'encrassement des parois) au sein du pot d'addition de l'antistatique **950-151**.

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

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

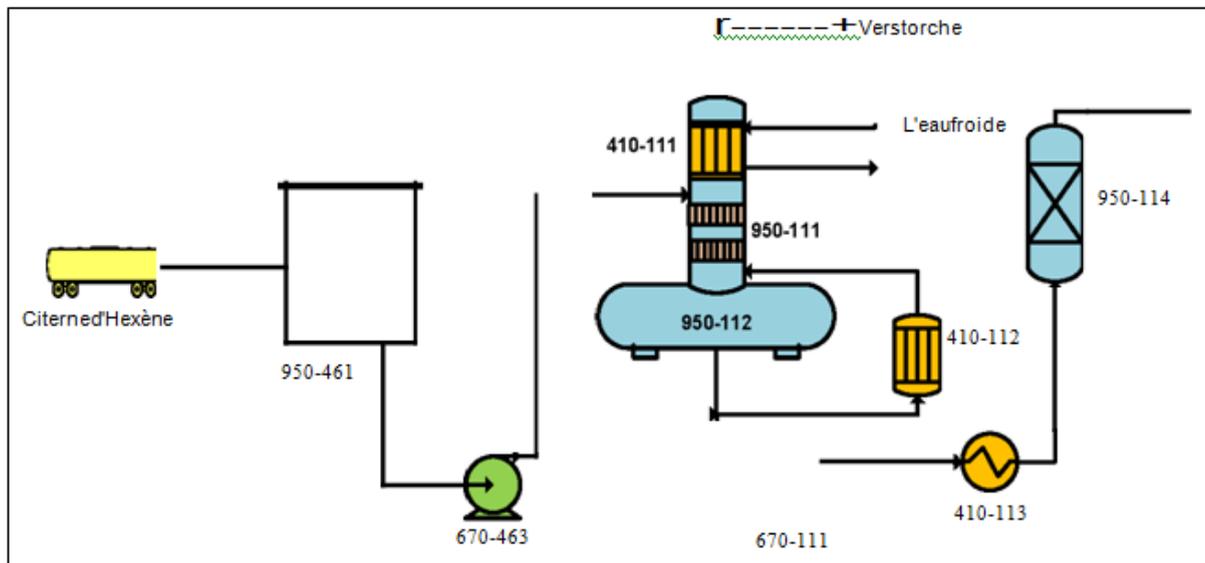


Figure III.2 : Schéma de traitement de l'hexène

III.2.1 Provenance de l'Hexène :

Fourni par deux procédés **AXENS** et **Lummus technology**.

Le procédé d'**AXENS** est basé sur la trimérisation homogène d'éthylène on utilisant un catalyseur avec une grande activité et sélectivité.

Le procédé de **Lummus** est basé sur la technologie « *comonomer production technology CPT* »

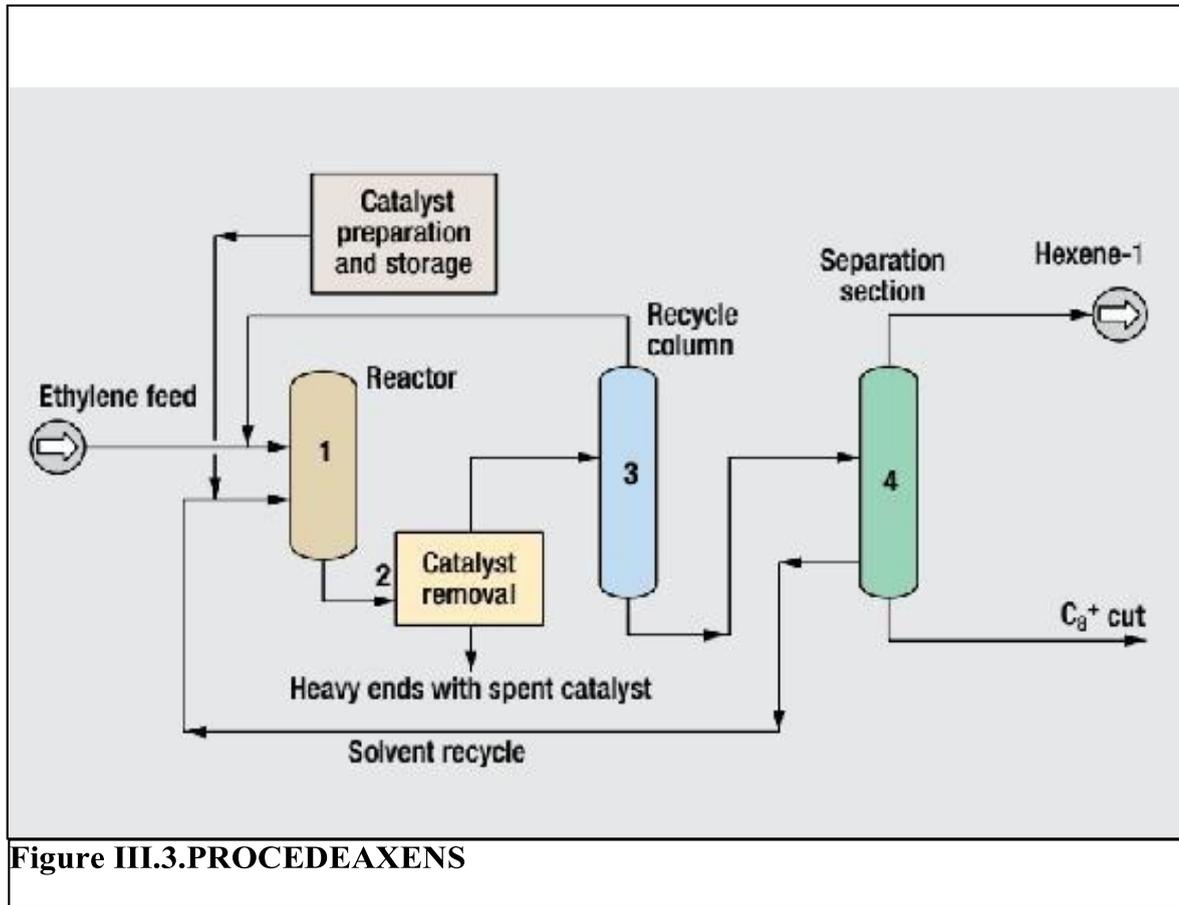


Figure III.3. PROCEDURE AXENS

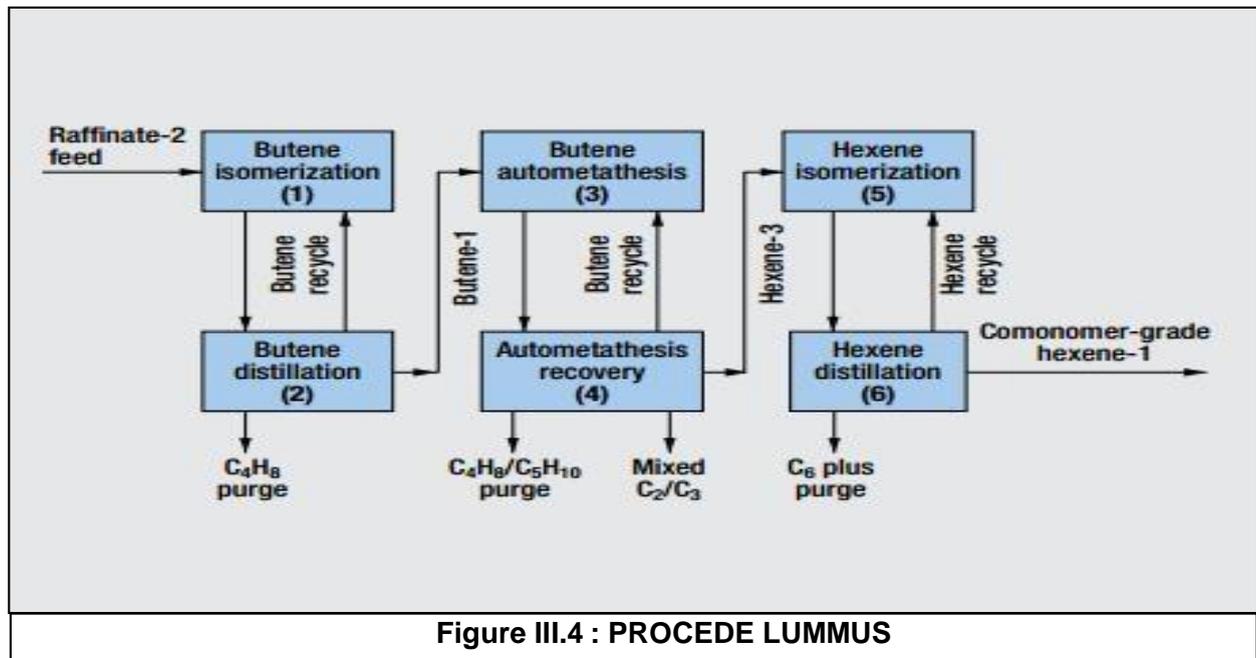


Figure III.4 : PROCEDURE LUMMUS

III.3 Isobutane :

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

-L'isobutane frais: est utilisé dans les systèmes d'addition des catalyseurs (PF et XPF), dans les systèmes d'addition des co-catalyseurs, dans le dépôt de chargement de scavenger et dans la pompe du réacteur, comme produit de nettoyage et lavage afin d'éviter d'éventuels bouchons de polymères pouvant obstruer les orifices et les lignes de petits diamètres. Il est aussi utilisé pour apporter l'appoint nécessaire au bon fonctionnement de la réaction.

Isobutane0	95 % mol. Min
Propane	2,5 % mol. Max
N. Butane	2,5 % mol. Max
Oléfines	< 100 ppm en poids, max
Soufre total	< 1 ppm en poids, max.
Acétylène	< 2 ppm en poids, max
O ₂	< 1 ppm en poids, max
CO	< 1 ppm en poids, max.
CO ₂	< 1 ppm en poids, max.
H ₂ O	< 1 ppm en poids, max.
H ₂	< 2 ppm en poids, max
Azote	< 1 ppm en poids, max
Carbonyles	< 1 ppm en poids, max
Phénol	< 1 ppm en poids, max
Alcools	< 1 ppm en poids, max

Tableau III.4 : Spécifications requises d'isobutane après traitement

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

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

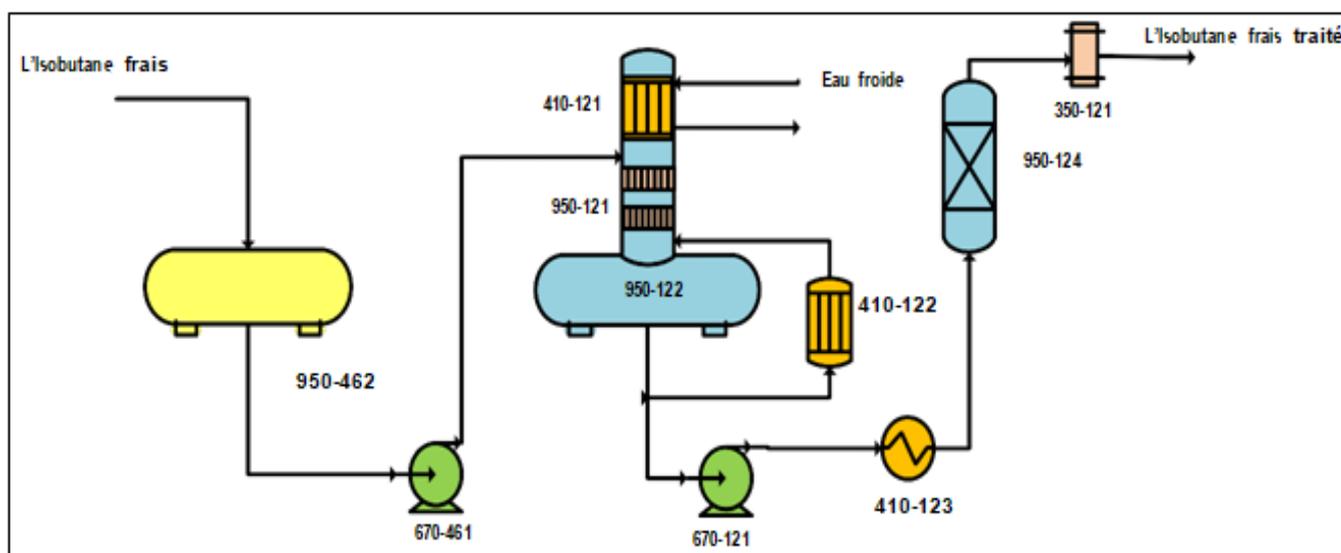


Figure III.5 : Schémade système de dégazage de l'isobutane

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

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

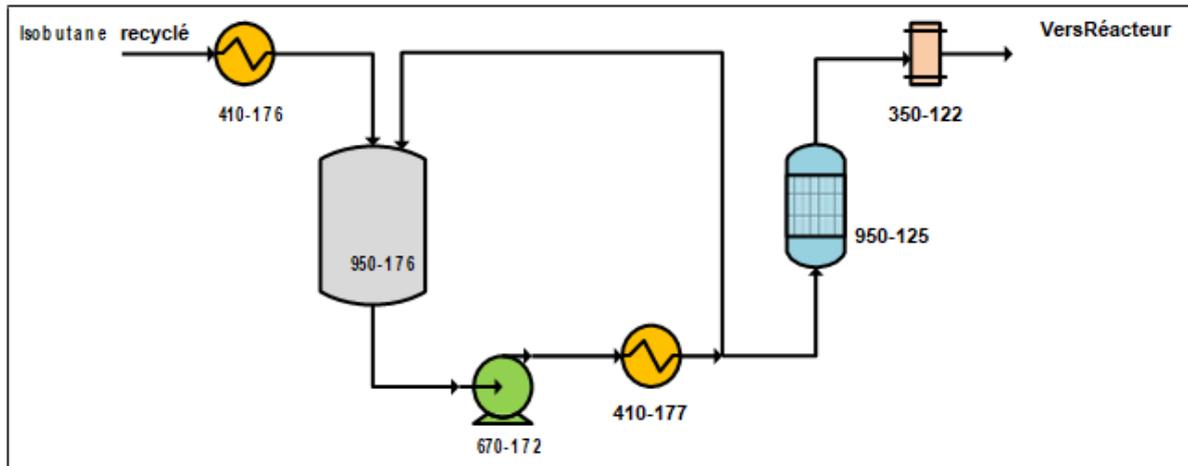


Figure III.6 : Schéma de système de recyclage de traitement recyclé

III.3.1 Provenance :

L'isobutane frais est livré par tuyauterie depuis l'installation d'isobutane (GNL/k) , hors de la limite de batterie, dans des conditions de $6,1\text{ kg/cm}^2\text{g}$ et 45°C .par déchargement de camions citernes moyennant le compresseur.

La synergie Liquéfaction pétrochimie reste la plus rentable à fin d'obtenir un produit moindre cout de revient.

III.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

Hydrogène	99,9 % mol.min.
Méthane	< 20 ppm en poids, max.
Éthane	-
	-
	-

Acétylène	---
Azote	< 80 ppm en poids,max.
CO	< 1 ppm en poids,max.
CO ₂	< 1 ppm en poids,max.
H ₂ O	- 51°C Point de rosée
O ₂	< 10 ppm en poids,max.
Soufre total	< 5 ppm en poids,max.

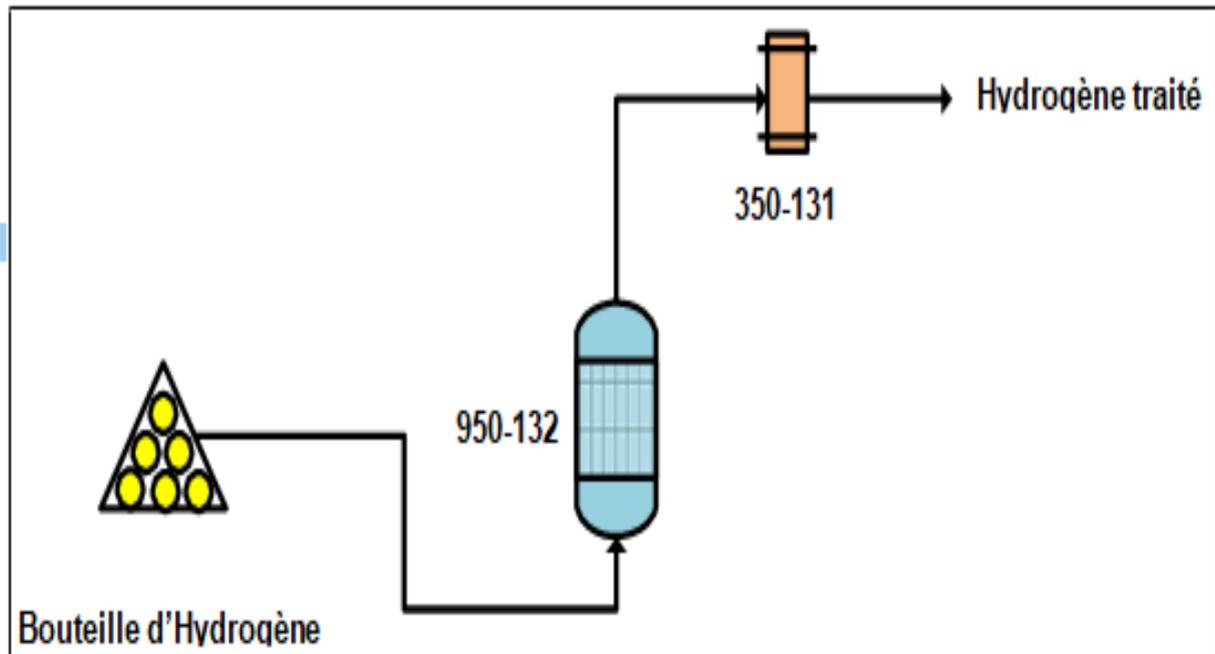
Tableau III.5 : Composition de l'hydrogène après traitement

L'hydrogène est séché dans le sécheur **950-132A/B** d'une épaisseur de calorifugeage de 50mm. L'eau éliminée du courant d'hydrogène est retenue dans un lit des tamis moléculaire de sécheur ZEOCHEM13X. 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.

Les conditions de design de pression et de température sont de 61kg/cm²g et 63°C

Respectivement en opération normale, 9,75kg/cm²g et 315°C pendant la régénération. Le filtre **350-131A/B** élimine du courant d'hydrogène (3,8m³/h) les particules dont le diamètre est supérieur à 5µm, moyennant une surface filtrante de 0,92m², dans une seule cartouche de Polypropylène.

Figure III.7: Schéma de traitement de l'hydrogène



Chapitre IV :

La catalyse et le cycle d'activation et d'addition

Généralités :

La catalyse par les métaux représente près de 70% de tous les procédés catalytiques car elle intervient dans la chimie de synthèse (chimie de base, pétrochimie, chimie de spécialité et chimie fine), dans la production d'énergie (conversion des Cl, production et conversion d'hydrogène, conversion de la biomasse) et dans les procédés de protection de l'environnement (traitements de dépollution de l'air et de l'eau). Les catalyseurs métalliques traditionnels sont à base de métaux des groupes 8 à 11 (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag). Ces métaux, supportés ou non, seuls ou alliés à d'autres métaux promoteurs, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études sur leur préparation, caractérisation, mécanismes d'action et applications dans tous les domaines cités plus haut.

IV.1 La catalyse :

Définition :

Le terme « catalyse » désigne un processus qui vise à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir. L'objectif de la catalyse est d'augmenter la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique ou, parfois, de privilégier une réaction plutôt qu'une autre.

IV.1.1 Types de catalyses :

1 - Catalyse homogène : Un catalyseur est dit **homogène** lorsqu'il ne forme qu'une seule phase avec les réactifs. Jouant son rôle de catalyse, il est consommé lors de la première étape de la réaction, puis il est restitué sous sa forme initiale. Il n'apparaît donc pas dans la réaction globale.

On distingue deux catégories de catalyseurs homogènes, selon qu'il s'agit de :

- acides ou bases. On la qualifie de *catalyse homogène acido-basique*.
- oxydants ou réducteurs. On la qualifie de *catalyse homogène oxydo-réductrice*.

2 - Catalyse hétérogène : Lors de la catalyse hétérogène en revanche, les réactifs et le catalyseur sont dans des phases différentes. Généralement, le catalyseur est sous forme solide et les réactifs sous forme gazeuse ou liquide. Ce type de catalyse est extrêmement important pour l'industrie.

Les réactifs se fixent sur la [surface](#) du [catalyseur](#) (souvent par des liaisons non covalentes ou par adsorption) ; les nouveaux liens ainsi créés affaiblissent certaines liaisons internes aux molécules de réactifs, ce qui les rend plus réactives.

Un [paramètre](#) important de ce type de [catalyseur](#) est la surface spécifique : en effet, comme la réaction a lieu à la surface du catalyseur, on a intérêt à avoir la plus grande surface possible, et pour le moins de [matière](#) possible, afin de réduire le coût.

Les catalyseurs sont en effet en général très chers. Pour réduire encore la [quantité](#) utilisée, ils sont souvent déposés en fine couche sur des grains de [poudre](#), par exemple d'alumine ; ainsi, le

substrat donne la résistance [mécanique tout](#) en évitant d'avoir des grains entièrement faits de [matériau](#) catalytique.

3 – Catalyse enzymatique : La catalyse dite « enzymatique » fait en quelque sorte le lien entre les deux. Elle peut être considérée comme homogène au niveau macroscopique mais, à l'échelle moléculaire, les réactions de catalyse se font à la surface des enzymes, comme dans le cas de la catalyse hétérogène.

4 – Autocatalyse : Une réaction auto catalytique est une réaction chimique dont le catalyseur figure parmi les produits de la réaction. On dit que cette transformation est "autocatalysée". De ce fait, l'évolution de la vitesse volumique de réaction au cours du [temps](#) est peu habituelle, particulièrement pour les transformations chimiques lentes ou très lentes.

Exemples de réactions auto catalytiques

Réaction des ions permanganate MnO_4^- avec l'[acide oxalique](#) (éthane dioïque)
 $C_2H_2O_4$ autocatalysée par les ions Mn^{2+} .

5 - Catalyse industrielle :

De nombreux procédés industriels deviennent plus rentables grâce à des procédés catalytiques. La catalyse permet en effet d'obtenir de meilleurs rendements, de réduire le nombre d'étapes d'un processus et, ainsi, de gagner du temps et de l'énergie.

Dans le domaine de la synthèse chimique, celle de l'ammoniac (NH_3), réalisée à partir d'hydrogène (H_2) et d'azote (N_2), en est un bon exemple. Cette réaction profite d'une catalyse par le fer. La catalyse sert également au raffinage du pétrole ou à la réduction des oxydes d'azote dans les pots catalytiques.

Le catalyseur :

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais il ne fait partie ni des produits, ni des réactifs et n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan de cette réaction.

Le [catalyseur](#) accélère, parfois dans des proportions considérables, la réaction chimique, mais il n'est pas consommé : soit il ne participe pas à la réaction mais sa présence facilite la rupture des liaisons, soit il y participe mais est régénéré à la fin.

Les catalyseurs sont largement utilisés dans l'industrie et en laboratoire.

Dans la nature et en [biochimie](#), certaines protéines possèdent une [activité](#) catalytique. Ils s'agissent des enzymes.

Le [catalyseur](#) augmente la [vitesse](#) de réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme), et en abaissant son [énergie d'activation](#), ou [énergie libre](#) de Gibbs d'activation. Ce faisant il permet d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la [température](#) de la réaction. Il est

important de noter que le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre de Gibbs totale de la réaction qui est une fonction d'état du système et n'a donc aucun effet sur la constante d'équilibre.

En plus d'augmenter la vitesse de réaction, le choix d'un catalyseur peut reposer sur d'autres paramètres :

- la sélectivité : un catalyseur sélectif va favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires. Par exemple, quand on utilise l'[argent](#) métallique pour catalyser la réaction de formation de l'[oxyde](#) d'éthylène, à partir d'[oxygène](#) et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de CO_2 et H_2O . C'est pour cette raison qu'il est important de trouver un catalyseur favorisant le produit désiré.
- La durée de [vie](#), une faible [quantité](#) de catalyseur doit pouvoir survivre à plusieurs cycles de réaction

Exemple simple d'un catalyseur :

La [cendre](#) sur le [sucre](#) est un bon catalyseur : Essayez d'allumer un sucre avec un [briquet](#). Cela fait au mieux du caramel. Maintenant, mettez un peu de cendre sur le sucre, et essayez d'allumer à l'endroit où vous avez mis la cendre. Le sucre brûle alors avec une flamme bleue, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que de la cendre.

IV.1.2 Différentes étapes du cycle catalytique :

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide-fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

- 1 – transfert des réactifs vers la surface du solide ;
- 2 – adsorption des réactifs sur le catalyseur ;
- 3 – interaction entre réactifs adsorbés à la surface ;
- 4 – désorption des produits de la surface catalytique ;
- 5 – transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 2, 3 et 4 sont de nature chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière.

Considérons une quantité élémentaire de catalyseur en régime permanent. À chaque instant, C'est le même nombre de molécules qui est impliqué dans chacune des étapes du cycle. Par conséquent, toutes les étapes se déroulent à la même vitesse, qui est celle du processus global.

Selon les cas, c'est l'une ou l'autre des étapes qui limitent la vitesse. La loi de vitesse expérimentale permet en principe de cerner l'étape limitante.

Souvent, c'est l'étape chimique 3 qui est limitante (par abus de langage, on la nomme étape lente).

Le renouvellement des molécules au voisinage immédiat de la surface est assuré sans délai par les étapes de transfert, et la concentration de ces molécules est la même à toute distance de la surface. L'énergie d'activation est alors celle de l'étape 3. [7]

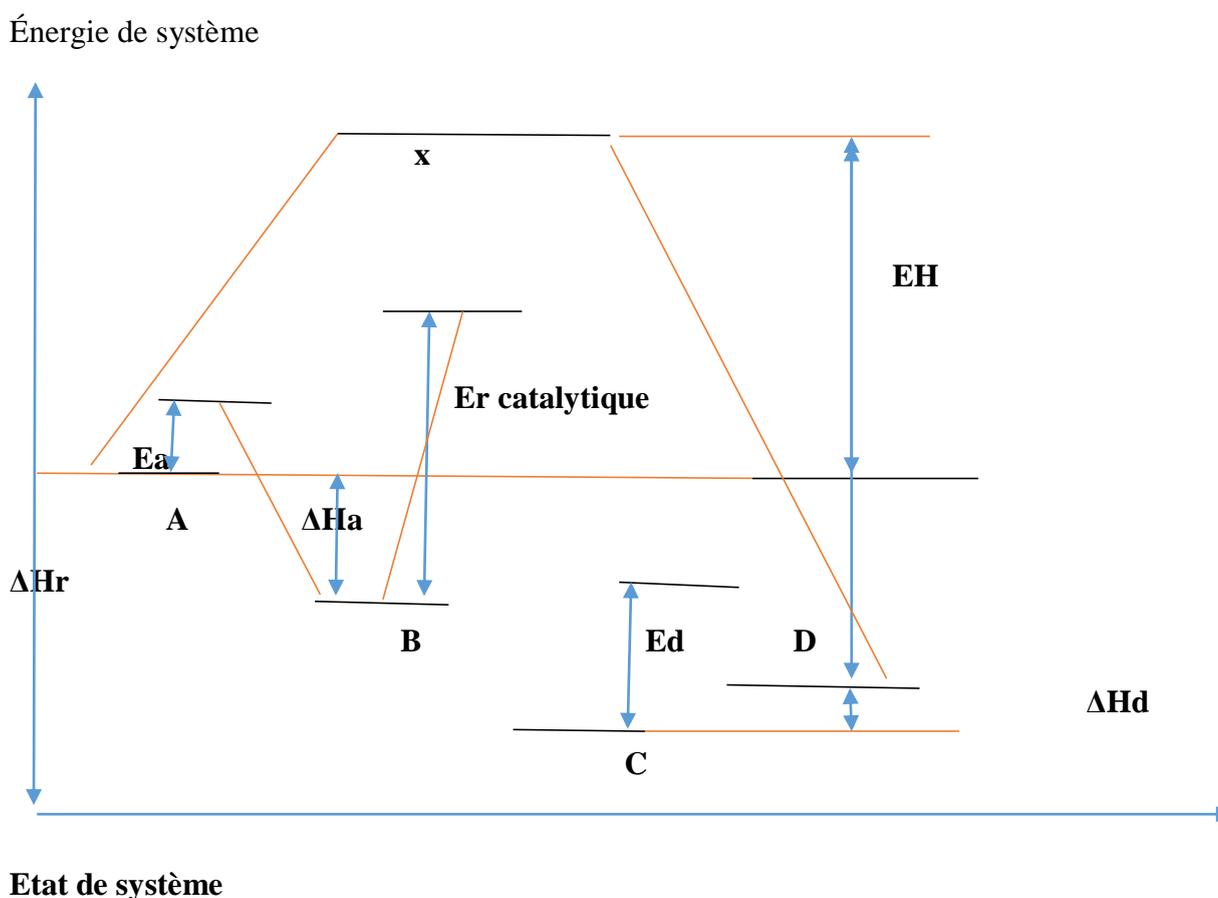


Figure IV.1 : Évolution de l'enthalpie d'un système réactionnel exothermique

A : état initiale de réactifs gazeux

B : réactifs adsorbé

C : produit désorbé

D : état finale de produit gazeux

X : complexe activé par la réaction homogène

Ea : énergie d'activation pour l'adsorption de réactifs

Er : énergie d'activation vraie

Ed : énergie d'activation pour la désorption du produit

Eh : énergie d'activation pour la réaction homogène

ΔH_a : enthalpie d'adsorption du réactif

ΔH_d : enthalpie de désorption du produit

ΔH_r : enthalpie de réaction

IV.1.3 Classification des catalyseurs :

Il n'existe qu'un petit nombre de catalyseurs capables d'effectuer dans des conditions optimales une réaction donnée. Le catalyseur réel adapté à un procédé particulier est le plus souvent un solide complexe. Il comporte une phase active qui, pour développer une surface maximale, est déposée sur un support, parfois à dose très faible s'il s'agit d'éléments coûteux comme les métaux précieux. Cependant, certains catalyseurs dits massiques sont uniquement constitués de phase(s) active(s). Pour examiner les propriétés des catalyseurs, il est commode de classer les phases actives en grandes familles :

- les métaux ;
- les semi-conducteurs, oxydes, sulfures ou autres ions supportés ;
- les oxydes isolants, acides ou basiques.

Comme le montre le tableau suivant, chacune de ces classes se rattache à un groupe de réactions catalysées.

On peut aussi avoir besoin d'un catalyseur possédant plusieurs fonctions : ainsi les catalyseurs d'hydrocraquage comportent-ils une phase hydrogénante (métal) et un support très acide. Les supports des catalyseurs doivent répondre à des exigences physiques d'une part (texture, résistance mécanique) et chimiques d'autre part, notamment s'ils doivent être portés à haute température en présence d'air ou de vapeur d'eau lors de la régénération.

Les supports les plus employés sont l'alumine, la silice, le charbon actif, les silico-aluminates, les oxydes céramiques. De plus, on ajoute souvent au catalyseur des éléments ou des composés promoteurs, qui ont pour effet d'améliorer son activité, sa sélectivité (chacun étant spécifique à un catalyseur et à une réaction donnée) ou sa résistance à l'empoisonnement. D'innombrables formules de promoteurs ont été proposées.

	Métaux	Sulfures	oxydes	Ions supportés	Acides
Principales phases actives	Ni,Co,Fe,Pb, Rh,Ru,Pt,Ir Cu, Ag	NiS , CoS ,MoS WS	ZnO ,CuO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 V_2O_5 , MoO_3	Ni^{2+} Mo^{6+} Cr^{3+} Ti^{3+} Zr^{4+} Re^{7+}	Alumine modifiée Cl/F Silice-alumine Silice- magnésie Acide phosphorique Supporté zéolite Résine sulfonique
Réactions	Hydrogénations Déshydratations Hédrogénolyses Oxydations cyclisations	Hydrogénations Déshydratations Hédrogénolyses	Hydrogénations Déshydratations Oxydations cyclisations	Olygomérisations Métathèse Polymérisation oxychloration	Hydratation Déshydratation Éthérfication Isomérisation Oligomérisation Alkylation Craquage Estérfication
Principales applications industriels	-Synthèse de l'ammoniaque -Raffinage pétroliers Hydrogénation en chimie fine Postcombustion Oxydation ménagé Production du gaz de synthèse	Hydrotraitement en raffinage Hydrocraquage	Oxydation Synthèse de méthanol Destruction du SO_x / NO_x Production des oléfines	Dimérisation des oléfines Métathèse Polymérisation de L'éthylène Polymérisation de propylène Polymérisation de polychlorure de vinyle	Production de l'éther composant de l'essence Craquage catalytique Alkylation de l'isobutane par les oléfines Alkylation des aromatique Isomérisation des paraffines et d'alkylaromatique

Tableau IV.1 : Principaux types de catalyseurs

IV.1.4 Caractérisations physiques des catalyseurs :

Il est nécessaire de connaître la texture des catalyseurs (surface spécifique, porosité).

- Mesure de la surface spécifique La surface spécifique σ est le rapport surface/masse du catalyseur ; elle est exprimée en m^2/g . Pour les catalyseurs industriels, elle varie de quelques mètres carrés par gramme à quelques centaines de mètres carrés par gramme.

- Détermination du volume poreux La surface interne d'un grain de catalyseur poreux est très supérieure à sa surface externe. Un des grandeurs fondamentales est le volume poreux total (en cm^3/g), et la répartition poreuse.

- Pouvoir adsorbant Les solides doivent leurs propriétés catalytiques à leur aptitude à chimisorber les molécules à transformer. Il est donc normal que l'on observe des corrélations entre activité et propriétés d'adsorption

Par exemple pour la méthanation de CO,

Les métaux se classent dans l'ordre suivant d'activité :

$Ru > Ni > Fe > Co > Rh, Pd > Pt > Ir$

Ce classement reflète une évolution des propriétés des électrons d et peut-être aussi de la distance métal-métal. Ces facteurs déterminent en effet la formation, puis la réactivité des espèces adsorbées.

Pour l'hydrogénation des oléfines, on trouve l'ordre suivant

$Rh > Ru > Pd > Pt > Co > Ni > Fe > W > Cr > Cu > Ta$

IV.1.5 Dénombrement des sites actifs :

Les métaux de transition (métaux, oxydes, sulfures acides) doivent leurs propriétés catalytiques à leur pouvoir de chimisorber l'hydrogène et d'autres molécules. Dans un catalyseur supporté, la surface du métal exposée aux réactifs joue un rôle déterminant et l'on mesure les activités intrinsèques des divers métaux, c'est-à-dire leur activité par mètre carré de surface, en faisant le quotient de l'activité par gramme et de la surface active développée par gramme de catalyseur.

Les techniques utilisées pour mesurer ces surfaces métalliques sont basées sur l'adsorption d'hydrogène, d'oxygène ou d'oxyde de carbone, réalisée à des températures de l'ordre de 0 à 200 °C suivant le gaz. Le cas du platine est assez simple ; les stœchiométries d'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène sont bien connues : un atome H ou un atome O par atome Pt. L'oxyde de carbone ne donne pas toujours des résultats aussi simples. Par exemple, la stœchiométrie CO/Ni peut varier entre 0,5 et 1 suivant la teneur du catalyseur en métal, son mode de réduction, etc.

Du nombre d'atomes métalliques dénombrés par chimisorption, on peut déduire la surface métallique, en prenant une aire atomique moyenne de $10-19 \text{ m}^2$ pour Pt et $0,65 \times 10-19 \text{ m}^2$ pour Ni.

On peut recouper les résultats de chimisorption par une mesure de la taille des grains, effectuée directement en microscopie électronique ou indirectement en utilisant l'élargissement des raies du spectre de rayons X.

• Réaction sensible à la structure :

Les relations directes entre surface et activité sont limitées à certaines réactions. En effet, dans beaucoup de cas, des sites particuliers présents à la surface manifestent des activités de quelques ordres de grandeur supérieures à celles des autres. Cela a été particulièrement bien établi dans le cas des métaux et les réactions présentant cette caractéristique sont dites sensibles à la structure.

Préparation et mise en œuvre des catalyseurs solides :

• Choix d'un catalyseur

Le catalyseur à utiliser pour réaliser une transformation est un solide complexe, comportant au moins une phase active et un support. Ses caractéristiques doivent répondre à tout un ensemble de conditions indiquées ci-après.

En premier lieu viennent les caractéristiques chimiques. L'activité du catalyseur est exprimée par la vitesse spécifique par kg, ou par la vitesse intrinsèque par m². Ces grandeurs ne sont caractéristiques que s'il n'y a pas de limitation diffusionnelle.

Le catalyseur doit aussi être sélectif et ses propriétés doivent rester stables en cours de fonctionnement. Cependant, il se désactive progressivement et il faut le régénérer périodiquement : le catalyseur doit pouvoir résister aux cycles de régénération.

Parmi les caractéristiques physiques, il faut citer la texture du support (surface spécifique, porosité) et son aptitude à maintenir une bonne dispersion de la phase active, notamment s'il s'agit de métaux qui ont une tendance au frittage. Les caractéristiques mécaniques : résistances à l'écrasement, à l'attrition ou aux variations de pression, conditionnent le choix du support et sa mise en forme.

Les considérations de prix de revient conduisent à éviter le plus possible de recourir à des constituants rares et chers ou à des formules catalytiques dont l'élaboration est longue et complexe.

Un dernier critère essentiel est la dépendance ou l'indépendance vis-à-vis de brevets : l'utilisation d'un catalyseur pour une application faisant l'objet d'un brevet nécessite une licence.

• **Élaboration des catalyseurs**

La première étape dans l'élaboration d'un catalyseur est souvent l'obtention d'un oxyde à texture développée. Un tel solide peut constituer une phase active, telle la silice-alumine. Le plus souvent, il servira de support sur lequel on fixera ensuite une phase active.

L'obtention d'un oxyde divisé implique d'abord une étape de précipitation en phase aqueuse ; le contrôle de cette étape et des suivantes permet de maîtriser la structure et, dans une certaine mesure, la texture du solide recherché. Schématiquement, on distingue plusieurs types de processus, suivant la nature, amorphe ou cristallisée, du produit recherché.

A- Précipitation par la filière sol-gel

Certaines réactions de précipitation en milieu aqueux fournissent des gels, amorphes ou très mal cristallisés (silice, zircone, etc.).

La première étape est la formation d'un sol, qui est une solution colloïdale limpide dont les micelles ont des tailles allant de 5 à 100 nm. Ces micelles résultent d'une condensation tridimensionnelle de motifs tels que Si(OH)₄ ou Zr(OH)₄ et portent une charge extérieure négative qui empêche leur coagulation en particules plurimicellaires.

Par agglomération des micelles, le sol se transforme ensuite en un gel. Selon les cas, on obtient un hydrogel, charpente solide emprisonnant un grand nombre de molécules d'eau, ou un floculat, précipité gélatineux résultant de la diminution ou de l'annulation des charges micellaires.

Les vitesses de gélification ou de floculation dépendent des conditions de milieu, mais, dans les deux cas, la particule élémentaire du solide a les dimensions de la micelle d'origine.

On peut modifier la taille des micelles ou des agglomérats par un mûrissement.

L'hydrolyse d'un alkoxy de en hydroxyde métallique passe en général par cette filière sol → gel.

B- Obtention de précipités cristallisés :

Ils sont constitués de particules organisées de taille variant de 1 μm à quelques dizaines de microns. La structure du produit formé dépend très précisément de la composition et du pH de la solution de départ, mais aussi de la température. Ainsi la précipitation d'une alumine en milieu basique, par action de CO_2 sur un aluminat, conduit à un hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ avec la structure de l'hydrargillite (= gibbsite, produit stable) ou la structure de la bayerite (métastable). La précipitation d'un sel d'aluminium par l'ammoniaque se produit à un pH moins basique et fournit la boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ ou un précipité amorphe.

La formation d'un solide à partir d'une solution sursaturée se déroule en deux étapes : nucléation puis croissance des cristaux.

La vitesse de croissance VC des faces cristallines varie de façon plus lente. Il en résulte que, aux faibles sursaturations, la nucléation est limitante et les cristallites seront plus grosses que ceux obtenus à forte sursaturation. On peut jouer sur l'étape de nucléation par apport de germes (nucléation hétérogène).

C- Transformations hygrothermiques :

Les réactions de précipitation s'accompagnent souvent de transformations hygrothermiques, qui consistent en la dissolution partielle du solide (ou du gel) dans la solution, puis les espèces dissoutes migrent et précipitent à nouveau pour donner un solide qui diffère du solide de départ par sa structure ou par sa texture.

Ces transformations sont lentes et, en général, limitées par la vitesse de dissolution.

L'opération peut être réalisée à des températures assez basses (mûrissement) ou supérieures à 100 °C (autoclavage).

S'il s'agit d'une opération purement texturale, par exemple le mûrissement d'un gel de silice, l'évolution ira dans le sens d'une augmentation de la taille des particules et, par conséquent, de la taille de pores entre ces particules. L'augmentation du rayon poreux moyen r_p se traduit par une baisse de la surface spécifique

Les évolutions structurales peuvent transformer un composé cristallisé en un autre plus stable

(Exemple : boehmite → bayerite → hydrargillite). Dans les synthèses de zéolithes à partir d'un gel, on passe d'un état amorphe à un état cristallisé et la baisse d'entropie due à la réorganisation du solide doit être compensée par une forte exothermicité ($\Delta H < 0$). Malgré le passage à l'état cristallin, la surface spécifique croît de 400 à 700 m^2/g . Une fois synthétisé, le solide doit être lavé, puis filtré et séché.

D- Séchage, calcination, mise en forme :

- Le séchage, réalisé à des températures allant de 100 à 200°C, élimine l'eau ou le solvant contenu dans les pores du solide, sans provoquer de modifications de structure.

Cependant la texture évolue considérablement. Le séchage d'un gel rapproche les particules constitutives : leur diamètre et la surface spécifique restent inchangés. Le xérogel obtenu dans le procédé ordinaire a donc un volume poreux plus faible car les interstices entre les particules constituant le gel de départ ont diminué sous l'effet des pressions capillaires qui s'exercent lors de la déshydratation. On peut atténuer les textures dans le xérogel en substituant à l'eau un liquide moins tensioactif (alcool).

Les aérogels, obtenus par séchage à une température supérieure à la température critique de l'eau ou du solvant, conservent une porosité plus importante.

- La calcination, effectuée à l'air et à une température supérieure à celle de tous les traitements ultérieurs, permet d'obtenir une structure bien déterminée du support et des phases actives éventuellement déposées.

Elle provoque aussi un ajustement des propriétés texturales permettant d'obtenir une bonne résistance mécanique.

Les modifications structurales intervenant lors de la calcination peuvent être une cristallisation [anatase (TiO_2), zircon (ZrO_2)] ou un changement de structure (alumine η → alumine θ → alumine α), ou encore la décomposition d'agents précurseurs de phases actives (dichlorure de platine-tétramine, molybdate d'ammonium, hydroxydes métalliques).

Les modifications texturales résultent principalement du frittage des petites particules en particules plus grosses. Selon la nature du xérogel de départ, et l'atmosphère de calcination, le frittage se déroule à rayon de pores constant ou à volume poreux constant.

Par exemple, la calcination à l'air sec d'un xérogel de silice provoque une évolution à rayon des pores constant : les grains du xérogel se contractent alors qu'il apparaît des domaines ponctuels de cristallisation. Pour d'autres solides, tel l'hydroxyde ferrique, le frittage s'effectue à volume poreux constant : la taille des particules croît mais leur densité reste constante.

Le mode de frittage varie selon la durée, la température, les impuretés, la présence de vapeur d'eau, etc.

Lors de la calcination d'un solide cristallisé, tel que l'hydrargillite $\text{Al}(\text{OH})_3$, la structure initiale est d'abord décomposée avec départ des molécules d'eau, ce qui crée une porosité élevée ; ensuite intervient le frittage.

- La mise en forme du solide s'opère à divers stades de l'évolution thermique. Elle peut être réalisée en même temps que le séchage par les techniques de coagulation en gouttes (oil drop) ou de séchage par atomisation (spray-drying), ou après traitement thermique plus ou moins poussé (pastillage, extrusion).

E- Imprégnation des supports par un précurseur :

L'imprégnation d'un support par un précurseur de phase active peut être envisagée par voie sèche (méthode de dépôt chimique en phase vapeur) mais, plus généralement, on mouille le solide par une solution des sels précurseurs, puis on chasse le solvant par chauffage.

L'objectif est d'obtenir la meilleure dispersion possible de l'agent précurseur de façon que la phase active obtenue par réduction ou sulfuration ultérieure soit elle-même bien dispersée.

Il est donc souhaitable de créer une interaction entre le composé actif et le support dès la phase d'imprégnation. Les techniques employées varient selon les supports.

- Dans la technique d'imprégnation capillaire, l'interaction obtenue est minime. Une solution contenant un sel (nitrate de nickel, molybdate d'ammonium) ou un complexe neutre (acétylacétonate) pénètre dans les pores du solide préalablement séché.

Le phénomène est très exothermique et le grain doit résister à des pressions internes considérables, opposées à celles qui s'exercent lors de la déshydratation.

Le remplissage des plus petits pores n'est pas instantané ; par exemple pour des pores de 10 nm, le temps de remplissage est de l'ordre de dix minutes.

Dans le mouillage avec une solution, il faut évaporer le liquide en excès ; le dépôt est alors moins uniforme et le contrôle de la quantité déposée est moins précis.

- La technique d'imprégnation-précipitation a été développée pour réaliser des dépôts d'hydroxyde de nickel sur des surfaces de silice. La technique repose sur le fait que, lorsque l'on ajoute une base à une solution de Ni^{2+} , le pH auquel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ précipite est abaissé si l'on met de la silice en suspension dans la solution. Les premiers germes prennent naissance sur la surface du support. L'ajout contrôlé de base provoque la croissance de la couche d'hydroxyde à la surface du support et, si les sursaturations locales sont évitées par une bonne agitation du milieu, il n'y a pas de précipitation au sein de la solution. L'hydrolyse de l'urée à 90°

C peut être employé pour provoquer l'ajout contrôlé de base. En raison de l'interaction initiale entre le précurseur au nickel partiellement hydrolysé et la surface, la phase active est mieux dispersée que dans l'imprégnation classique.

- Enfin, la méthode d'échange d'ions permet en principe de réaliser une dispersion atomique de l'agent actif qui se fixe sur des sites bien définis du support oxyde.

À la surface d'un oxyde Même en mis en suspension, les groupements hydroxyles peuvent en effet, suivant le pH, subir deux types de réaction :

Au point de charge nulle, les sites chargés positivement et négativement sont en nombre égal et le pH est égal à $1/2 (\text{pH}_1 + \text{pH}_2)$.

Pour un pH supérieur à pH_2 , les protons de la surface peuvent s'échanger avec des cations de la solution. En général, l'échange d'un cation du support avec le cation de la solution est un processus équilibré : De même, l'échange anionique, décrit par l'équation suivante est réalisé en milieu acide : Le point de charge nulle est à $\text{pH} \approx 7$ pour l'alumine et croît si l'on élève la température. Par échange anionique, on peut fixer à l'alumine des anions molybdates.

IV.1.6 Activation du catalyseur :

La calcination, à l'air ou sous azote, décompose le précurseur. Les cations de celui-ci perdent des ligands et se lient aux anions du support : une interaction spécifique ion-support est ainsi créée ou renforcée. Elle peut aller jusqu'à l'insertion d'une partie des ions actifs dans le support, par exemple sous forme d'aluminate. Si l'interaction ion-support est faible, la phase déposée se réorganise lors de la calcination et se regroupe en grains dont la taille croît avec la température.

Les catalyseurs métalliques sont enfin réduits par l'hydrogène ou par CO et la dispersion du métal dans le catalyseur final est d'autant meilleure que les conditions de calcination et de réduction sont plus douces.

Pour l'effet de la température sur la réduction du catalyseur Ni/Al₂O₃ préalablement calciné à 500°C. La surface et l'activité sont maximales pour une température de réduction de 460°C, supérieure à la température à laquelle NiO massif est réduit :

L'interaction précurseur-support freine donc la réduction. Au-delà de 460°C, les grains de métal grossissent par frittage.

La tendance au frittage est générale et malaisée à contrôler. On doit en particulier éviter les conditions de réduction favorisant la formation de composés volatils du métal, qui peut intervenir dans le cas du platine et du palladium. La sulfuration des catalyseurs d'hydrotraitement de type NiMo/Al₂O₃ est réalisée en pratique sous pression d'hydrogène et avec une charge d'hydrocarbures renfermant des produits sulfurés.

Les études de sulforéduction par un mélange H₂S (10 %) + H₂ (90 %) montrent que MoO₃ est d'abord réduit en MoO₂ : la présence de nickel abaisse sensiblement la température de cette réduction.

La transformation du mélange NiO + MoO₂ en Ni₃S₂ + MoS₂ est totale vers 400°C.

On recherche la sulfuration la plus complète possible, car l'activité catalytique en hydrogénation croît avec le taux de soufre et l'on constate qu'une préréduction par l'hydrogène en l'absence de soufre est défavorable à l'activité. Une évolution récente consiste à imprégner le catalyseur calciné par un composé organique sulfuré non volatil et à le traiter par l'hydrogène dans le réacteur même pour obtenir le catalyseur sulfuré. [6]

IV.1.7 Désactivation des catalyseurs :

On observe fréquemment une baisse plus ou moins rapide de l'activité ou de la sélectivité du catalyseur, par disparition ou blocage progressif des centres actifs.

Si la baisse d'activité a une cause chimique, présence d'impuretés dans les réactifs ou encrassement par des produits non résorbables, on peut tenter de régénérer le catalyseur.

Si la désactivation est due à une évolution de la structure ou de la texture, le catalyseur doit souvent être remplacé.

Lorsqu'un catalyseur industriel travaille pendant de longues périodes à des températures excédant 500°C, le support est généralement stable, du moins en l'absence de vapeur d'eau.

Mais, en atmosphère réductrice, les particules métalliques ont tendance au frittage par recristallisation lente.

On constate que la surface métallique baisse d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

L'activité hydrogénant du catalyseur diminue en même temps que la surface métallique.

Des impuretés, comme le monoxyde de carbone ou les amines contenues en faible quantité dans les réactifs, abaissent nettement l'activité catalytique des métaux pour l'hydrogénation des alcènes et des aromatiques. Les composés sulfurés (H₂S, mercaptans...), encore plus toxiques, affectent aussi l'hydrogénolyse des liaisons carbone-carbone.

IV.2 Système d'addition de catalyse PF :

- **a)Préselection de Débit:**

1. Pour chaque groupe/couple d'alimentateurs de décharge d'un dépôt déterminé, c'est-à-dire 340-142 A/B, 340-142 C/D, 340-142 E/F et 340-142 G/H, on préselectionne sur le programmateur le nombre de décharges totales prévues, HC-13241, pour le cas des vannes 340-142 A/B. Également pour chaque couple de vannes il y a un indicateur sur DCS de décharges en attente QI-13615.
2. Le nombre d'alimentateurs fonctionnant en même temps peut être quelconque. Un signal sur DCS indique le débit total de tous les alimentateurs qui fonctionnent en même temps.

- **b)Opération des Alimentateurs:**

Le système ici décrit est pour l'alimentateur du catalyseur PF, 340-142A, bien que tous les alimentateurs restants 340-142 B-H possèdent le même système.

L'alimentateur possède un interrupteur de DÉMARRAGE-ARRÊT sur DCS, HS-13933 A/B.

Le débit souhaité de catalyseur pour chaque alimentateur est introduit dans le programmateur HC-13242 ; avec cela, on détermine le n° de fois par minute que l'alimentateur décharge sur le système, le volume de catalyseur qu'il contient l'alimentateur se trouve en position d'attente, plein de catalyseur, ZSD-19133 jusqu'à ce qu'il soit signalisé pour une décharge (en marche). Le doseur 340-142A tourne de 180° jusqu'à la position de "vidange" ZSH-13933 où il s'arrête pendant un certain temps (2-3 s). Ensuite il tourne de 180° de nouveau vers la position "attente" ou son remplissage, où il reste jusqu'à ce que le contrôleur lui ordonne de réaliser un autre cycle. L'alimentateur possède sur DCS un compteur QI-13616 de n° de décharges réalisées.

Si l'alimentateur ne termine pas son cycle de décharge en un temps prédéterminé (3,5 à 4,5 s), une alarme de défaillance de décharge (ZA-23933) s'allume sur DCS et l'alimentateur se ferme, restant hors service.

Quand le compteur de décharges en attente QI-13615 atteindra une valeur minimum, une alarme de décharges minimales en attente (YA-12158) sera signalisée sur DCS.

Le système d'actionnement de l'alimentateur s'arrêtera ou ne démarrera pas si le système d'injection de l'inhibiteur de la réaction est actionné.

Tant pour le nombre de décharges réalisées par chaque alimentateur que pour le compteur de décharges en attente, il existe un commutateur de mise à zéro, HS-13244 pour les alimentateurs 340-142 A/B. [8]

Chapitre V :

Le réacteur et la zone de purification et de récupération

V.1 Généralités sur les réacteurs :

Définition :

En chimie, un réacteur est une enceinte ou récipient apte à la réalisation et l'optimisation de réactions chimiques et généralement de procédés de transformation de la matière (génie des procédés). Le but recherché dans un réacteur est l'homogénéité du milieu réactionnel du point de vue de la température et du mélange des réactifs.

Généralités :

Il existe des réacteurs de toutes tailles et de toutes formes. Dans les procédés continus, le réacteur est en général construit sur mesure, en fonction des spécificités de la réaction. Dans les procédés discontinus, on utilise des réacteurs polyvalents normés.

Les réacteurs sont construits en [acier inoxydable](#) (le plus courant), en [émail](#) (pour des réactions avec des [acides](#) ou autres produits [corrosifs](#)), voire en [titane](#) ou en [hastelloy](#) pour des réactions particulièrement corrosives.

La structure générale des réacteurs est une cuve avec un système de contrôle de température. Il existe différentes configurations pour le contrôle de température :

- un manteau situé tout autour de la cuve où circule le [fluide caloporteur](#) ;
- le demi-tube soudé autour de la cuve où circule de manière forcée le fluide caloporteur ;
- l'[échangeur de chaleur](#) interne (serpentin placé dans la cuve) et l'échangeur de chaleur externe (le mélange réactionnel de la cuve est pompé à l'extérieur de la cuve, passe dans un échangeur de chaleur, puis est renvoyé dans la cuve).

V.1.2 Technologie des réacteurs :

La variété des technologies de réacteurs rend impossible une présentation exhaustive ; on peut toutefois donner quelques exemples de grands types de réacteurs monophasiques utilisés industriellement

V.1.2.1 Le réacteur agité en phase liquide :

La Figure 1 montre le premier des grands types de réacteurs industriels : le réacteur agité en phase liquide.

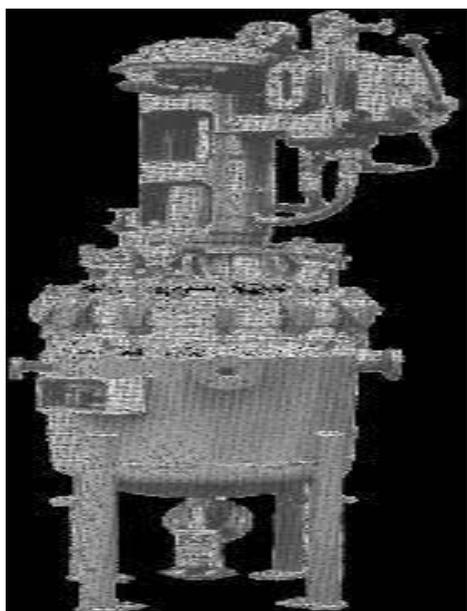


Figure V.2 : Réacteur agité à double enveloppe De Dietrich®.

Le premier des grands types de réacteurs industriels : le réacteur agité en phase

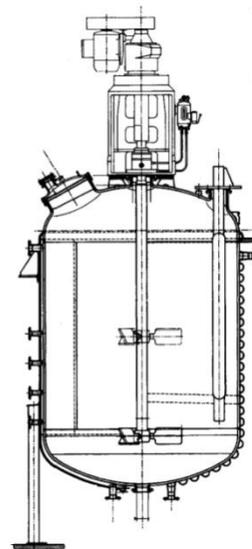
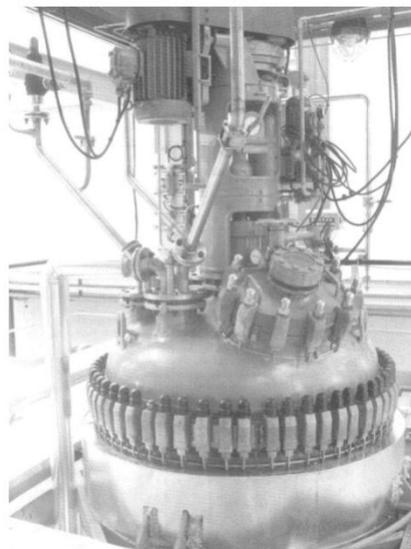


Figure V.1 : Réacteur agité en phase liquide

Comme l'illustrent la Figure V.1 et la Figure V.2, un tel réacteur comporte trois éléments essentiels :

- } Un récipient capable de contenir le volume réactionnel : c'est généralement une cuve cylindrique, dont le fond peut avoir une forme plus ou moins arrondie ;
- } Un système d'agitation permettant de maintenir une composition la plus uniforme possible dans le milieu réactionnel et de faciliter les échanges thermiques : le système d'agitation comprend un mobile, un arbre et un moteur ;
- } Une surface d'échange pour le maintien en température du milieu réactionnel, qui peut se présenter sous divers types de forme :

- La double enveloppe est relativement simple à réaliser, mais n'offre que des surfaces d'échange limitées (1,5 à 2,5 m² m⁻³) et le coefficient d'échange est faible (60 à 350 W m⁻² K⁻¹),
- Le serpentin extérieur permet d'atteindre des coefficients d'échange plus élevés,
- Le serpentin intérieur permet d'obtenir de relativement bons coefficients d'échange (700 à 800 W m⁻² K⁻¹), mais sa surface est limitée et sa présence peut gêner l'agitation et générer des problèmes d'encrassement,
- L'échangeur externe permet d'atteindre à la fois des surfaces importantes (10 à 50 m² m⁻³) et des coefficients d'échange élevés (1000 à 3000 W m⁻² K⁻¹), mais ne peut être utilisé pour des produits sensibles du fait du fort cisaillement lors de la circulation externe.

Figure V.3 : Réacteur tubulaire



V.1.2.2 Le réacteur tubulaire :

Le second grand type de réacteur industriel est le réacteur tubulaire. Comme son nom l'indique, le réacteur tubulaire est un simple tube, dont la longueur est au moins 100 fois supérieure à son diamètre. En outre, pour assurer un bon écoulement proche du piston, le nombre de Reynolds caractéristique doit être d'au moins 104. En ce qui concerne l'échange de chaleur, pour les températures modérées ($< 500^{\circ}\text{C}$), on utilise un système de tubes concentriques (co-axiaux) avec une circulation de fluide caloporteur ; tandis que pour les températures élevées ($> 500^{\circ}\text{C}$), on placera le tube dans un four. La Figure 4 montre un réacteur tubulaire industriel (au premier plan).

V.2 Description du procédé :

La polymérisation a lieu dans le réacteur en opération continue ; ce dernier est alimenté par les courants d'isobutane frais, isobutane de recyclage, hydrogène, hexène-1, éthylène et additifs tels qu'antistatique et scavenger, le catalyseur, co-catalyseur. Le liquide contenu dans le réacteur circule approximativement à 8,2 m/s, au moyen de la pompe du réacteur 670-151. Le réacteur **950-155** est une tuyauterie de diamètre interne de 560 mm en forme de boucle, composé de quatre tronçons verticaux, unis par des tronçons horizontaux. Les tronçons verticaux disposent de chemises calorifugées pour la réfrigération. Celles-ci, de 760 mm de diamètre extérieur, ont des conditions de design qui sont une pression de 15 kg/cm²g et une température de 142°C.

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

Pendant le fonctionnement, les conditions opératoires sont de 42,2 kg/cm² et de 85 à 110 °C. 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. La densité du mélange est mesurée par le mesureur "Gamma Gauge", DI-13193. Cette densité passe à la concentration de polymère dans le réacteur, de manière automatique à travers le système de contrôle distribué ou manuellement au moyen d'un abaque. Ce pourcentage en poids de solides dans le réacteur se contrôle par ajustement de l'alimentation d'isobutane de recyclage à celui-ci.

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 via des lignes dites lignes de flash.

Au sein du réacteur se déroule la polymérisation de l'éthylène en homopolymère, d'éthylène ou en copolymère, d'éthylène et d'hexène. La densité et l'indice de fluidité, que doit respecter le polymère, 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.



Figure V.4 : Réacteur du procédé.

V.2.1 Alimentation du réacteur :

Après traitement des matières premières dans les différentes sections précédentes, elles sont envoyées vers le réacteur pour l'alimenter.

L'isobutane de recyclage, l'hydrogène, l'hexène-1 et l'éthylène arrivent au réacteur par une ligne principale d'alimentation de réacteur. L'hexène et l'isobutane de recyclage sont mélangés dans un mélangeur statique d'isobutane/hexène. L'hydrogène se mélange avec l'éthylène et s'ajoute au courant d'isobutane de recyclage/hexène à la sortie du mélangeur. L'alimentation du réacteur par les différents courants est ajustée en fonction de certaines variables.

Le liquide contenu dans le réacteur circule à 8,6 m/s approximativement, au moyen d'une pompe spéciale du réacteur (elle peut entraîner les 3 phases en même temps).

La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine au moyen du système de réfrigération du

réacteur ; celui-ci est conçu tant pour le chauffage que pour le refroidissement. Le réfrigérant circule dans les chemises des quatre pattes verticales du réacteur.

- **Alimentation en 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 en 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. Le rapport d'hexène/éthylène est une variable importante pour maintenir la densité du polymère dans des limites spécifiées.

- **Alimentation en Hydrogène**

Le débit d'hydrogène au réacteur, alimenté à travers du Filtre d'hydrogène au réacteur, 350-132, 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 en 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.

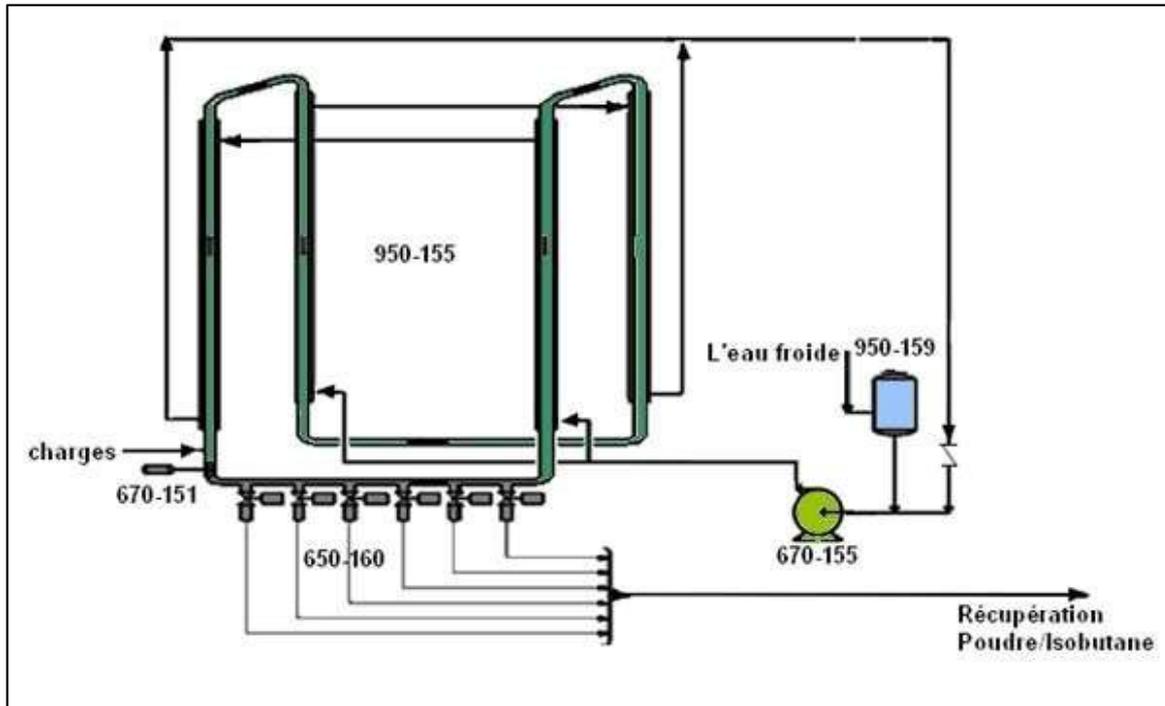
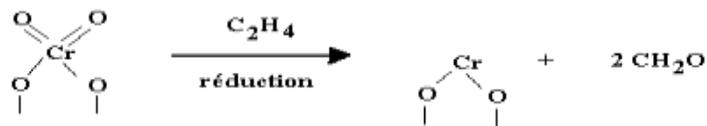


Figure V.5 : Schéma montrant le réacteur du procédé.

V.2.2 Mécanisme réactionnel :

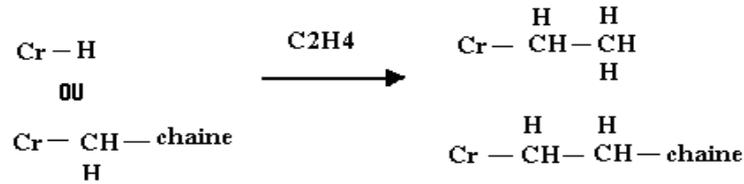
La polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur PF_2 radicalaire, pendant elle suit les trois étapes suivantes : Initiation, propagation et terminaison.

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

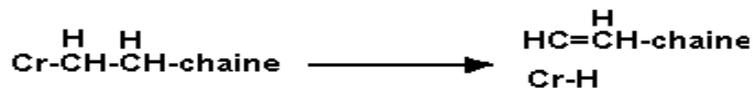


- Initiation:** dans cette étape, il y a formation de fragment libre.

- **Propagation**



- **Termination par dismutation**



Le temps de résidence du polymère est en fonction du débit de production du polymère et de la concentration de solides dans le réacteur. Les conditions d'opérations 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.

- **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.

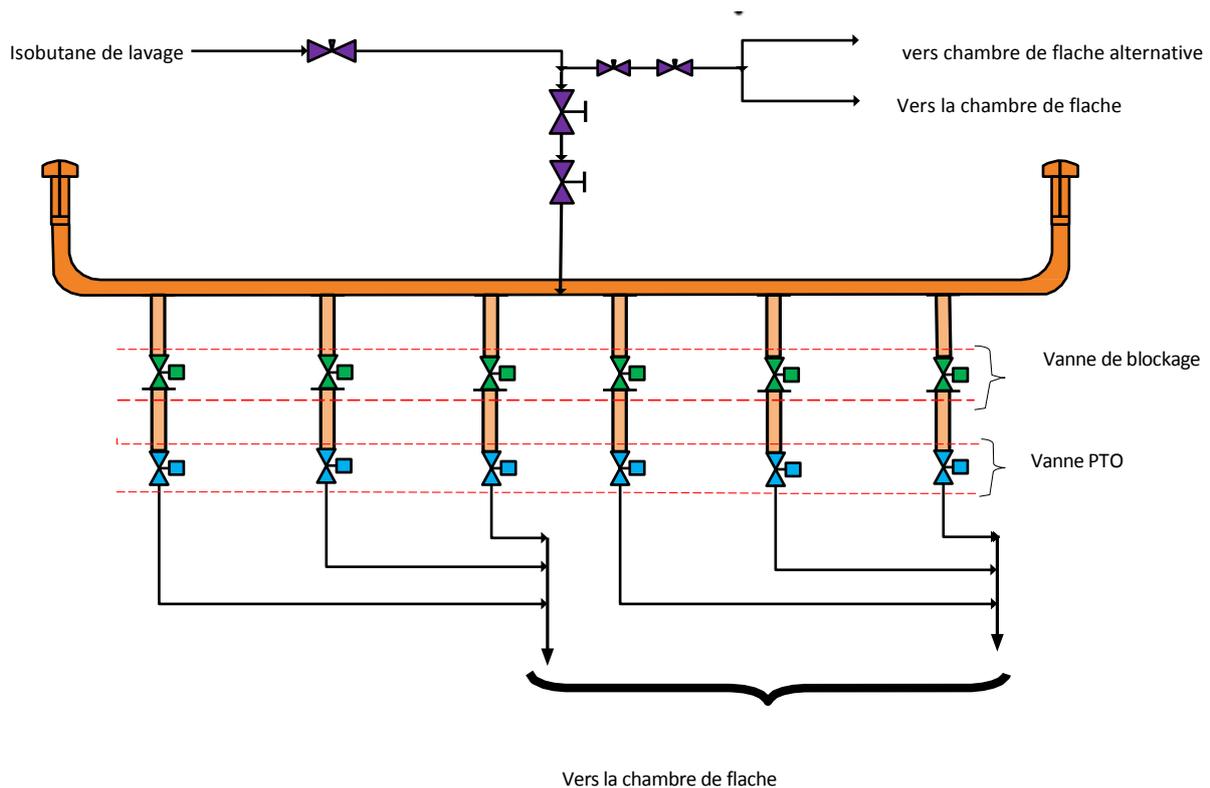


Figure V.6 : schéma montrant la décantation des pattes

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 $42,2 \text{ kg/cm}^2$, pression normale d'opération dans le réacteur, à $0,37 \text{ kg/cm}^2$, (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.

V.3 Purification et récupération de gaz de recyclage :

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

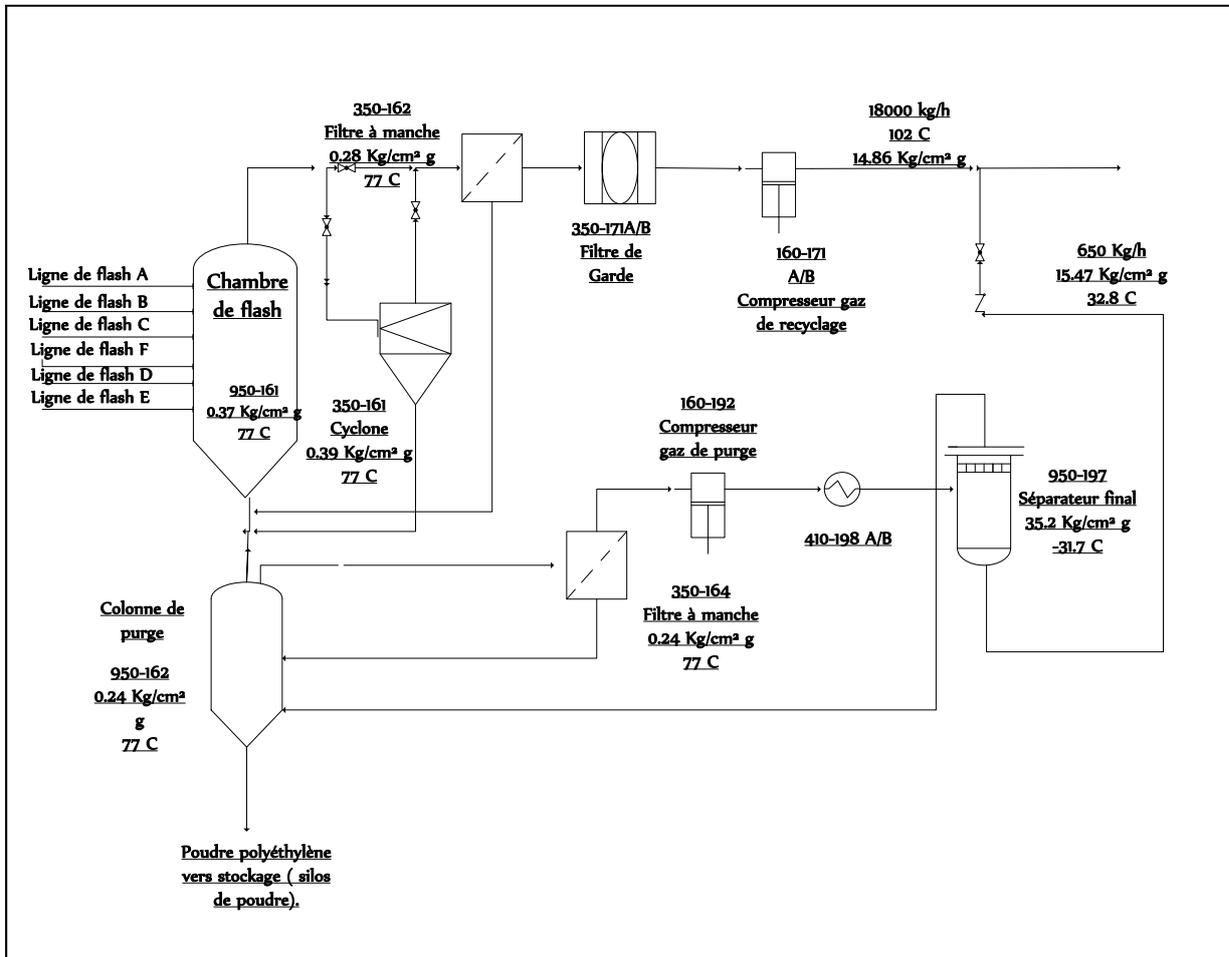


Figure V.7 : Purification et récupération des gaz de purge et de recyclage

V.3.1 Récupération des solides :

- Cyclone de Fines de la Chambre de Flash, 350-161

Le cyclone de fines de la chambre de flash est conçu pour un débit de $7.500 \text{ m}^3/\text{h}$ d'isobutane, avec des restes d'éthylène, d'hexène, d'hexane et de poudre de polymère. Construit en acier au carbone, de 1600 mm de diamètre et de 6.277 mm de hauteur entre les brides, il a une capacité de $2,3 \text{ m}^3$. Avec des conditions d'opération de $0,39 \text{ kg}/\text{cm}^2 \text{ g}$ et $76,7^\circ\text{C}$. Il est conçu pour retenir

100 % des particules supérieures à 50 μ et avec une efficacité de 99,9 %, les particules inférieures à 50 μ .

Le gaz qui sort de la tête du cyclone, se dirige au Filtre à manches de la chambre de flash **350-162**. Les fines retenues dans le cyclone sont déchargées par gravité dans la Colonne de purge **950-162**.

- **Filtre à Manches de la Chambre de Flash 350-162**

Construit en acier au carbone, de 2430 mm de diamètre et de 7168 mm de hauteur totale, il dispose de 96 manches en matériau filtrant GORTEX. Il est conçu pour retenir avec une efficacité de 100 % les particules supérieures à 5 μ et une retenue de 99,5 % les particules inférieures à 5 μ .

Les solides retenus dans le Filtre à manches 350-162, sont déchargés par gravité dans la Colonne de purge. Le gaz, qui sort par la tête du filtre, se dirige au Filtre de garde de gaz de recyclage 350-171 A/B pour empêcher tout entraînement de solides provoqué par la défaillance ou rupture d'une manche dans le filtre à manches.

- **Filtre de Garde de Gaz de Recyclage 350-171 A/B**

Construit en acier au carbone, ses dimensions sont de 1016 mm de diamètre et de 1612 mm de longueur entre tangentes et il a une capacité de 1,7 m³. Chaque Filtre de garde est conçu pour un débit de gaz de 7939 m³/h d'isobutane, éthylène, hexène, hexane et de poudre de polyéthylène. Il est conçu pour retenir avec une efficacité de 100 % les particules supérieures à 2 μ , avec du papier plié comme matériau filtrant.

Le gaz à la sortie du Filtre de garde se dirige au système de compression de gaz de recyclage, où le gaz est comprimé de 0,17 kg/cm²g jusqu'à la pression d'opération de la Colonne d'isobutane de recyclage, **950-173**.

- **Compression de gaz de recyclage**

Le gaz de recyclage provenant du filtre de garde de gaz de recyclage est aspiré par le compresseur de gaz de recyclage **160-171 A/B**. Après la compression, le gaz se décharge dans la Colonne d'isobutane de recyclage **950-173**.

Les compresseurs de gaz de recyclage **160-171 A/B** sont des compresseurs non lubrifiés, à quatre cylindres et deux étages, d'une capacité de 18.260 kg/h, actionnés par moteur électrique à 415 r.p.m. et réfrigérés par de l'eau de réfrigération. Construits en fonte, ils ont une pression et une température de design respectivement de 16,6 kg/cm²g et 150°C.

V.3.2 Système de purification et de récupération des gaz de purge :

▪ Extraction de Fines par le Filtre à Manches de la Colonne de Purge, 350-164

La vapeur provenant de la colonne de purge 950-162 entre par le fond du filtre à manches de la colonne de purge 350-164. Le filtre à manches, avec des conditions d'opération de 77°C et 0,24 kg/cm²g, garantit une efficacité à 100 % pour les particules de polyéthylène supérieures à 5 µ et une retenue de 99,9 % pour celles supérieures à 2 µ. Conçu pour un courant de gaz, isobutane, azote de 1100 kg/h.

Les fines sont extraites du fond au moyen d'une vanne rotative du filtre à manches de la colonne de purge 340-162 et sont renvoyées à la Colonne de purge 950-162. Le courant de gaz est envoyé par la tête du filtre à la soufflante Booster de gaz de purge 050-191.

▪ Soufflante Booster de Gaz de Purge 050-191

Le gaz de purge s'alimente à la soufflante Booster de gaz de purge 050-191 dans des conditions de pression et de température de 0,086 kg/cm²g et 77°C. Le Booster de gaz de purge est une soufflante centrifuge actionnée par moteur électrique, opérant en continu à 14.800 r.p.m.

Conçu pour un débit de 1.100 kg/h, ses conditions de design sont de 3,5 kg/cm²g et 200°C. Il s'agit d'une machine construite en acier au carbone, à un étage, réfrigérée par de l'eau de réfrigération. On utilisera de l'azote pour la mettre en marche.

• Compresseur du Gaz de Purge 160-192

Le Compresseur de gaz de purge 160-192 est un compresseur alternatif de quatre étages, d'une capacité de 1.100 kg/h, actionné par moteur électrique à 450 r.p.m. Construit en fonte, il est

réfrigéré avec de l'eau de réfrigération. Le Compresseur dispose d'amortisseurs de pulsations du compresseur de gaz de purge, tant à l'aspiration qu'à la décharge de chacun des étages.

▪ Condenseur de Gaz de Purge 410-198 A/B

Le courant d'azote qui sort de l'échangeur 410-197 est envoyé au Condenseur de gaz de purge 410-198 A/B. L'azote qui revient de celui-ci s'alimente au Séparateur final de gaz de purge 950-197.

Ce sont des échangeurs à calandre et tubes, avec un courant d'azote et d'isobutane dans la calandre et du propane dans les tubes conçus pour un échangeur à chaleur de 23.046 kcal/h, moyennant une surface de transfert de 11,9 m². Construit en acier au carbone, de 273 mm de diamètre et de 4.818 mm de longueur.

▪ Séparateur Final de Gaz de Purge 950-197

L'azote réfrigéré qui revient du Système de réfrigération par propane s'alimente au Séparateur final de gaz de purge 950-197. Le courant liquide du fond de ce séparateur, pratiquement de l'isobutane, est envoyé à la Colonne d'isobutane de recyclage 950-173. Le gaz de tête, de l'azote avec un pourcentage minimum d'isobutane, est envoyé, après l'avoir réchauffé, à la Colonne de purge 950-162

V.3.3 Colonne d'isobutane de recyclage (950-173)

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

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

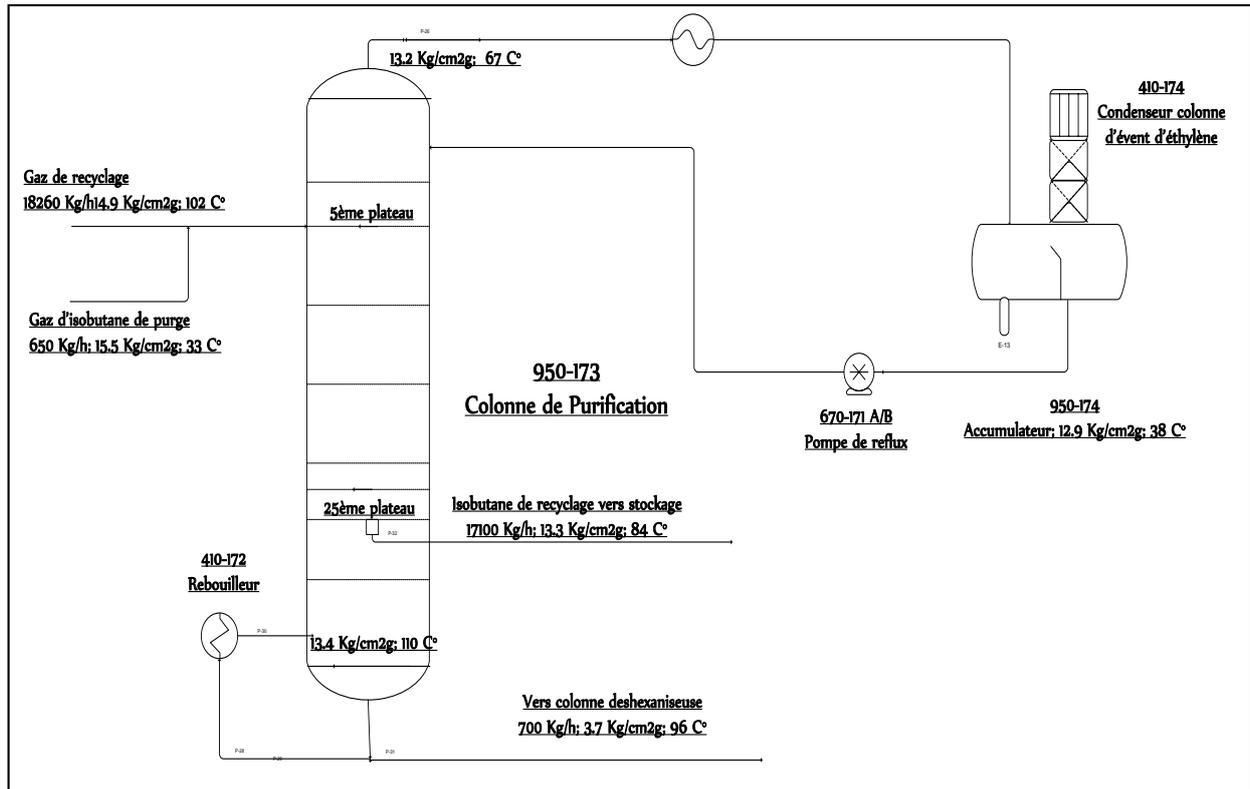


Figure V.8 : Colonne de purification de l'isobutane.

- **Rebouilleur de la colonne de recyclage (410-172)**

La vapeur du fond de la colonne est apportée par le rebouilleur de la colonne de recyclage (410-172), avec un échange de chaleur de 715,936 kcal/h et une surface d'échange de 24,9 m². Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, avec de la vapeur à moyenne pression dans la calandre, de l'isobutane et de l'hexène provenant du fond de la colonne dans les tubes, construit en acier au carbone.

Il dispose de 260 tubes de 19,05 mm de diamètre et de 1600 mm de longueur à l'intérieur d'une calandre de 488 mm de diamètre interne et d'une hauteur entre les brides de 3,499 mm.

- **Condenseur de la colonne de recyclage (410-173)**

Les vapeurs de tête de la colonne d'isobutane de recyclage (410-173) se condensent partiellement dans le condenseur de la colonne de recyclage située à la tête de celle-ci, avec une chaleur échangée de 1812,397 kcal/h et une surface de transfert de chaleur de 167,67 m².

Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, avec de l'eau de réfrigération dans les tubes et de l'isobutane riche en éthylène dans la calandre, construit en acier au carbone. D'un diamètre externe de 894 mm et d'une longueur totale de 5,235 m, il dispose de 412 tubes en U, d'un diamètre de 19,05 mm et d'une longueur de 3400 mm.

▪ Accumulateur de la colonne de recyclage (950-174)

La sortie du condenseur de la colonne de recyclage alimente l'accumulateur de la colonne de recyclage (950-174). Le reflux vers la colonne d'isobutane de recyclage est envoyé par le fond de celui-ci, au moyen de la pompe de reflux à la colonne de recyclage (670-171 A/B). Le dépôt d'un diamètre interne de 1.525 m et d'une longueur entre tangentes de 4.580 m, et une capacité de 9,35 m³, avec des conditions d'opération de 12,85 kg/cm²g et 38°C, a des conditions de design de 15 kg/cm²g et 63°C, respectivement pour la pression et la température.

Chapitre VI :

Problématique et solution

VI.1 Problème et solution :

Problème :

Soucieux d'une future crise énergétique, chaque entreprise développe ses propres moyens pour lutter contre toute forme de gaspillage d'énergie, l'aspect économie d'énergie est l'une des préoccupations essentielles de

Des opérateurs du groupe SONATRACH, pour cette raison elle est très intéressée est très intéressée à maîtriser et à optimiser ces dépenses et à minimiser autant que possible les particulièrement ces dernières années surtout avec la nouvelle stratégie de l'état dans le domaine de l'énergie de l'état dans le domaine des hydrocarbures surtout le projet de 2005.

il est regrettable que quatre pour cent de l'éthylène destiné quotidiennement à l'industrialisation soit brûlé, ce qui représente une quantité importante de cette matière première importée de l'étranger, dont nous avons discuté précédemment de son importance et de l'élargissement de ses champs d'utilisation qui doivent être exploités, c'est pourquoi nous avons présenté ce travail, qui s'inscrit dans le cadre de la période de mise en situation consiste à optimiser un procédé de récupération des vapeurs d'éthylène brûlées à la torche .

Solution :

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour la séparation des mélanges gazeux, certaines sans changement d'état, soit à l'ambiante, soit à plus basse température. Cependant, les plus employées dans l'industrie font appel à la liquéfaction, donc aux basses températures ; c'est le cas de la distillation cryogénique et de la condensation fractionnée.

Une partie des produits de la séparation peut être demandée à l'état liquide. On combine alors séparation et liquéfaction dans une même unité.

Pour notre cas, nous avons choisi deux méthodes de séparation qui sont : la distillation cryogénique et Concernant la deuxième méthode, nous avons fait une modification dans le système de purification actuel.

VI.1.2 La distillation cryogénique :

Définition :

La distillation cryogénique est le processus par lequel l'azote et l'oxygène sont séparés de l'air. Dans certains cas, l'argon est également séparé. Le mot "cryogénique" est lié aux basses températures et le mot "distillation" est lié à la séparation des constituants d'un mélange en utilisant la propriété du point d'ébullition des constituants. Ainsi, dans les distillations cryogéniques, les composants ayant un point d'ébullition très bas sont distillés sélectivement à basse température. Cette méthode permet d'obtenir des produits d'une grande pureté, mais elle est également très gourmande en énergie. Cette méthode de séparation a été développée par Carl Von Linde en 1895 et a été appliquée aux industries pour la première fois en 1902.

Les colonnes de distillation et les échangeurs de chaleur qui fonctionnent à très basse température sont installés à l'intérieur d'une très grande cuve isolée appelée boîte froide. Le cycle de réfrigération fonctionne par effet Joule Thomson, également appelé effet d'étranglement. Pendant l'étranglement, le gaz passe à travers une vanne isolée ou un bouchon poreux isolé, la température du gaz change en raison du changement de pression.

. L'un des exemples de la distillation cryogénique c'est la section de purification dans l'unité de vapocraquage du CP1K.

L'off-gas du complexe pétrochimique CP2K, et pour sa purification, il a été envoyé au CP1K, pour en séparer l'azote, les étapes de purification sont :

- **Compresseur (GB 201)**

Le compresseur GB 201 est un compresseur centrifuge à 4 étages avec refroidissement inter étage. Notre charge d'off-gaz passera au troisième étage et puis vers le quatrième étage qui refoule l'off-gaz à une pression de 37 Kg/cm².

- **Déméthaniseur (DA 301)**

Cette colonne travaille à 31,3 kg/cm² et à 1°C au fond et à -70°C au sommet. La colonne est rebouillie au propane réfrigérant.

La séparation des gaz se fait par les gaz riches en méthane comme distillat en haut de la colonne sous forme de condensât tandis que les résidus au fond riches en C₂H₄ et C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ sont envoyés au dééthyléniseur.

- **Dééthyléniseur (DA302)**

Le but de cette colonne est de réaliser la séparation entre l'éthane et l'éthylène, cette colonne est composée de 120 plateaux, et qui fonctionne dans les conditions de pression de 21,67 Kg/cm², et une température de tête 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 vers le dééthaniseur (DA303).

- **Dééthaniseur (DA 303)**

Cette colonne travaille à 22,1 kg/cm² à 83°C au fond et -2°C au sommet. Le rebouillage est effectué à la vapeur basse pression et le reflux est condensé au propane réfrigérant.

Une partie du produit de tête est vaporisée par le gaz de charge dans la boîte froide, où elle serait mélangée avec de l'éthane frais provenant du GNL pour l'alimentation des fours. L'autre

partie est envoyée vers le bac de stockage FB 802. L'éthane est stocké à une pression de $0,4 \text{ kg/cm}^2$ et une $T = -89^\circ\text{C}$.

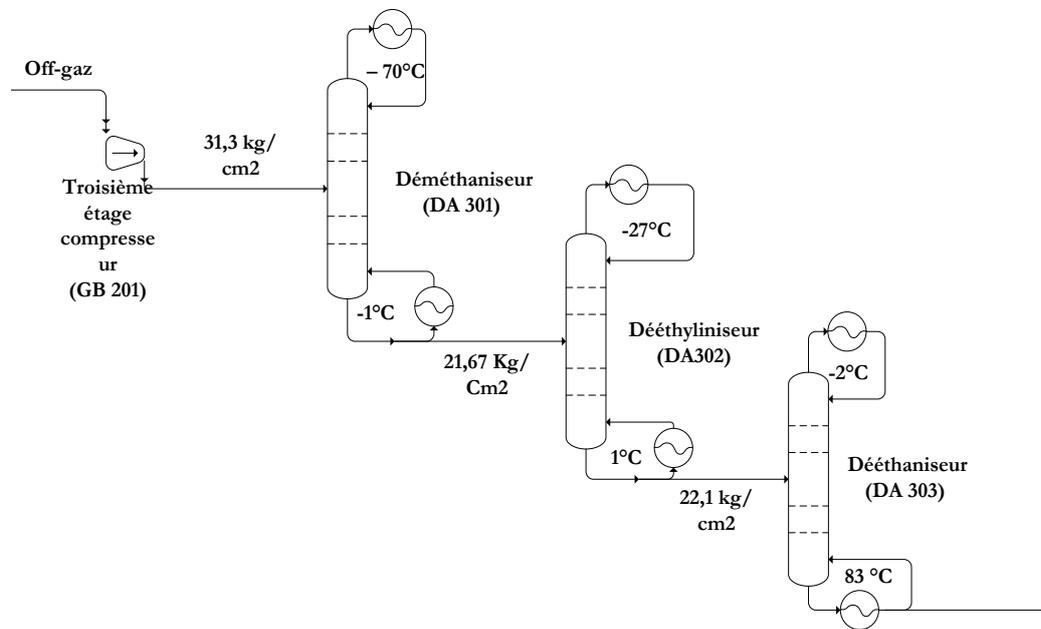


Figure VI.1 Système de purification dans le CP1K.

VI.2 Partie pratique :

Dans cette partie, nous avons proposé deux solutions pour la récupération de l'éthylène.

La première, elle est basée sur la distillation cryogénique dans laquelle, nous avons simulé une colonne qui permet l'élimination de l'azote du gaz Off, également les cycles assurant les basses températures de la colonne ont été discutés.

Concernant la deuxième méthode, nous avons apporté une modification au système de purification actuel, après une simulation par HYSYS, une comparaison des résultats a été faite afin d'évaluer les performances de ce nouveau système.

Présentation de hysys :

Aspen HYSYS (ou simplement HYSYS) est un simulateur de processus chimique actuellement développé par AspenTech, utilisé pour modéliser mathématiquement les processus chimiques, des opérations unitaires aux usines chimiques et raffineries complètes. HYSYS est capable d'effectuer un grand nombre des calculs fondamentaux du génie chimique, y compris ceux qui concernent le bilan massique, le bilan énergétique, l'équilibre vapeur-liquide, le transfert de

chaleur, le transfert de masse, la cinétique chimique, le fractionnement et la chute de pression [2].

VI.2.1 Le choix du modèle thermodynamique :

Le choix de l'équation d'état est dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique et l'étendue du domaine d'application et de la précision souhaitée. Le tableau 6-1 résume les domaines d'application des modèles PR et SRK.

Tableau VI.4 : Domaine d'application de modèles PR et SRK. [11]

Modèle thermodynamique	Température (°C)	Pression (bar)
PR	> - 271	< 1000
SRK	> -143	< 350

Les équations de Peng-Robinson (PR) et de Soave-Redlich-Kwong (SRK) sont largement utilisées dans l'industrie, particulièrement pour le raffinage, traitement du gaz et la simulation des procédés industriels des hydrocarbures et réservoirs

D'après le tableau 6-1, l'équation de Peng-Robinson (PR) a le domaine le plus large en température et pression, c'est le modèle adapté pour la simulation du mélange considéré.

VI.2.2 Validation du modèle :

La validation du modèle thermodynamique passe par la comparaison de valeurs simulées du design avec les données du concepteur. Le tableau 6-2 illustre les données du design utilisées pour la simulation.

Tableau VI.2 : Compositions et Conditions du gaz de recyclage et gaz de purge.

Constituant	Gaz de recyclage	Gaz de purge
	débit (Kg/h) :18260 T = 102,9 °C ; P = 1559 kPa	débit (Kg/h) :650 T = 35 °C ; P = 1618 kPa
	Composition en (%mol)	
Hydrogène	0.003815	0.000000
Méthane	0.000399	0.000000

Ethane	0.002486	0.005740
Ethylène	0.117556	0.019431
Propane	0.001501	0.000874
i-butane	0.845289	0.892686
n-butane	0.024615	0.031210
1-Hexène	0.002279	0.010168
n-Hexane	0.000708	0.003652
Azote	0.001352	0.036238

- **Résultats**

Les tableaux **VI.3** résume les résultats du HYSYS et les données du design.

Tableau VI.3 : Conditions de la colonne de purification (950-173).

Données	Paramètre	HYSYS	Design	Erreur relative %
Isobutane soutiré	Température (°C)	83,98	83,4	0,69
	Pression (kPa)	1445	1430	1,05
	Débit (Kg/h)	17260	17100	0,94

D'après le tableau **VI.3**, les erreurs relatives pour les trois paramètres sont acceptables, donc le modèle de Peng-Robinson est valide.

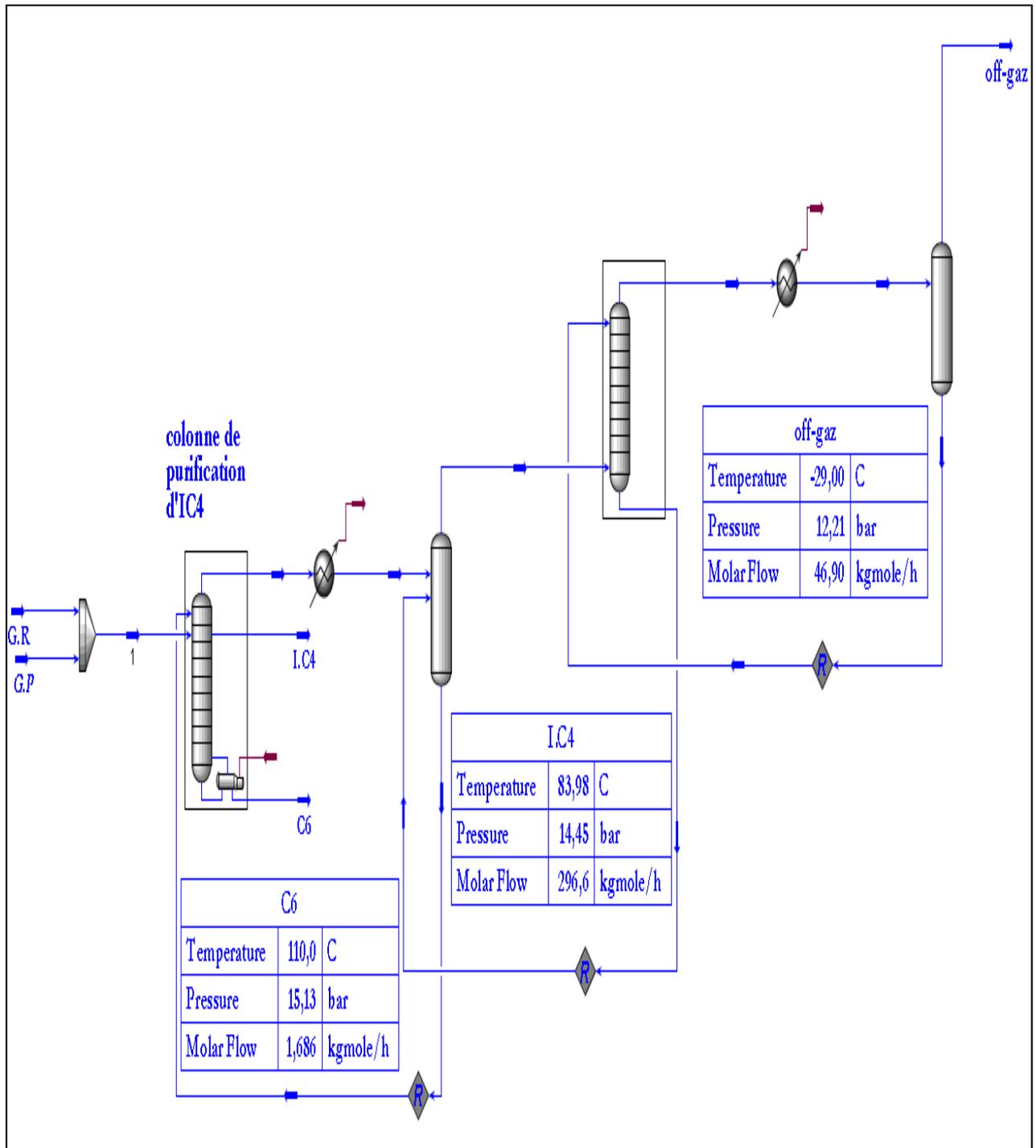


Figure VI.2 : Schéma du système de purification.

VI.3 Récupération par distillation cryogénique :

VI.3.1 Simulation de la colonne:

La simulation de la colonne de purification par le simulateur HYSYS se base sur le choix des conditions :

- de pression de 24 bars ;
- Une température dans le condenseur permettant de récupérer le maximum d'éthylène, allant jusqu'à -99°C , la température la plus basse qu'on peut atteindre en installant un cycle de réfrigération d'éthylène ;
- 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%.

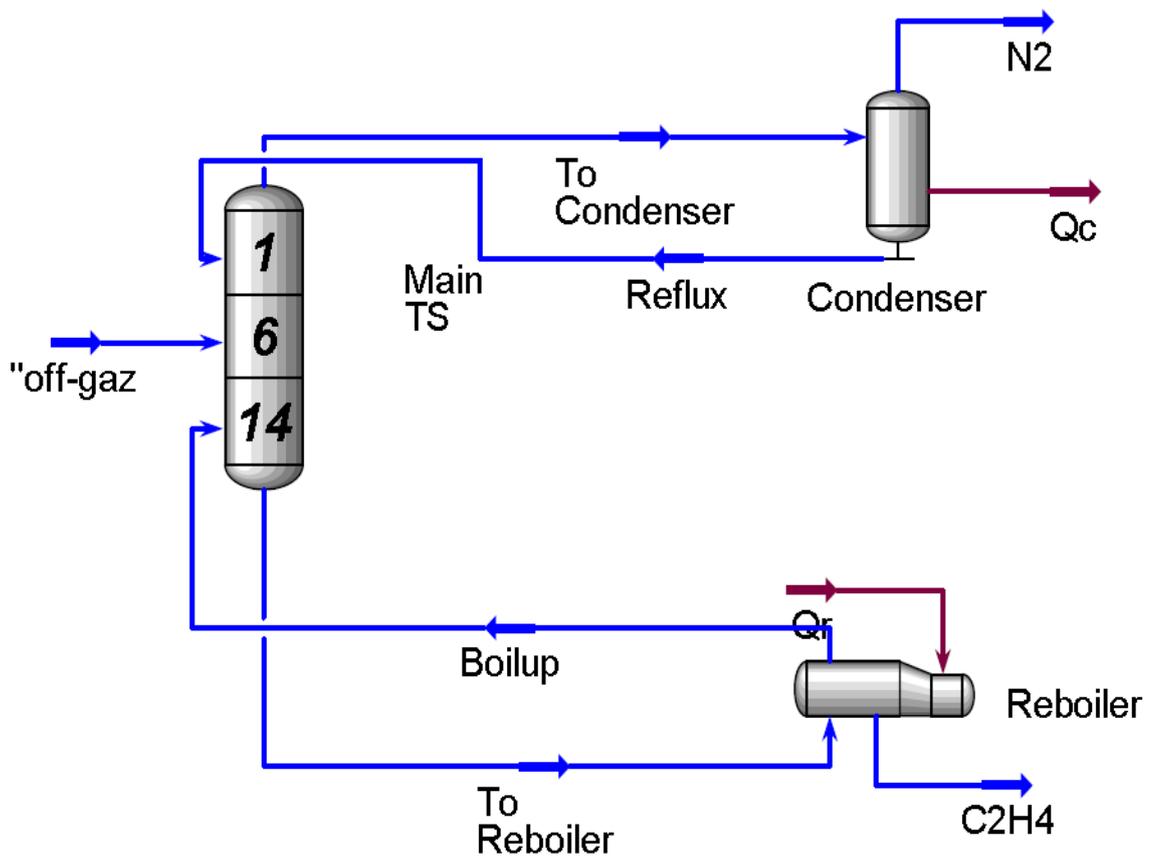


Figure VI.3 : Simulation d'une colonne de purification d'éthylène.

Et 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 ;

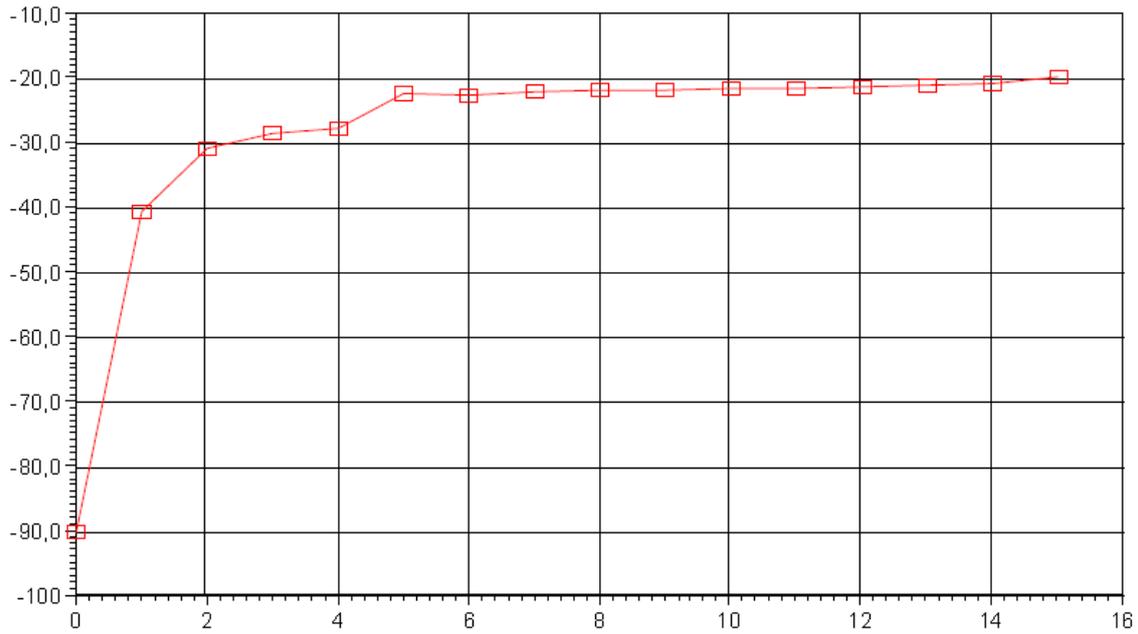


Figure VI.4 : Profil de température (°C), en fonction du numéro de plateau.

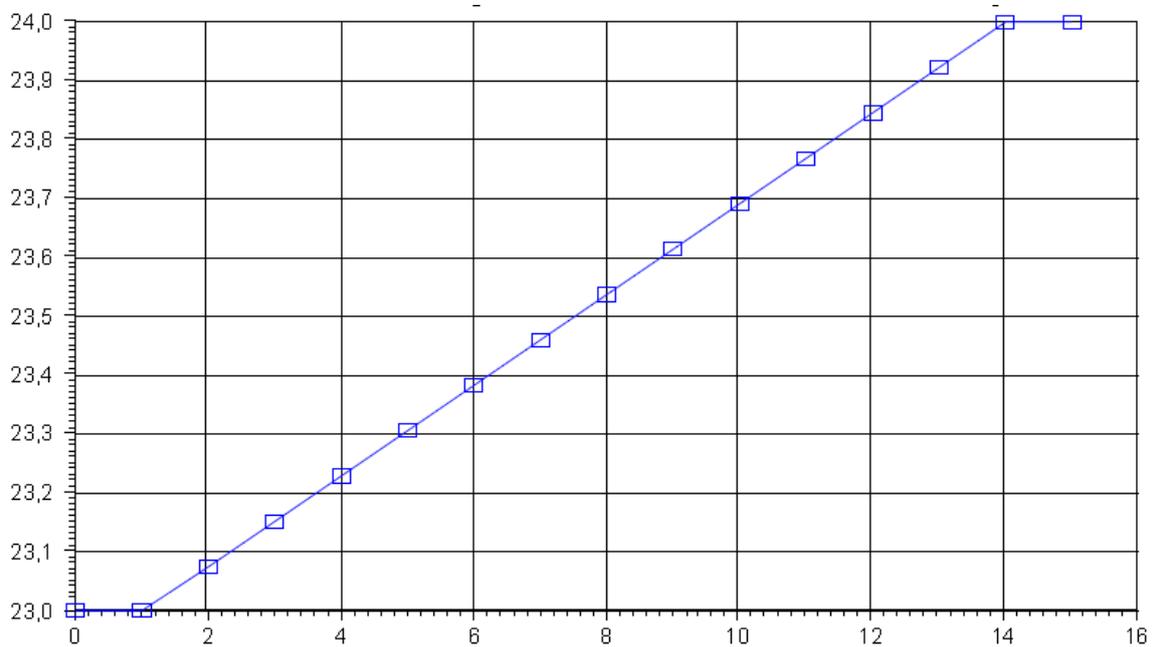


Figure VI.5 : Profil des pertes de charge (bar), le long de la colonne.

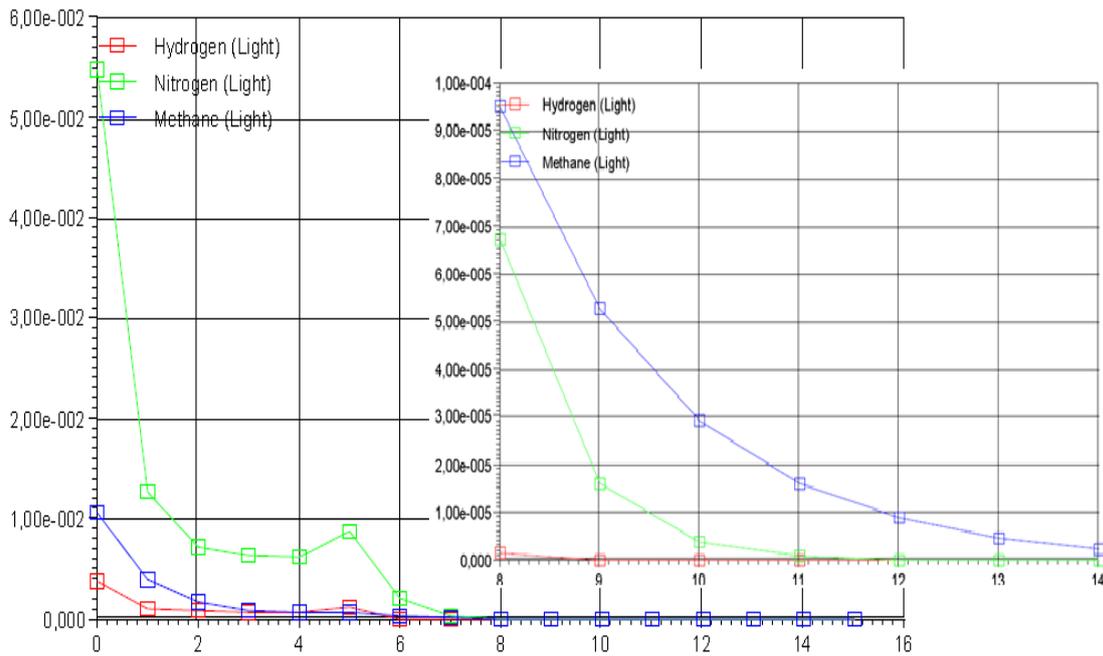


Figure VI.6 : Profil de la fraction molaire des légers, H₂, N₂, C₁, le long de la colonne.

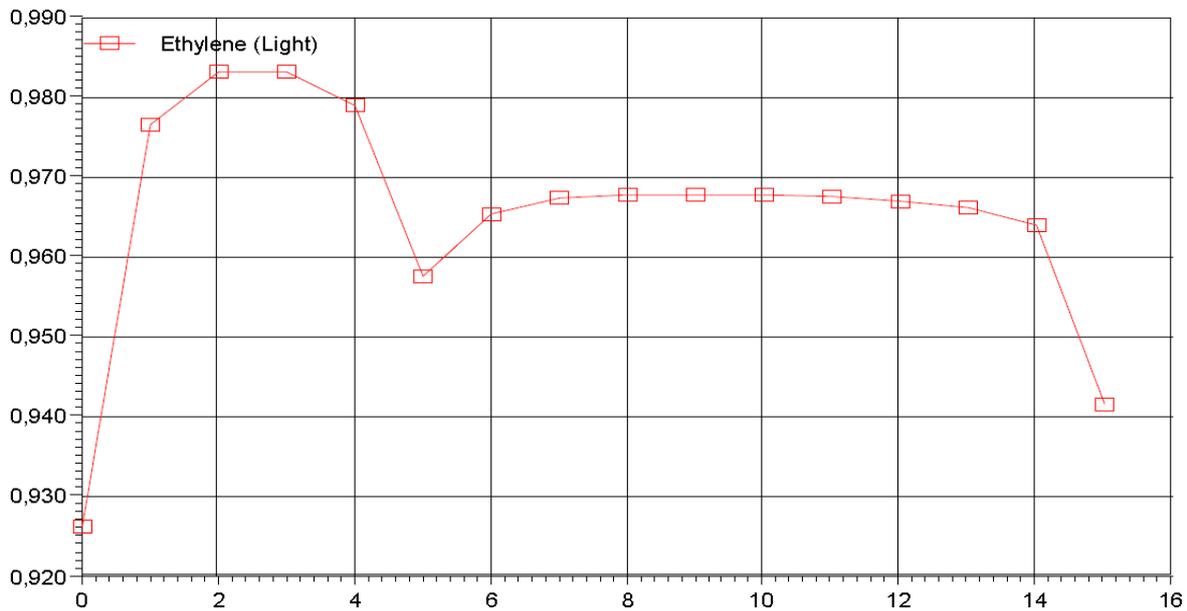


Figure VI.7 Profile de la fraction molaire de l'éthylène dans les deux phases liquides et les vapeurs le long de la colonne.

- **Interprétation des profils de la colonne :**

La figure VI.4 représente le profil de température, l'intervalle de température du premier plateau jusqu'au quatorzième est de -40 jusqu'à -20°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 VI.6 où l'éthylène liquide s'appauvrit de légers dans ces plateaux, sans négliger, bien sûr, l'importance des autres plateaux où la température ne connaît pas un grand changement or qu'ils permettent d'échapper les légers de l'éthylène.

La figure VI.5 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 de la pureté.

Les résultats de la simulation sont résumés dans les tableaux suivants :

Tableau VI.5 : La composition de l'éthylène récupéré.

<i>Constituant</i>	<i>Fraction massique</i>
Hydrogène	0.0000
Azote	0.0000
Méthane	0.0000
Éthylène	0.9070
Ethane	0.0207
Propane	0.0128
i-Butane	0.0596
n-Butane	0.0000
1-Hexène	0.0000
n-Hexane	0.0000

Tableau VI.6 : Composition des incondensables de la colonne de purification d'éthylène.

<i>Composition des incondensables</i>	<i>Fraction massique</i>
Hydrogène	0.0166
Azote	0.8138
Méthane	0.0138
Ethylène	0.1554
Ethane	0.0004
Propane	0.0000
i-Butane	0.0000
n-Butane	0.0000
1-Hexène	0.0000
n-Hexane	0.0000

Tableau VI.6 : Pourcentage de récupération des constituants dans l'éthylène purifié.

<i>Constituant</i>	<i>Taux de récupération (%)</i>
Hydrogène	0.0000
Azote	0.0000
Méthane	0.0302
Éthylène	97.7976
Ethane	99.7337
Propane	99.9998
i-Butane	100.0000
n-Butane	100.0000
1-Hexène	99.9962
n-Hexane	100.0000

- **Interprétation des tableaux**

D'après les tableaux précédents, il est évident que l'éthylène récupéré répond aux spécifications, plus exactement, celle concernant la pureté en matière de méthane, d'hydrogène, et d'azote, ces trois impuretés notre éthylène récupéré n'en contient pratiquement pas. Concernant le taux de récupération d'éthylène, qui est plus de 97%, il révèle l'efficacité de la distillation réfrigérée, quoi qu'une telle distillation semble coûteuse, or que les résultats obtenus sont plus que satisfaisants.

La difficulté, qui surgira par la suite, concerne l'obtention d'une aussi basse température dans le condenseur, ce qui nécessite l'installation d'un cycle de réfrigération, mais le choix du type de cycle et le type de réfrigérant font l'objet de toute une étude, que l'on n'en fera pas, mais on va plutôt justifier notre choix.

VI.3.2 Choix du réfrigérant et le type de cycle de réfrigération :

La machine frigorifique a pour but d'enlever une certaine quantité de chaleur à la source froide à la température T_1 et de la transférer à une source chaude à la température T_2 . Elle comporte un ensemble d'organe dans lesquels un fluide frigorigène circule en circuit fermé entre les températures T_1 et T_2 .

Le choix du réfrigérant dépend principalement du niveau de température qu'on cherche atteindre et de la disponibilité du réfrigérant. Sachant que le principe des cycles frigorifiques repose sur le transfert de la chaleur accompagné par un changement de phase de réfrigérant à une pression de détente qui est légèrement supérieure à la pression atmosphérique, le choix de l'éthylène comme réfrigérant se justifie par sa température de changement de phase à la pression de détente, cette de température est de -104°C , qui est convenable pour faire atteindre une température de -90°C au niveau du condenseur.

VI.3.3 Simulation du cycle d'éthylène à deux étages de compression et de détente :

Le choix de la double détente est dû au besoin de deux niveaux de température, par une première vanne de détente, on aura le premier niveau de température qui est de -64°C qui sert à

prérefroidir l'off-gas avant de l'introduire dans la colonne de récupération de d'éthylène, et par la deuxième vanne de détente on atteint une température de -101°C qui servira à condenser les vapeurs de tête de ladite colonne.

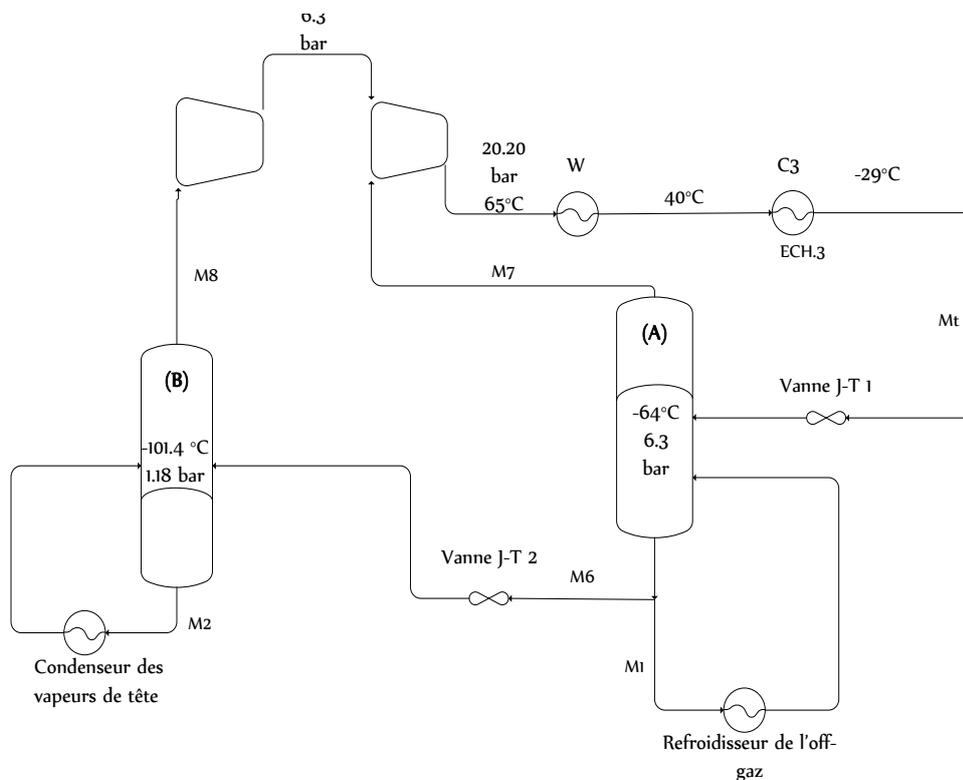


Figure VI.8 : Schéma d'un cycle frigorifique à deux étages de compression et de détente.

Dans ce cycle de réfrigération d'éthylène est, après compression jusqu'à $20,2\text{ bars}$ et après condensation, il subit une première détente par la vanne de type Joule-Thomson, et puis une deuxième détente. La première détente donne une température de -64°C , et -101°C après la deuxième détente.

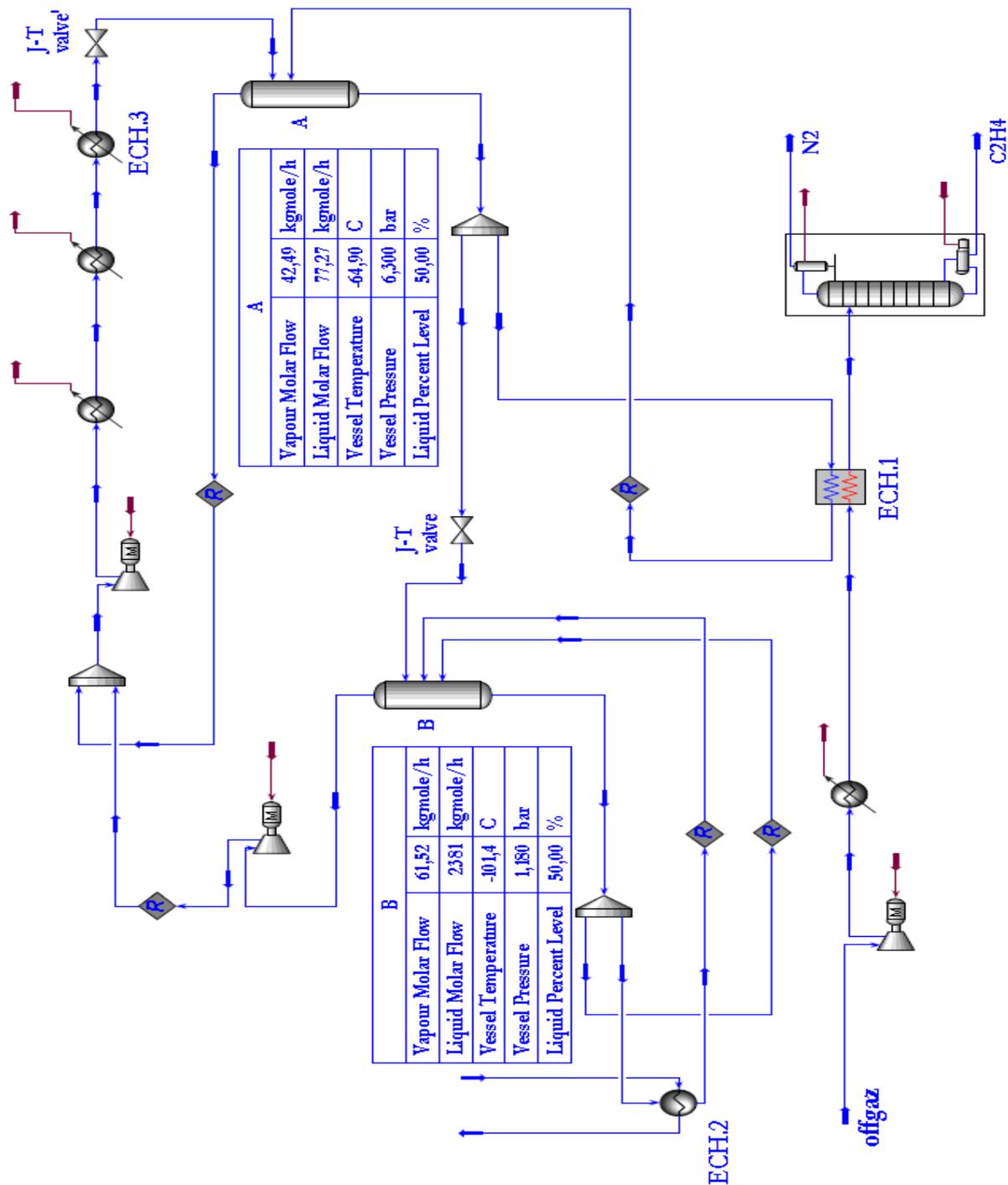


Figure VI.9 : Simulation d'un cycle de réfrigération d'éthylène à deux étages de compression et de détente.

- **Calcul le débit nécessaire d'éthylène réfrigérant**

Pour calculer le débit d'éthylène réfrigérant servant à prérefroidir notre charge d'off-gas et à condenser les vapeurs de tête de la colonne, on établira les bilans de matière autour les ballons (A) et (B), et les bilans énergétiques globaux autour les échangeurs ECH.1 et ECH.2.

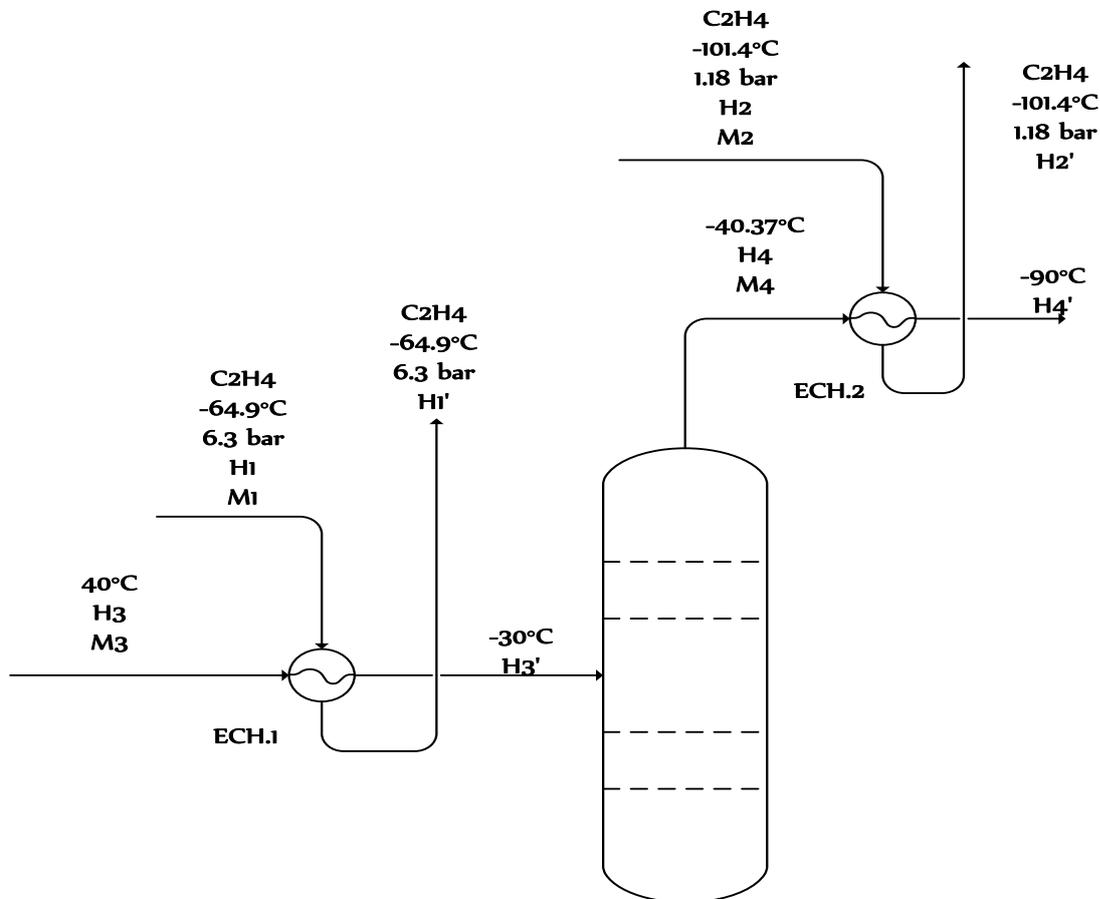


Figure VI.10 : Schéma d'une colonne de purification de l'éthylène.

Bilans de matière autour du ballon (A) :

$$M_t = M_6 + M_7$$

$$M_1 + M_6 = (1 - V_1) \cdot M_t \dots (1)$$

$$M_7 = M_1 + M_t \cdot V_1$$

Bilans de matière autour du ballon (B):

$$M_6 = M_8$$

$$M_2 = (1 - V_2) \cdot M_6$$

$$M_6 = \frac{M_2}{(1 - V_2)} \dots (2)$$

Bilan énergétique autour de l'échangeur ECH.1 :

$M_3 H_3 + H_1 M_1 = H'_1 M_1 + H'_3 M_3$, ce qui donne :

$$M_3 \cdot (H_3 - H'_3) = M_1 \cdot (H'_1 - H_1);$$

$$M_1 = \frac{(H_3 - H'_3) \cdot M_3}{(H'_1 - H_1)} \dots (3)$$

Bilan énergétique autour de l'échangeur ECH.2 :

$$M_4 H_4 + H_2 M_2 = M_4 H'_4 + M_2 H'_2$$

Ce qui donne :

$$M_2 \cdot (H_2 - H'_2) = M_4 \cdot (H'_4 - H_4)$$

$$M_2 = \frac{(H'_4 - H_4) \cdot M_4}{(H_2 - H'_2)} \dots (4)$$

De l'équation (1) et (2), on aura :

$$M_t = \frac{M_1 + M_2 / (1 - V_2)}{(1 - V_1)} \dots (5)$$

En remplaçant (3) et (4) dans l'équation (5) on aura :

$$M_t = \frac{M_3 \cdot (H_3 - H'_3)}{(1 - V_1) \cdot (H'_1 - H_1)} + \frac{M_4 \cdot (H_4 - H'_4)}{(H'_2 - H_2) \cdot (1 - V_2) \cdot (1 - V_1)}$$

D'où :

M_1 : le débit massique de l'éthylène réfrigérant de la première détente ;

M_2 : le débit massique de l'éthylène réfrigérant de la deuxième détente ;

M_3 : le débit massique de l'off-gaz ;

M_4 : le débit massique de la vapeur de tête de la colonne de purification d'éthylène ;

M_6 : le débit massique d'éthylène réfrigérant qui subira la deuxième détente ;

M_7 : le débit massique d'éthylène réfrigérant aspiré par le deuxième étage du compresseur ;

M_8 : le débit massique d'éthylène réfrigérant aspiré par le premier étage du compresseur ;

M_t : le débit massique total de l'éthylène réfrigérant ;

V_1, V_2 : taux de vaporisation de l'éthylène dans les ballons (A) et (B) respectivement ;

H_1, H_1' : l'enthalpie de l'éthylène réfrigérant respectivement à l'entrée et la sortie de l'échangeur ECH.1 ;

H_2, H_2' : l'enthalpie de l'éthylène réfrigérant respectivement à l'entrée et la sortie de l'échangeur ECH.2 ;

H_3, H_3' : l'enthalpie de l'off-gaz respectivement à l'entrée et à la sortie de l'échangeur ECH.1 ;

H_4, H_4' : l'enthalpie des vapeurs de tête de la colonne de purification d'éthylène respectivement à l'entrée et la sortie de l'échangeur ECH.2.

VI.3.4 Simulation du cycle de propane de CP2K:

La figure **VI.7** représentée un schéma simplifié du cycle de propane existant déjà dans l'unité de CP2K, ce cycle est en une seule étage, et qui nous permettra d'atteindre une température de -34°C , avec un débit total de propane réfrigérant de 4183 Kg/h.

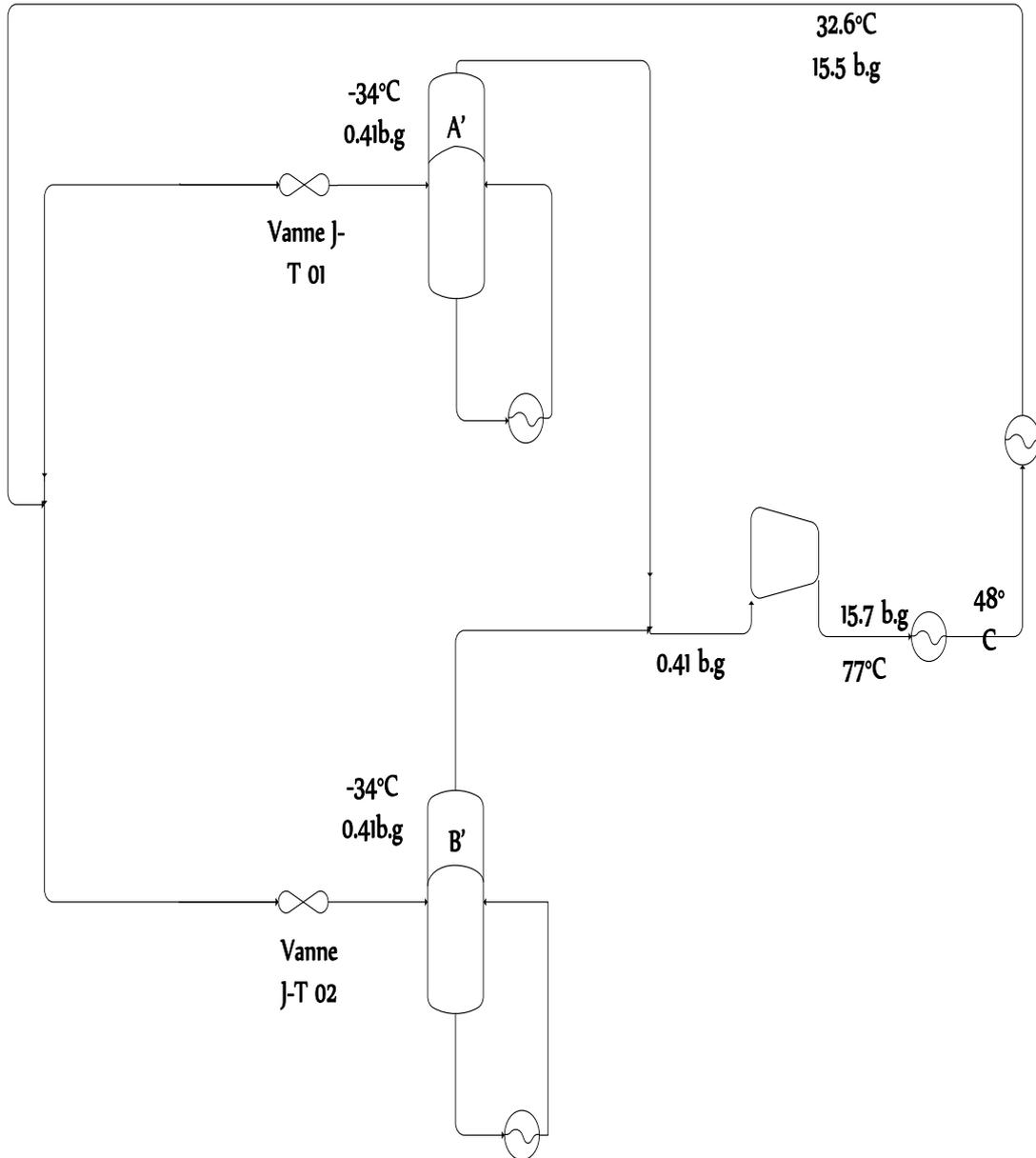


Figure VI.11 : Schéma du cycle de réfrigération de propane.

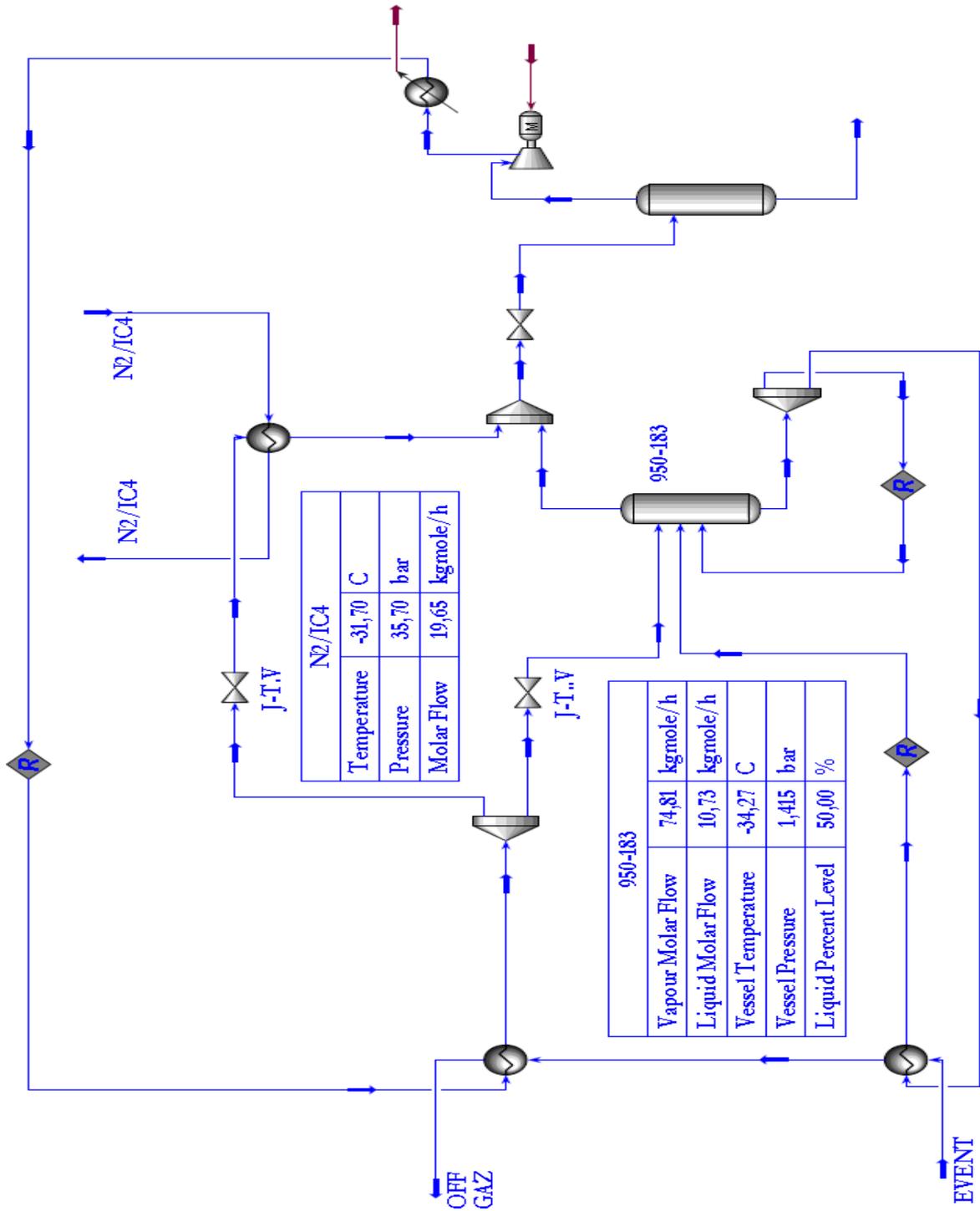


Figure VI.12 : Simulation d'un cycle de réfrigération de propane.

- **Calcul le débit nécessaire de propane réfrigérant :**

Le propane réfrigérant est nécessaire pour condenser l'éthylène réfrigérant avant la détente, et après avoir calculé le débit d'éthylène nécessaire pour l'unité que nous sommes en train d'étudier, on va calculer maintenant le débit de propane suffisant pour condenser l'éthylène.

C'est pourquoi il est indispensable de faire un bilan énergétique autour de l'échangeur ECH.3, et en déduire par la suite si le débit de propane réfrigérant existant suffira ou non.

Bilan énergétique de l'échangeur ECH.3

$$M_t. H_6 + M_5. H_5 = M_t. H_6' + M_5. H_5'$$

$$M_t. (H_6 - H_6') = M_5. (H_5' - H_5)$$

$$M_5 = \frac{M_t. (H_6 - H_6')}{(H_5' - H_5)}$$

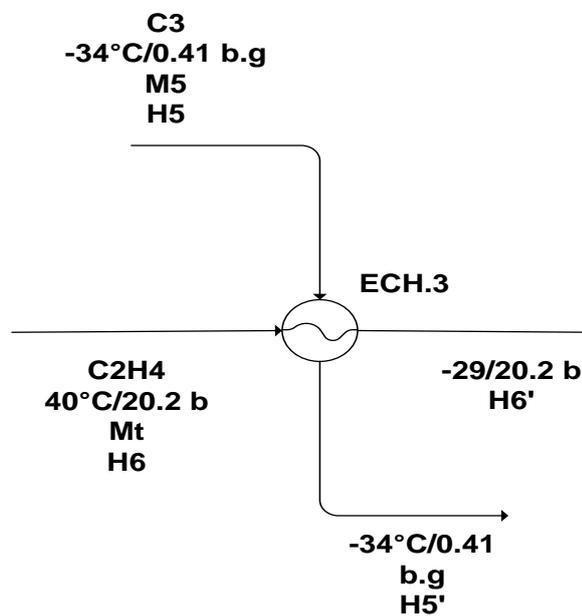


Figure VI.12 : Schéma d'un condenseur du cycle de réfrigération d'éthylène.

D'où :

M_5 : débit massique du propane réfrigérant

H_5, H_5' : enthalpies massiques du propane réfrigérant respectivement à l'entrée et à la sortie de l'échangeur ECH.3 ;

H_6, H_6' : enthalpies massiques de l'éthylène réfrigérant respectivement à l'entrée et à la sortie de l'échangeur ECH.3.

- *Application numérique :*

Le simulateur HYSYS Aspen nous a donné les enthalpies et les débits massiques ainsi que les taux de vaporisation dans les ballons (A) et (B), tous résumés dans le tableau suivant :

Tableau VI.7 : Enthalpies et débits massiques donnés par le HYSYS.

H_1 (Kcal/Kgmole)	8712
H_1' (Kcal/Kgmole)	11510
H_2 (Kcal/Kgmole)	8113
H_2' (Kcal/Kgmole)	11280
H_3 (Kcal/Kgmole)	8839
H_3' (Kcal/Kgmole)	7001
H_4 (Kcal/Kgmole)	9159
H_4' (Kcal/Kgmole)	6503
H_5 (Kcal/Kgmole)	-30250
H_5' (Kcal/Kgmole)	-25870
H_6 (Kcal/Kgmole)	12440
H_6' (Kcal/Kgmole)	9424
M_3 (Kgmole/h)	46,9
M_4 (Kgmole/h)	58.59
V_1	0.2415
V_2	0.1889

$$M_t = \frac{M_3.(H_3-H_3')}{(1-V_1).(H_1-H_1')} + \frac{M_4.(H_4-H_4')}{(H_2-H_2').(1-V_2).(1-V_1)}$$

$$M_t = \frac{46,9.(8839-7001)}{(1-0,2415).(11510-8712)} + \frac{58,59.(9159-6503)}{(11280-8113).(1-0,2415).(1-0,1889)}$$

$$M_t = 120,47 \text{ Kgmole/h} = 3380 \text{ Kg/h.}$$

$$M_5 = \frac{120,47.(12440-9424)}{(-25870-(-30250))}$$

$$M_5 = 82,95 \text{ Kgmole/h} = 3658 \text{ Kg/h} < 4183 \text{ Kg/h}$$

Alors le débit de propane réfrigérant disponible est suffisant pour condenser l'éthylène avant sa détente.

- **Conclusion :**

Après avoir simulé une colonne similaire à un déméthaniseur avec des conditions de pression et de températures différentes, les constatations ont été relevées ;

D'abord concernant le taux de récupération d'éthylène, au sein de la colonne, qui est de plus de 97% avec moins de 1ppm d'impuretés ;

Deuxièmement le cycle de réfrigération d'éthylène, dont le débit nécessaire calculé, est de 3380 Kg/h, il nécessite un autre cycle pour liquéfier l'éthylène avant sa détente, or que l'unité pétrochimique CP2K dispose déjà d'un tel cycle, on est ramené à vérifier si le débit de propane est suffisant ou non. Après l'établissement d'un bilan énergétique autour du condenseur du cycle d'éthylène, on a trouvé qu'un débit de 3658 Kg/h de propane est nécessaire alors que le débit disponible est de 4183 Kg/h.

VI.4 Récupération par modification dans le système :

Cette proposition est basée sur la modification du procédé de **Phillips** [12]. L'objectif est de récupérer les oléfines (éthylène et hexène) avec l'isobutane de recyclage. La charge (gaz de flash et gaz de purge) passe directement par le condenseur (**410-173**), ensuite l'accumulateur (**950-174**). Après cela, le liquide soutiré de l'accumulateur est envoyé vers la colonne de

purification (950-173). L'isobutane avec les oléfines seront récupérés en bas de la colonne pour l'envoyer vers le réservoir de stockage.

Afin de vérifier la possibilité de réaliser la proposition, une étude de faisabilité devrait être faite. Dans cette partie, nous simulerons les deux systèmes actuel et modifié (figure VI.10) par le HYSYS et faire la comparaison.

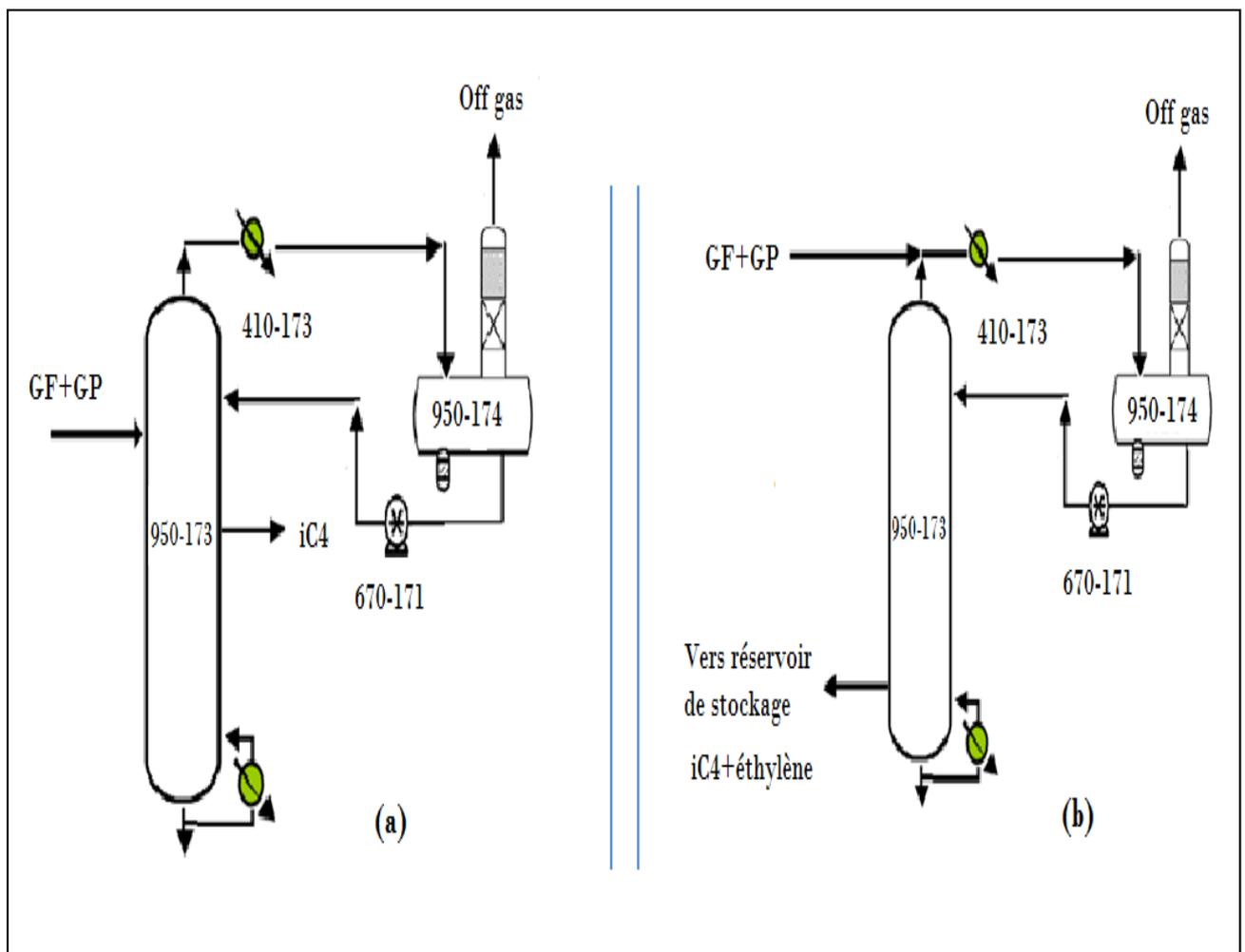


Figure VI.13 : Systèmes de purification (a) actuel ; et (b) modifié.

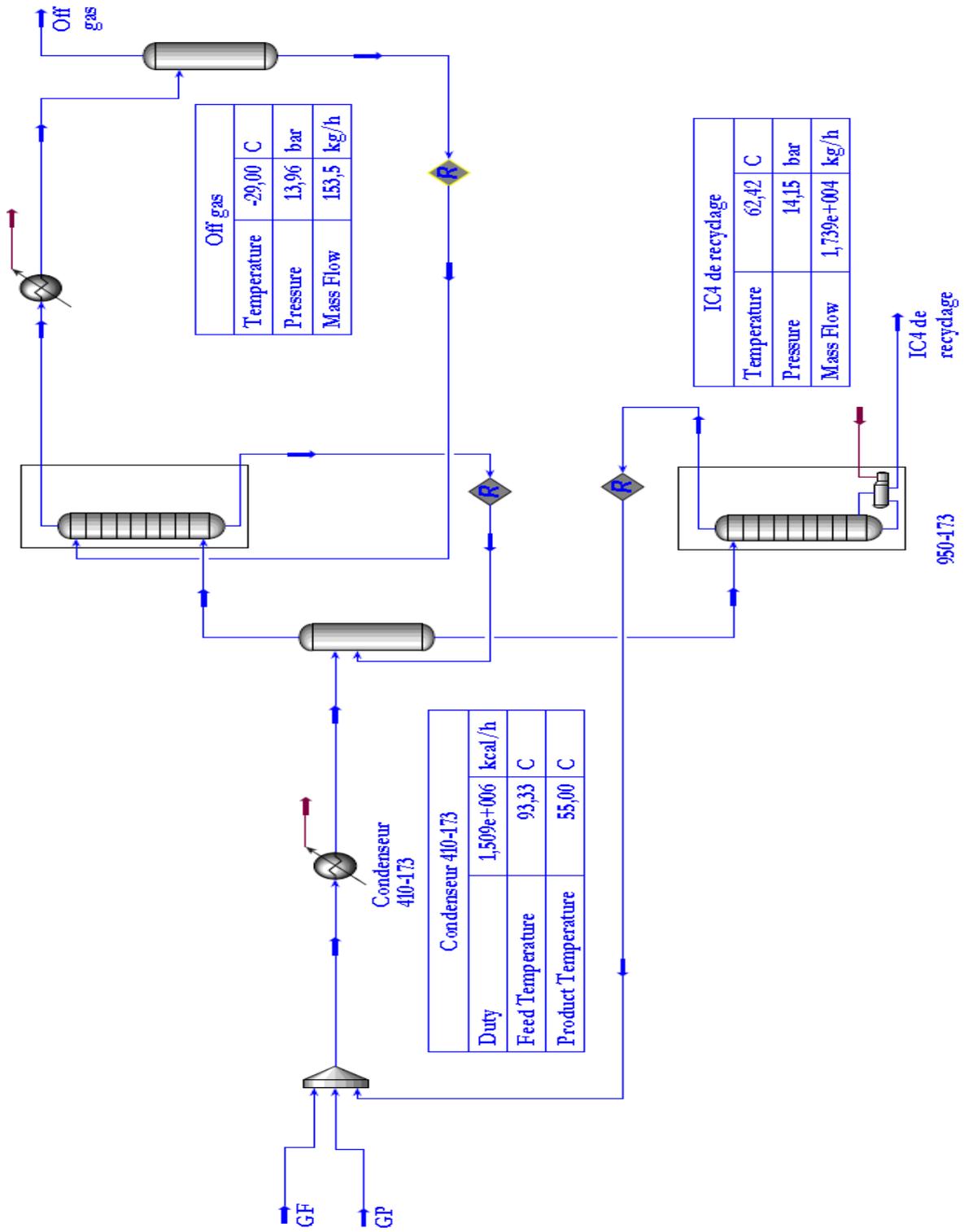


Figure VI.14 : Schéma du système modifié donné par le HYSYS.

Les résultats du HYSYS sont donnés dans les tableaux VI.8 ; VI.9 ; VI.10 :

Tableau VI.8 : Composition d'Off gas pour les deux systèmes en (% mol).

Système	Actuel	Modifié
Constituant	débit (Kg/h) : 1324	débit (Kg/h) : 153,5
Hydrogène	0.027030	0.185374
Méthane	0.002823	0.008867
Ethane	0.017195	0.009133
Ethylène	0.824884	0.656156
Propane	0.007227	0.000895
i-butane	0.025571	0.026820
n-butane	0.000004	0.000481
1-Héxène	0.000000	0.000000
n-Hexane	0.000000	0.000000
Azote	0.095267	0.112274

Tableau VI.9 : Qualité d'isobutane recyclé pour les deux systèmes.

Composition d'isobutane recyclé pour les deux systèmes en (% mol)		
Système	Actuel	Modifié
Constituant	débit 17260 Kg/h	Débit 17390Kg/h :
Hydrogène	0.000000	0.000000
Méthane	0.000000	0.000109
Ethane	0.000000	0.001930
Ethylène	0.000000	0.073998
Propane	0.000147	0.001429
i-butane	0.969496	0.892194
n-butane	0.028426	0.026613
1-Héxène	0.001474	0.002829
n-Hexane	0.000457	0.000897
Azote	0.000000	0.000000

Tableau VI.10 : Conditions de la colonne de purification (950-173) pour les deux systèmes.

Système		Actuel	Modifié
Charge	Débit (Kg/h)	18910	17980
	Température (°C)	110	62,42
Rebouilleur	Energie (KJ/h)	5,653 .10 ⁶	5,176 .10 ⁵
Isobutane soutiré	Débit (Kg/h)	17260	17390

Tableau VI.11 : Caractéristiques du condenseur (410-173) pour les deux systèmes.

Système	Actuel				Modifié			
Paramètre	Débit d'entrée (Kg/h)	Energie (KJ/h)	T entrée (°C)	T sortie (°C)	Débit (Kg/h)	Energie (KJ/h)	T entrée (°C)	T sortie (°C)
Condenseur 410-173	32570	1,029.10 ⁷	67	38	19490	6,313.10 ⁶	94	55

- **Discussion**

Les résultats montrent que le taux de récupération de l'éthylène est de 89,36%. Les tableaux **VI.10 ; VI.11** résument les caractéristiques du condenseur (**410-173**) et de la colonne (**950-173**) pour les deux systèmes, nous remarquons pour le cas modifié que le débit et l'énergie du condenseur ont diminué, de même pour la colonne (**950-173**), les conditions de la charge en débit et température ont diminué aussi, donc nous pouvons dire que le condenseur (**410-173**) et la colonne (**950-173**) pourront travailler avec les nouvelles conditions.

Parmi les avantages de cette proposition, on cite : l'élimination du contrôle de la concentration d'éthylène et d'1-hexène dans le courant de l'isobutane recyclé.

Il faut noter que la modification exige de ne plus utiliser l'isobutane recyclé dans l'introduction du catalyseur car l'existence d'oléfines « éthylène et 1-hexène » risque la polymérisation.

En termes de conclusion, nous pouvons dire que ce nouveau système de purification, s'avère rentable. Une étude technico économique pourra nous confirmer cette rentabilité.

Conclusion générale :

L'objectif de notre projet de mise en situation professionnelle consiste à trouver une solution pratique pour la récupération de la quantité d'éthylène non réagi dans l'unité de synthèse de polyéthylène haute densité CP2K Skikda.

Rappelons que la quantité d'éthylène torchée est de 1127 kg/h de design, et vu son prix moyen qui est de 1000 euro/tonne, nous pouvons donc dire que la récupération de l'éthylène est plus que nécessaire.

Dans cette étude, nous avons choisi deux méthodes pour la récupération de l'éthylène : la distillation cryogénique et une modification apportée sur le système de purification actuel.

Concernant la distillation cryogénique, nous avons simulé une colonne afin de pouvoir enlever toutes traces de légers comme l'azote le méthane et l'hydrogène de l'Off gas. Son taux de récupération d'éthylène est de 97%. Cette colonne travaille avec une pression de 24 bars et une température de -90°C et -20°C dans le condenseur et le rebouilleur respectivement.

Pour assurer ces basses températures, nous avons un cycle d'éthylène. Ce choix se justifie par la température de changement de phase de l'éthylène à la pression de détente, qui est de -104°C , cette température est convenable pour faire atteindre une température de -90°C au niveau du condenseur.

Faisant un bilan de matière et de chaleur, nous avons trouvé que le débit d'éthylène nécessaire dans le cycle est de 3380 Kg/h. Pour liquéfier l'éthylène avant sa détente il nécessite un autre cycle, cycle de propane, or que l'unité pétrochimique CP2K en dispose.

Après l'établissement d'un bilan énergétique autour du condenseur du cycle d'éthylène, le débit nécessaire de propane est de 3658 Kg/h, alors que le débit disponible dans le CP2K est de 4183 Kg/h. on déduit que le débit de propane réfrigérant amplement suffisant pour condenser l'éthylène.

La deuxième proposition c'est une modification apportée dans le système de purification actuel. Elle donne un taux de récupération de l'éthylène qui dépasse 89%. Les résultats simulés montrent que le condenseur 410-173 peut supporter le nouvel débit qui est de 19490 Kg/h, alors

que l'actuel est de 32570 Kg/h. Une telle modification semble d'être réalisable car il suffira juste de bypasser la colonne et supprimer le soutirage.

- **Recommandations :**

Comme suite de notre travail, nous recommandons :

- D'achever notre étude, en faisant un dimensionnement de la colonne de distillation cryogénique, plus une étude plus approfondie, des cycles de réfrigérations ;
- Concernant la méthode reposant sur une modification sur le système actuel de purification, une vérification des équipements de la zone de purification est nécessaire ;
- Etude technico-économique des deux propositions renforce plus notre travail, et aide à mieux choisir le procédé à adopter.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.J. Peacock: "Handbook of Polyethylene: Structure, Properties, and Applications", New York: Marcel Dekker, 2001.
- [2] C.Vasile, M.Pascu: " Practical Guide to Polyethylene", Shropshire, 2005.
- [3] W. Kamminsky, A. Laban: "Metallocene catalysis, Applied catalysis A: General, 2001, 222(1-2), p. 47-61.
- [4] J. Scheirs, W. Kamminsky: "Metallocene-based polyolefins", vol 1, UK, Wiley, 2000, 526 p.
- [5] Manuel d'opération, CP2K, INTEDRA.
- [6] Catalyse par les métaux, Pierre Gallezot, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon – 2007
- [7] Catalyse hétérogène, Daniel CORNET, Techniques de l'ingénieur - Doc. J 1 250 – 2
- [8] donné de l'usine cp2k.
- [10]https://www.researchgate.net/publication/306313886_Production_of_Ethylene_and_its_Commercial_Importance_in_the_Global_Market.
- [11] N.Rebai : « Simulation des procédés ,initiation au simulateur HYSYS », IAP, 2008.
- [12] F.Syed; W.D. Vernon: "Status of low pressure PE process licensing". Chemical Market Resources, Inc.
- [13]https://www.researchgate.net/publication/282043443_Fluid_catalytic_cracking_recent_developments_on_the_grand_old_lady_of_zeolite_catalysis.
- [14]<https://www.resinex.fr/types-de-polymeres/pe.html>.