

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master

**Suivi du procédé de fabrication du PE et contribution à
l'optimisation des paramètres influençant le taux de
récupération de l'isobutane à CP2/K**

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par :

BOUDJAHM INES

BOURBOUNA SAFA

Sous la direction de :

Y. BOULMOKH

2021 - 2022

Résumé

Dans ce travail, un suivi du procédé de fabrication du PEHD et le procédé de récupération de l'isobutane a été fait. Le contrôle de la qualité du PEHD a montré que les résultats des analyses chimiques, physiques, thermiques et mécaniques sont conformes aux normes requises. Selon la simulation, la température et la pression optimales dans le rebouilleur de la colonne de purification pour améliorer le taux de récupération de l'isobutane sont ($T = 106^{\circ}\text{C}$, $P = 1,03323 \text{ kg/cm}^2$) avec des taux de récupération de 99,47% pour une alimentation au 5^{ème} plateau et de 97,72% dans le cas où l'alimentation est effectuée au 6^{ème} plateau.

Mots clés : Ethylène, PE, PEHD, Isobutane, Taux de récupération, Aspen Hysys.

Dédicaces

Ce projet de fin d'études est dédié :

*A la femme qui m'a soutenu est encouragé durant ces années d'études, qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non et qui n'épargne aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère **Nadia**.*

*AU seul homme qui croit en moi, qui dois ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **Ammar**.*

*A mes chères frères **Amine** et **Charaf** qui n'ont pas cessé de me conseiller et de me protéger. Que Dieu leur offre la chance et le bonheur.*

*A ma belle-sœur **Imane** et ma sœur **Asma** qui sont les sœurs que je n'ai pas mais Dieu m'a données.*

*A mon adorable petite nièce **Sandra** qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille. A mon neveu qui n'a pas venu à la vie encore. Que Dieu les protège.*

*A ma grand-mère, toute ma famille et ma cousine **Rayen**, que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.*

*A **Chaima** qui m'a toujours encouragé, m'a aidé et rapporté dans les moments difficiles.*

*Sans oublier mon binôme **Safa** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*A tous ceux qui de près ou de loin m'ont soutenu et toute personne qui occupe une place dans mon cœur particulièrement **Nessrine**.*

Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

BOUDJAHEM INES

Dédicaces

Grâce à Dieu tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce mémoire.

Je dédie ce modeste travail

A ma chère mère,

A mon cher père,

Qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études,

Je leur souhaite une bonne santé et que dieu les protège.

A mon cher frère MOURAD BOURBOUNA.

A ma sœur jumelle MARWA et ma petite adorable sœur IKRAM BOURBOUNA

Puisse dieu vous donner la santé, le bonheur, le courage et surtout la réussite.

Sans oublier mon meilleur binôme INES BOUDJAHEM

Pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

A mes chères amies, WIAM, ASMA, DOUNIA et YOUSRA

Merci pour tout le bonheur que vous m'avez donné depuis que vous êtes entrées dans ma vie.

BOURBOUNA SAFA

Remerciements

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Nos remerciements les plus sincères vont à :

A nos familles

Nous exprimons tous nos remerciements chaleureux à nos familles qui nous ont toujours supportées et pour nous avoir permis de poursuivre nos études dans les meilleures conditions. Votre présence et vos encouragements sont pour nous les piliers fondateurs de ce que nous sommes et de ce que nous faisons.

«Que Dieu vous protège et vous prête bonne santé et longue vie»

A Madame Y. BOULMOKH

Ce travail ne serait pas assez riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de madame BOULMOKH. Nous vous remercions d'avoir accepté d'être notre encadreur, de diriger notre travail et de nous avoir suivi et encouragé pendant tous ces jours-là. Pour votre patience, votre disponibilité et surtout votre judicieux conseil, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Au personnel de CP2/K et particulièrement KHARAF ADLEN, ZAROURI OUSSAMA ET ALIDRA HANEN

Nous vous remercierions de nous avoir accompagnées durant notre période de stage et pour toutes vos explications.

Aux membres de jury

Les membres de jury qui ont accepté d'examiner notre travail.

Nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs et nos enseignants qui ont participé à notre formation.

LISTE DES FIGURES

N° de figure	Titre	Page
Figure I.1	Voies, Types et techniques de polymérisation.	08
Figure I.2	Structure d'un catalyseur à base de chrome.	10
Figure I.3	Structure d'un catalyseur à base de titane.	10
Figure I.4	Schéma synoptique du procédé.	14
Figure I.5	Traitement de l'éthylène dans la série des traiteurs.	15
Figure I.6	Schéma descriptif de traitement d'hexène.	17
Figure I.7	Schéma descriptif de traitement d'Isobutane frais.	18
Figure I.8	Schéma représentant le système de traitement de l'isobutane recyclé.	19
Figure I.9	Schéma descriptive de traitement d'hydrogène.	20
Figure I.10	Activation du catalyseur.	21
Figure I.11	Réduction du catalyseur.	21
Figure I.12	Activateur du catalyseur.	22
Figure I.13	Vue extérieure du réacteur.	23
Figure I.14	Schéma présentant le réacteur à l'intérieur.	23
Figure I.15	Chambre de flash.	25
Figure I.16	Cyclone de la chambre de flash.	25
Figure I.17	Stockage du produit fini.	26
Figure II.1	Structure et représentations de l'isobutane.	28
Figure II.2	L'accumulateur de la colonne de récupération d'isobutane.	33
Figure II.3	Filtre à manches 350-162 et Filtre de garde 350-171.	34
Figure II.4	Système de purification de l'isobutane muni de la chambre de flash.	35
Figure II.5	Système de récupération du gaz de purge.	35
Figure III.1	Implantation du complexe CP2/K (PEHD).	39
Figure III.2	Organigramme de l'organisation du CP2/K.	40
Figure III.3	Les étapes et les essais du PEHD.	43
Figure III.4	Four à moufle.	44
Figure III.5	Dessiccateur.	44
Figure III.6	Appareille de détermination du MI.	45
Figure III.7	Appareil de mesure du point de ramollissement Vicat.	46

Figure III.8	Dispositif pour la mesure de la densité.	47
Figure III.9	Appareillage de mesure de la dureté Shore D.	48
Figure III.10	Schéma d'un Mouton-pendule pour l'essai IZOD.	48
Figure III.11	Principe de traction.	49
Figure III.12	Appareil de CPG.	
Figure III.13	Structure générale d'un simulateur de génie des procédés.	52
Figure IV.1	Variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur.	54
Figure IV.2	Variation de la densité en fonction du temps.	55
Figure IV.3	Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps.	56
Figure IV.4	Chromatogramme par CPG des différents constituants des off gaz (mois de Février).	58
Figure IV.5	Schéma du procédé de récupération et purification de l'isobutane.	60
Figure IV.6	Schéma représentant la simulation au cours du calcul.	68
Figure IV.7	Schéma de la colonne simulée selon Aspen Hysys V.10.	69

LISTE DES TABLEAUX

N° de tableau	Titre	Page
<i>Tableau I.1</i>	Quelques caractéristiques du polyéthylène.	05
<i>Tableau I.2</i>	Mise en forme du polyéthylène.	06
<i>Tableau I.3</i>	Principe de la polymérisation radicalaire.	09
<i>Tableau I.4</i>	Propriétés physiques, chimiques et optiques du PEHD.	11
<i>Tableau I.5</i>	Les principaux avantages et inconvénients du PEHD.	12
<i>Tableau I.6</i>	Composition d'éthylène avant traitement.	15
<i>Tableau I.7</i>	Composition d'éthylène après traitement.	16
<i>Tableau I.8</i>	Composition d'hexène après traitement.	17
<i>Tableau I.9</i>	Composition d'isobutane après traitement.	19
<i>Tableau I.10</i>	Composition d'hydrogène après traitement.	21
<i>Tableau II.1</i>	Propriétés physiques et chimiques d'isobutane.	29
<i>Tableau III.1</i>	Différents grades du PEHD produits au niveau de CP2/K et ses utilisations.	42
<i>Tableau IV.1</i>	Variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur.	54
<i>Tableau IV.2</i>	Variation de la densité en fonction du temps.	55
<i>Tableau IV.3</i>	Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps.	56
<i>Tableau IV.4</i>	Résultats des analyses mécaniques et point de ramollissement.	57
<i>Tableau IV.5</i>	Analyse des off gaz pour deux mois.	58
<i>Tableau IV.6</i>	Débit d'alimentation du réacteur.	61
<i>Tableau IV.7</i>	Résultat du bilan de matière du réacteur.	62
<i>Tableau IV.8</i>	Résultat du bilan de de la chambre de flash.	65
<i>Tableau IV.9</i>	Composition du gaz après élimination de la poudre et l'introduction de l'azote.	66
<i>Tableau IV.10</i>	Composition chimique de design et cas actuel d'alimentation.	67
<i>Tableau IV.11</i>	Données de design et cas actuel de la colonne de purification.	67
<i>Tableau IV.12</i>	Composition chimique et débits massiques dans le cas design et actuel.	68
<i>Tableau IV.13</i>	Influence de la température du rebouilleur.	70
<i>Tableau IV.14</i>	Influence de la température et la pression du rebouilleur.	71
<i>Tableau IV.15</i>	Influence de l'alimentation et la pression du rebouilleur.	72
<i>Tableau IV.16</i>	Influence de l'alimentation et la température du rebouilleur.	72

CODES DES EQUIPEMENTS

Code	Equipement
Réacteurs, colonnes et ballons de séparation	
950-101	Réacteur d'élimination d'acétylène.
950-103	Réacteur d'élimination d'oxygène.
950-104	Réacteur d'élimination de monoxyde de carbone.
950-105	Séparateur du refroidisseur d'éthylène au sécheur.
950-106	Réacteur d'élimination de dioxyde de carbone.
950-107	Réacteur sécheur de l'éthylène.
950-111	Colonne de dégazage d'héxène.
950-112	Réservoir d'alimentation d'héxène.
950-114	Traiteur d'élimination de l'eau de l'héxène.
950-121	Colonne de dégazage de l'isobutane frais.
950-122	Réservoir d'alimentation de l'isobutane frais.
950-124	Sécheur d'isobutane frais.
950-125	Sécheur d'isobutane de recyclage.
950-132	Sécheur d'hydrogène.
950-155	Réacteur.
950-161	Chambre de flash.
950-173	Colonne de purification de l'isobutane.
950-174	Accumulateur de colonne de recyclage.
950-422	Réservoir de charge de catalyseur à l'activateur.
950-176	Réservoir de stockage de l'isobutane de recyclage.
950-423	Activateur de catalyseur.
950-461	Réservoir de stockage de l'héxène.
950-462	Réservoir de stockage de l'isobutane.
Les échangeurs de chaleur	
410-121	Condenseur de la colonne de dégazage de l'isobutane frais.
410-122	Rebouilleur de la colonne de dégazage de l'isobutane frais.
410-172	Rebouilleur de la colonne de recyclage.
410-173	Condenseur de la colonne de recyclage.

410-174	Condenseur de la colonne d'évent d'éthylène.
410-175	Economiseur de propane de réfrigération.
410-176	Refroidisseur de l'extraction latérale de la colonne de recyclage.
410-177	Refroidisseur de l'isobutane de recyclage au sécheur.
410-184	Condenseur du propane.
Les filtres	
350-102	Filtre d'éthylène au réacteur.
350-121	Filtre d'isobutane frais.
350-122	Filtre d'isobutane au réacteur.
350-131	Filtre d'hydrogène traité.
350-133	Filtre d'hydrogène.
350-161	Cyclone de fines de chambre de flash.
350-162	Filtre à manche de chambre de flash.
350-164	Filtre à manche de la colonne de purge.
350-171	Filtre de garde de gaz recyclage.
350-181	Filtre du propane au compresseur.
350-423	Filtre d'air interne de l'activateur.
Les pompes et les compresseurs	
160-101	Compresseur d'éthylène.
160-171	Compresseur de gaz de recyclage.
161-181	Compresseur de propane.
670-111	Pompe d'héxène au sécheur.
670-121	Pompe d'isobutane frais au sécheur.
670-151	Pompe de réacteur.
670-155	Pompe de réfrigération du réacteur.
670-172	Pompe d'isobutane de recyclage au sécheur.
670-461	Pompe d'alimentation d'isobutane au dégazeur.

LISTE DES ABREVIATIONS

Symbole	Signification
AIBN	Azobisisobutyronitrile (C ₈ H ₁₂ N ₄).
ASTM	American Society for Testing and Materials.
CP1/K	Complexe Pétrochimique n°1 Skikda.
CP2/K	Complexe pétrochimique n°2 Skikda.
DCS	Distributed control system.
ENIP	Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques.
IBF	Isobutane frais.
IBR	Isobutane de recyclage.
IZOD	Un test Mécanique.
GL1/K	Gaz liquéfié n°1 Skikda.
GPL	Gaz de pétrole liquéfié.
GNL/K	Gaz naturel liquéfié Skikda.
$m_{éth}$	Débit d'éthylène.
$m_{éth.CF}$	Débit de l'éthylène entrant la chambre de flash.
$m_{éth.CF}^{têt}$	Débit de l'éthylène sortant de la tête de la chambre de flash.
$m_{éth.CF}^{bas}$	Débit de l'éthylène sortant du fond de la chambre de flash.
$m_{éth,Nr}$	Débit d'éthylène non réagi.
m_{cat}	Débit de catalyseur.
m_{IB}	Débit d'isobutane.
$m_{IB.CF}$	Débit de l'isobutane entrant la chambre de flash.
$m_{IB.CF}^{têt}$	Débit de l'isobutane sortant de la tête de la chambre de flash.
$m_{IB.CF}^{bas}$	Débit de l'isobutane sortant du fond de la chambre de flash.
m_{hex}	Débit d'hexène.
$m_{hex.CF}$	Débit de l'hexène entrant la chambre de flash.
$m_{hex.CF}^{têt}$	Débit de l'hexène sortant de la tête de la chambre de flash.
$m_{hex.CF}^{bas}$	Débit de l'hexène sortant du fond de la chambre de flash.
$m_{gaz,CP}$	Débit du gaz alimentant la colonne de purification.
m_{pol}	Débit de polymère.
$m_{pol.CF}$	Débit de polymère entrant la chambre de flash.
$m_{pol.CF}^{têt}$	Débit de polymère sortant de la tête de la chambre de flash.

$m_{pol.CF}^{bas}$	Débit de polymère sortant du fond de la chambre de flash.
m_{N2}	Débit d'azote.
$X_{éth}$	Taux de conversion d'éthylène.
X_{hex}	Taux de conversion d'hexène.
MI	Melt Index (indice de fluidité).
PE	Le polyéthylène.
PEBD	Le polyéthylène à basse densité.
PEHD	Le polyéthylène à haute densité.
PEMD	Le polyéthylène à moyenne densité.
PEBDL/LLDPE	Le polyéthylène à basse densité linéaire.
PEUHPM	Le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire.
PEBPM	Le polyéthylène à bas poids moléculaire.
PS	Le polystyrène.
PP	Le polypropylène.
PR	Peng Robinson.
PTFE	Le polytétrafluoroéthylène (Téflon).
PEL	Le polyéthylène linéaire.
PVC	Le polychlorure de Vinyle.
T	La température.
TEA	Triéthyl d'aluminium ($C_6H_{15}Al$).
USA	United States.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	I
Liste des tableaux.....	III
Codes des équipements	IV
Liste des abreviations.....	VI
Introduction générale	1
Chapitre I : Le Polyéthylène	4
Introduction	4

Partie 1 : Généralités sur le Polyéthylène

I.1. Définition	4
I.2. Classification et caractéristiques	4
I.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD).....	4
I.2.2. Polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL)	4
I.2.3. Polyéthylène à moyenne densité (PEMD).....	5
I.2.4. Polyéthylène à haute densité (PEHD).....	5
I.3. La réaction de polymérisation	6
I.3.1. Définition.....	7
I.3.2. Classification	7
I.3.3. Les techniques de la polymérisation d'addition	7
I.3.4. Polymérisation radicalaire	8
I.4. Le polyéthylène haute densité	9
I.4.1. Historique	9
I.4.2. Les catalyseurs utilisés	10
I.4.2.1. Catalyseur à base de chrome	10
I.4.2.2. Catalyseur à base de titane	10
I.4.3. Propriétés physico-chimiques.....	11
I.4.4. Applications.....	11
I.4.5. Avantages et Inconvénients	12

Partie 2 : Procédé de fabrication du PEHD
--

I.1. Description générale du procédé	13
I.2. Traitement des matières premières	14
I.2.1. Traitement de l'éthylène	14
I.2.2. Traitement d'hexène	16
I.2.3. Traitement d'isobutane	18
I.2.3.1. Traitement de l'isobutane frais	18
I.3.2.2. Traitement de l'isobutane recyclé.....	19
I.2.4. Traitement d'hydrogène	20

I.3. Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation	21
I.4. Procédé de polymérisation du PEHD	22
I.4.1. Réacteur de polymérisation	22
I.4.2. Réaction de polymérisation	24
I.4.3. Alimentation au réacteur.....	24
I.4.4. Système de réfrigération du réacteur	25
I.5. Système de flash et séchage du polymère	25
I.6. Transport pneumatique et finition	26
I.6.1. Ensachage	26
Conclusion.....	26
Chapitre II : L'isobutane.....	28
Introduction	28
Partie 1 : Généralités sur l'isobutane	
II.1. Définition et nomenclature	28
II.2. Propriétés	29
II.3. Production et synthèse	30
II.4. Utilisations	30
II.6. Risques et prévention.....	31
Partie 2 : Procédé de récupération de l'isobutane	
II.1. Séparation des mélanges gazeux.....	32
II.2. Purification de l'isobutane et récupération du gaz de purge.....	32
II.2.1. Equipements de la colonne.....	32
II.2.2. Purification du gaz de recyclage	33
II.2.3. Récupération du gaz de purge	35
Conclusion.....	36
Chapitre III : Méthodes, analyses et contrôle	38
Introduction	38
Partie 1 : Description de l'unité	
III.1. Présentation du complexe	38
III.2. Situation géographique du complexe	39
III.3. Historique	39
III.4. Organisation du CP2/K.....	40
III.5. Découpage du complexe.....	41
III.6. Installations de l'usine	41
III.6.1. Installations principales.....	41

III.6.2. Installations auxiliaires	41
III.7. Grades du PEHD produits au niveau de CP2/K	41

Partie 2 : Analyses et contrôle du PEHD

III.1. Contrôle du PEHD	43
III.2. Analyse chimique	44
III.2.1. Teneur en cendre	44
III.3. Analyses thermiques	45
III.3.1. Indice de fluidité	45
III.3.2. Point de ramollissement Vicat	46
III.4. Analyse physique	46
III.4.1. Densité	46
III.5. Analyses mécaniques	48
III.5.1. Dureté Shore D	48
III.5.2. Comportement au choc IZOD	48
III.5.3. Traction	48
III.2. Analyse d'off gaz par chromatographie (CPG)	49

Partie 3 : Description du simulateur

III.1. Définition de la simulation	50
III.2. Présentation du logiciel Aspen Hysys	50
III.3. Choix du modèle thermodynamique	50
III.4. Modèles basés sur les équations d'état	51
III.5. Les étapes d'utilisation des simulateurs	51
Conclusion	52

Chapitre IV : Résultats et discussion

Introduction	54
--------------------	----

Partie 1 : Partie contrôle et analyses

IV.1. Contrôle du PEHD	54
IV.1.1. Analyse chimique	54
IV.1.2. Analyse physique	55
IV.1.3. Analyses thermiques	56
IV.1.4. Analyses mécaniques	57
IV.2. Analyse des off gaz	57

Partie 2 : Partie calcul

IV.1. Bilans de matières	60
IV.1.1. Bilan matière du réacteur (950-155)	60
IV.1.2. Bilan matière de la chambre de flash (950-161)	62

IV.1.2.1. Bilan de matière par rapport à l'éthylène	62
IV.1.2.2. Bilan de matière par rapport à l'isobutane	63
IV.1.2.3. Bilan de matière par rapport à l'hexène	64
IV.1.2.4. Bilan de matière par rapport au polymère.....	64
IV.1.3. Bilan matière de la colonne de purification (950-173).....	65
IV.2. Simulation de la colonne de purification d'isobutane (950-173).....	66
IV.2.1. Données de départ de la colonne	66
IV.2.2. Résultats de simulation	68
IV.2.2.1. Schéma de simulation	68
IV.2.2.2. Influence des paramètres.....	69
Conclusion.....	73
Conclusion générale	75
Références	77

Introduction générale





Introduction générale

Le polyéthylène est l'un des principaux matériaux provenant de l'industrie pétrochimique et la demande en ce polymère ne cesse d'augmenter à travers le monde.

L'Algérie ne s'échappant pas à la croissance de la demande mondiale en plastiques et afin de satisfaire le marché national et réduire ses importations en polyéthylène, elle a implanté l'unité POLYMED au niveau du CP2/K, dans cette unité, le polyéthylène à haute densité (PEHD) est fabriqué.

Le PEHD est un matériau rigide doté d'une excellente résistance aux chocs, à la pression, à l'abrasion et aux variations de température, ses applications vont de la bouteille de lait au sac plastique réutilisable, en passant par les réservoirs à carburant et les tuyaux qui acheminent l'eau potable et le gaz.

A CP2/K, la production du 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).

Deux points font l'objectif de ce travail :

- Le premier est le suivi du procédé de fabrication et le contrôle de la qualité du PEHD.
- Le deuxième est une contribution à augmenter le taux de récupération de l'isobutane de la colonne de purification qui ne dépasse pas actuellement les 80% par une simulation via le logiciel Aspen Hysys.

Ce manuscrit qui est débuté par une introduction générale et achevé par une conclusion générale comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre est composé de deux parties : généralités sur le polyéthylène et le procédé de fabrication du PEHD.

Le second chapitre présente une brève étude sur l'isobutane, en ce qui concerne principalement ses propriétés, ses applications et son procédé de récupération.



Le troisième chapitre est consacré à une partie sur la représentation du complexe pétrochimique CP2/K (historique, activité, organisation, fonctionnement,...), une partie pour les analyses et contrôle du PEHD et enfin une partie sur la description du simulateur Aspen Hysys.

Le quatrième chapitre expose les résultats obtenus des analyses effectuées sur le PEHD et ceux de l'optimisation des paramètres influençant sur le taux de récupération de l'isobutane avec des discussions et interprétations.

Chapitre I



Le polyéthylène



Chapitre I

Le Polyéthylène

Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présentons une revue théorique qui est divisée en deux parties. La première est consacrée à des généralités sur le polyéthylène et spécifiquement le polyéthylène à haute densité (PEHD); sa classification, ses utilisations, ses différentes propriétés physico-chimiques et une petite explication sur la polymérisation radicalaire avec les principaux avantages et inconvénients du PEHD. La seconde partie porte sur les procédés de fabrication du PEHD.

Partie 1 : Généralités sur le Polyéthylène

I.1. Définition

Le polyéthylène (PE) est une matière thermoplastique de formule moléculaire $-(CH_2-CH_2)_n$ obtenue par polymérisation de l'éthylène.

La molécule d'éthylène est caractérisée par double liaison entre les atomes de carbone qui le rend particulièrement stable; pour cette raison, la réaction de polymérisation ne nécessite pas de conditions de réaction particulières ^[1].

I.2. Classification et caractéristiques

Il existe de nombreux types de polyéthylènes et principalement quatre grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique ^[2].

I.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD)

C'est un polymère très ramifié, il est donc un matériau plus ductile et moins rigide et généralement synthétisé par polymérisation radicalaire. Sa densité est comprise entre 0,91 et 0,925 g/cm³.

I.2.2. Polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL)

C'est un polyéthylène sensiblement linéaire, à un nombre important de branches courtes. Il est obtenu par polymérisation d'un mélange d'éthylène et d'oléfines (butène, hexène, octène) en présence des catalyseurs de type Ziegler-Natta. Sa densité varie de 0,930 à 0,940 g/cm³.



I.2.3. Polyéthylène à moyenne densité (PEMD)

Il est caractérisé par des proportions plus faibles de chaînes ramifiées par rapport au polyéthylène à basse densité. Sa densité varie de 0,926 à 0,940 g/cm³.

I.2.4. Polyéthylène à haute densité (PEHD)

Le PEHD est un thermoplastique blanc, moins translucide et plus rigide que le PEBD. La molécule de PEHD est un long assemblage linéaire de 500 à 1000 molécules de l'éthylène pratiquement sans ramifications qui se cristallise pour donner un solide rigide. Sa densité varie de 0,941 à 0,965 g/cm³ [2].

En outre, on distingue d'autres types de polyéthylènes, par exemple :

- Le polyéthylène de bas poids moléculaire (PEBPM).
- Le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (PEUHPM).
- Les fibres de polyéthylène.
- Mousse de polyéthylène.

Tableau I.1 : Quelques caractéristiques du polyéthylène [3].

Densité	0,92 et 0,97
Point de fusion	135°C
Transition vitreuse	-110°C.
Degré de cristallinité	30 à 70%
Solubilité	Insoluble à température ambiante, soluble à partir de 60-80 °C dans les hydrocarbures halogénés et les hydrocarbures aromatiques.
Additifs	<ul style="list-style-type: none">• Charge : Noir de carbone, silice, silicates, carbonate de calcium.• Colorants : Pigments organiques, pigments minéraux.• Divers : Réticulant, agents pyrogènes, antioxydants.• Retardateur de flamme : Composé à base d'aluminium, phosphoré, oxyde d'antimoine, paraffines chlorées.

La mise en forme de polyéthylène est livré sous des formes commerciales diverses : granulés pour extrusion et injection, demi-produits (feuilles, plaques), mousses, etc [3].

Tableau I.2 : Mise en forme du polyéthylène ^[3].

Procédé	Gamme de température	Informations complémentaires
Extrusion	190 - 200 °C pour les PEBD. 160-180 °C pour les PEHD.	À partir d'un matériau sous forme de granulés ou de poudre, on produit en continu des pièces de grande longueur.
Extrusion /soufflage	200 °C	Elle permet l'obtention de corps creux à des températures de l'ordre de 200 °C, notamment les réservoirs à carburant pour l'automobile.
Injection	170-230 °C pour les PEBD. 150-300 °C pour les PEHD.	Après débardage et décarottage, les pièces sont utilisables sans usinage.
Moulage	120-140°C	Un roto-moulage peut être réalisé avec du polyéthylène en poudre dans un moule creux qui tourne en tous sens pendant qu'on le chauffe.
Frittage	250 °C	Pour revêtir l'intérieur ou l'extérieur de tuyaux.
Soudage	Température ambiante	Les tubes PE sont soudés par soudage miroir ou électro soudage ou au contact pour les films. Les ultra-sons sont également utilisés.
Enduction	280-320 °C	Cette technique est surtout utilisée avec le polyéthylène à basse densité, sur des supports lisses.

I.3. La réaction de polymérisation

Les réactions de polymérisation font l'objet de recherches approfondies. Elles ont permis de créer de précieux matériaux de hautes performances présents dans nos maisons, nos voitures et même dans le domaine de la chirurgie destiné à rétablir le fonctionnement des organes humains.

Une parfaite compréhension des réactions de polymérisation et le contrôle de toutes les variables de réaction sont essentiels pour produire un matériau qui répond aux spécifications requises par l'utilisation finale ^[4].



I.3.1. Définition

La polymérisation désigne la réaction chimique ou le procédé par lesquels des petites molécules (monomère) réagissent entre elles pour former les polymères de masses molaires plus élevées.

En général, en présence de réactifs et de catalyseurs, et sous l'action de la chaleur et de la pression, il se forme des chaînes macromoléculaires constituées de motifs de répétition identiques (homopolymère synthétisé) ou différents (copolymère obtenu), liés de façon covalente ^[5].

I.3.2. Classification

Les réactions de polymérisation peuvent être classées selon deux critères :

1. Selon la formation ou non d'un coproduit de faible masse moléculaire lors de la polymérisation :

- **Polyaddition** : Ces réactions se font sans élimination de petites molécules.
- **Polycondensation** : Ces réactions se font avec élimination de petites molécules (H₂O, HCl, NH₃, etc.). Le polymère résultant de la polycondensation est nommé polycondensat.

2. Selon le mécanisme de réaction :

- **Polymérisation par étape** : Réaction ayant lieu entre des groupes fonctionnels.
- **Polymérisation en chaîne** : Réaction ayant lieu grâce à la formation de centres actifs comme des radicaux ou des ions.

La majorité des polymérisations en chaîne se fait par polyaddition et la majorité des polymérisations par étape se fait par polycondensation. La synthèse du polyéthylène est réalisée par la polymérisation radicalaire ^[6].

I.3.3. Les techniques de la polymérisation d'addition

- **Polymérisation en masse** : Des monomères liquides purs réagissent pour former des polymères, notamment le polychlorure de vinyle (PVC) et le PEBD.
- **Polymérisation en solution** : Le monomère et l'initiateur sont dissous dans un solvant approprié et le polymère est formé en solution. Le polymère peut être récupéré par évaporation, ou être conservé en solution pour être employé dans les revêtements et les adhésifs. Les polymères tels l'acide polyacrylique sont généralement fabriqués par l'intermédiaire de réactions de polymérisation en solution.



- **Polymérisation en suspension** : Cette technique utilise une agitation mécanique pour mélanger un monomère ou un mélange de monomères dans une phase liquide, telle que l'eau, tandis que les monomères polymérisent, formant des sphères de polymère. Le polystyrène, le PEHD et le PEBDL sont formés à partir des réactions de polymérisation en suspension.

- **Polymérisation en émulsion** : Les monomères insolubles sont dispersés dans l'eau sous la forme d'émulsions en présence d'un tensioactif et des microparticules de polymère individuelles de masse moléculaire élevée se forment (latex). Les peintures et les revêtements, ainsi que les adhésifs, sont des produits largement utilisés formés par l'intermédiaire de réactions de polymérisation en émulsion [4].

L'organigramme ci-dessous, illustre les voies, types et techniques de la polymérisation [7].

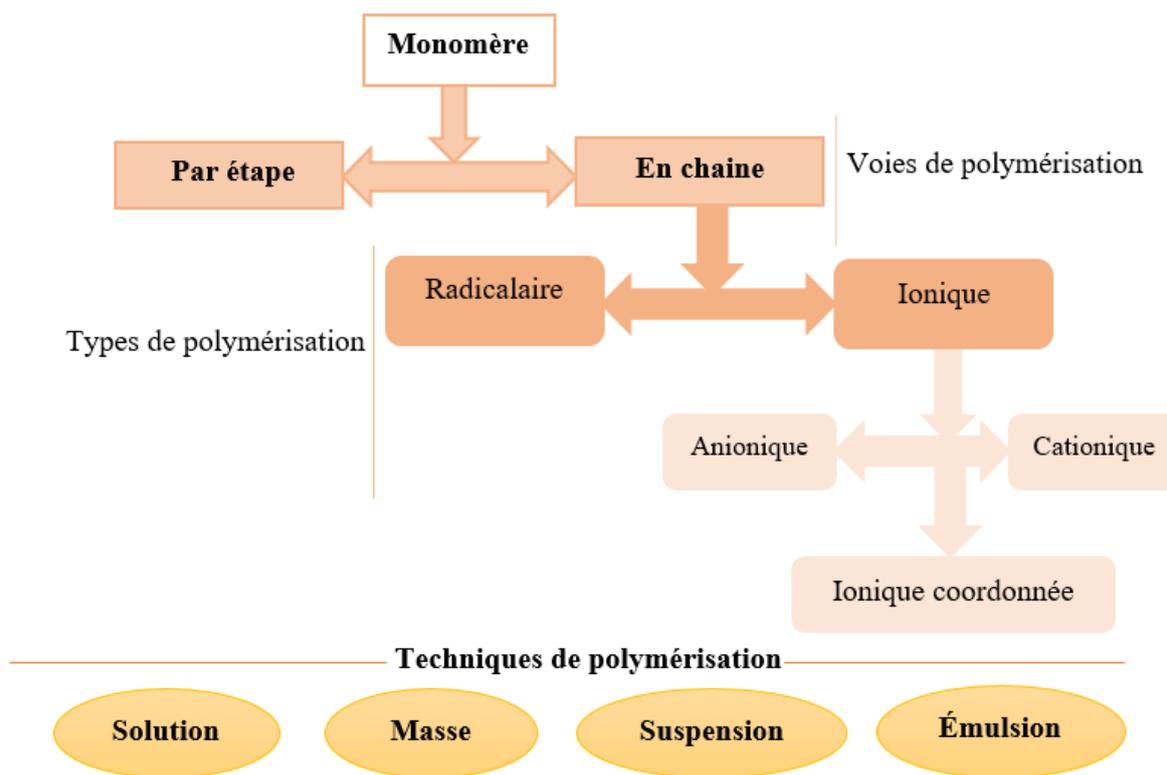


Figure I.1 : Voies, Types et techniques de polymérisation.

I.3.4. Polymérisation radicalaire

Cette réaction peut être soit par une addition conduisant à une très longue chaîne macromoléculaire soit par une dismutation conduisant à deux chaînes macromoléculaires l'une contenant une fin de chaîne saturée et l'autre contenant une fin de chaîne insaturée [7].



Les réactions en chaîne radicalaire se déroulent suivant 3 grandes étapes :

- **Amorçage (initiation)** : Première étape qui conduit à la formation du premier centre actif (amorceur). Elle se fait par rupture homolytique d'une liaison.
- **Propagation** : C'est l'étape qui suit l'amorçage, pendant laquelle les macromolécules croissent.
- **Terminaison** : La dernière phase de la polymérisation qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes et déterminant la taille des chaînes.

Le tableau I.3, résume le principe de la polymérisation radicalaire.

Tableau I.3 : Principe de la polymérisation radicalaire ^[7].

Types de polymérisation	Centre actif	Amorceur	Voies d'amorçage
Radicalaire	Radical	-Peroxyde (peroxyde de benzoyle). -Dérivés azoïques. -AIBN. -Benzoïne. -Système redox.	- Chimique. - Photochimique. - Thermique. - Radiochimique.

Parmi les polymères d'usage courant obtenus par polymérisation radicalaire, on peut citer le polyéthylène, PVC, le Polytétrafluoroéthylène (PTFE, Téflon), le polystyrène (PS) et certains copolymères de styrène et de diènes ^[8].

I.4. Le polyéthylène haute densité

I.4.1. Historique

La découverte du PEHD sous la forme d'un polyéthylène linéaire, appelé PEL, date des années 50 et est due à quatre équipes appartenant à trois laboratoires différents.

En 1945, Bailey et Reid de la Phillips Petroleum Company utilisent un catalyseur à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome.

En 1950, Zletz de la Standard Oil of Indiana met au point un catalyseur à base d'oxyde de molybdène.

En 1951, Hogan et Banks de la Phillips Petroleum Company améliorent le procédé existant par l'utilisation d'oxyde de chrome et d'oxyde d'aluminium.



En 1953, Karl Ziegler (prix Nobel en 1963 avec Giulio Natta), à l'Institut Max Planck, met au point un procédé basse pression utilisant un catalyseur appartenant à la famille de catalyseurs dits de Ziegler-Natta ^[8].

I.4.2. Les catalyseurs utilisés

I.4.2.1. Catalyseur à base de chrome

Ce type de polymérisation a lieu dans des conditions de température et de pression moyennes. La méthode la plus couramment employée vient du procédé Phillips. Les oxydes de chrome (Figure I.2) 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 ^[9].

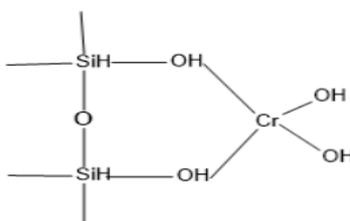


Figure I.2 : Structure d'un catalyseur à base de chrome.

I.4.2.2. Catalyseur à base de titane

Cette voie de synthèse a lieu dans des conditions de température et de pression relativement faibles, légèrement inférieures aux conditions précédentes. La méthode la plus couramment employée vient du procédé Ziegler-Natta. De manière générale, ils consistent en un complexe entre un organométallique et un sel de métal de transition. L'exemple le plus typique pour la synthèse du PEHD est le cas du tétrachlorure de titane (TiCl_4) ^[9].

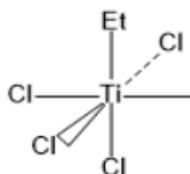


Figure I.3 : Structure d'un catalyseur à base de titane.



I.4.3. Propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physiques, chimiques et optiques du polyéthylène à haute densité sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : Propriétés physiques, chimiques et optiques du PEHD ^[10].

Famille du polymère	Polyoléfine
Formule chimique	$(C_2H_4)_n$
Température maximale d'emploi	105°C
Température de fragilisation	-50 °C
Masse volumique	0,941–0,965 g/cm ³
Meilleure résistance	Acides, alcools aliphatiques, aldéhydes, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.
Faible résistance	Agents oxydants.
Morphologie	Semi-cristalline.
Forme	Granulés et poudre.
Indice de réfraction (n²⁰)	1,54
Couleur et transparence	Blanche, translucide.

I.4.4. Applications

Un large éventail d'applications industrielles du PEHD vu sa haute résistance aux différents solvants. Quelques applications de ce polymère sont données suivant ^[11] :

- Câbles pour télécommunications.
- Conteneurs.
- Les bouteilles, bouteilles de lait, capsules de bouteilles.
- Meubles en plastique, Sacs en plastique.
- Tables et chaises pliantes.
- Systèmes de canalisations pour la distribution de gaz naturel.
- Réservoirs de carburant pour véhicules.
- Arrosoirs.
- Les systèmes de tuyauterie.
- Les obstacles à racines.
- Alimentaire (bidons huile).



- Protection contre la corrosion pour des canalisations d'acier.
- Isolants internes coaxiaux câbles.
- Cabanons, remise à outils.
- Guides et boîtes snowboard.

I.4.5. Avantages et Inconvénients

Les principaux avantages et inconvénients du polyéthylène à haute densité sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau I.5 : Les principaux avantages et inconvénients du PEHD ^[12].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">- Mise en œuvre aisée.- Excellentes propriétés d'isolation électrique.- Résistance aux chocs.- Grande inertie chimique.- Qualité alimentaire.	<ul style="list-style-type: none">- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.- Sensibilité à la fissure sous contrainte.- Mauvaise tenue à la chaleur.- Collage important.



Partie 2 : Procédé de fabrication du PEHD

I.1. Description générale du procédé

L'usine de POLYMED à l'unité CP2/K de Skikda sont installés les deux procédés Phillips et Ziegler. L'installation fonctionnelle depuis son démarrage est le procédé est celle de Phillips appelé aussi 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), a lieu à une température qui se trouve normalement entre 85 et 110°C et à une pression de 42 à 44 kg/cm² [9].

Le procédé de particules est divisé en une série d'étapes:

- Traitement de matières premières.
- Activation et addition du catalyseur.
- Polymérisation dans un réacteur sous forme de boucle.
- Système de flash et séchage du polymère.
- Purification et récupération du gaz de recyclage.
- Le procédé termine par le système de finition du polymère, extrusion et séchage de celui-ci. Le résultat est un granulé (pellet) d'une certaine taille et d'une qualité apte à une grande variété d'applications.
- Contrôle de qualité du produit fini de PEHD.

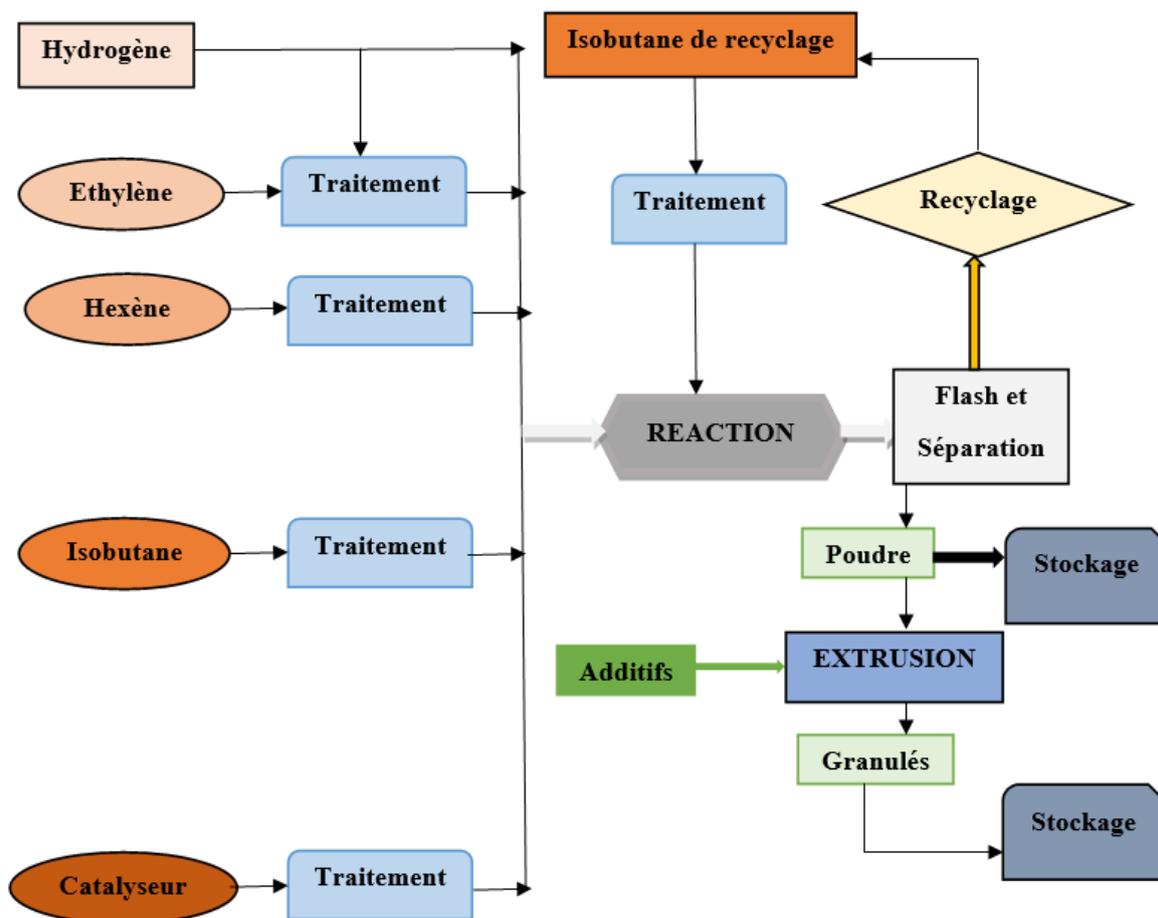


Figure I.4 : Schéma synoptique du procédé [9].

I.2. Traitement des matières premières

I.2.1. Traitement de l'éthylène

Le principal réactif du procédé est l'éthylène. Il est reçu dans l'usine, moyennant une tuyauterie provenant de l'usine adjacente à celle-ci « CP1/K » (réhabilitation de l'unité CP1/K maintenant ils utilisent l'éthylène importé). L'éthylène arrive à 15,9 kg/cm² et à température ambiante et produit principalement à partir de vapocraquage.

Avant d'être utilisé dans le processus de production, il faut éliminer les substances considérées toxiques pour le catalyseur de la réaction, comme l'acétylène, l'oxygène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau et le méthanol [9].



Tableau I.6 : Composition d'éthylène avant traitement ^[9].

Substance	Composition (%)
Éthylène	99,9 % mol, min.
Acétylène	5,0 ppm en poids, max.
CO	5 ppm en poids, max.
H ₂	1,0 ppm en poids, max.
O ₂	6 ppm en poids, max.
H ₂ O	< 1,0 ppm en poids, max.
CO ₂	8 ppm en poids, max.
Inertes	0,1 % mol, min.

Ces procédés d'élimination sont réalisés moyennant des traitements dans des différents réacteurs qui sont décrits dans le schéma suivant :

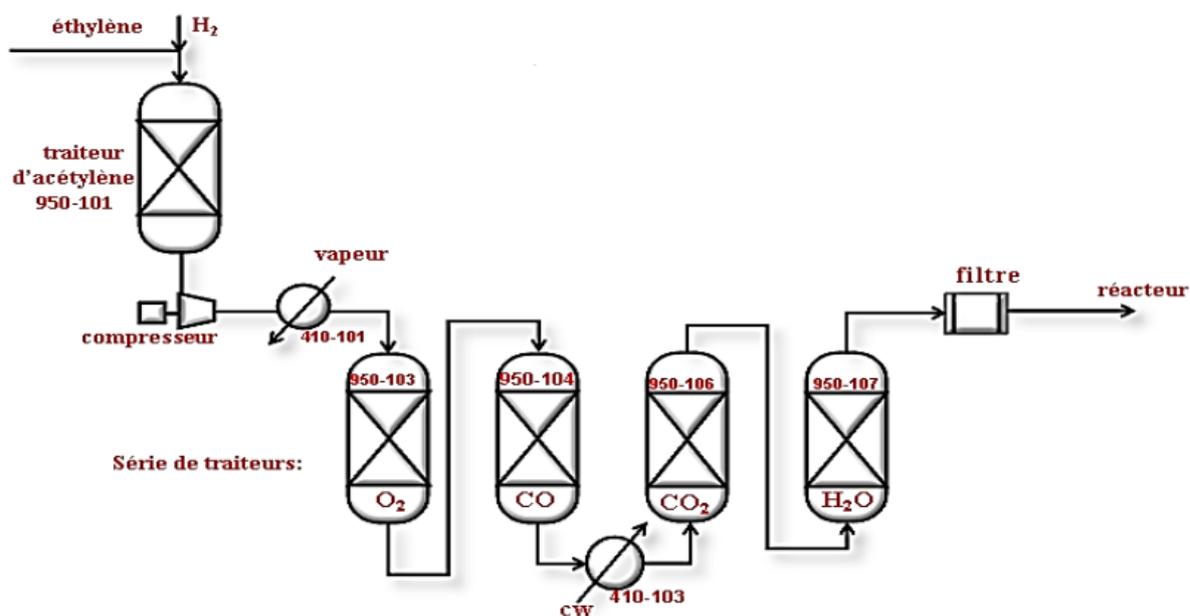


Figure I.5 : Traitement de l'Éthylène dans la série des traiteurs ^[9].

**Tableau I.7** : Composition d'éthylène après traitement ^[9].

Substance	Composition (%)
Éthylène	99,9 % mol min.
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	< 1,0 ppm en poids, max.
CO ₂	<0,5 ppm en poids, max.
Inertes	0,125 % mol min.

Remarque

- Les inertes sont définis comme du méthane, éthane et azote.
- La somme de ces poisons pour le catalyseur ne dépassera pas 1 ppm.
- La teneur, tant en eau qu'en CO₂, doit être inférieure à 1 ppm à la sortie du sécheur d'éthylène.

I.2.2. Traitement d'hexène

L'hexène est ajouté au réacteur en petites quantités, afin de changer quelques propriétés physiques du polyéthylène. Parmi ces propriétés ; la densité, la flexibilité, la cristallisation et la résistance à la rupture ^[9].

Le schéma ci-dessous montre le procédé de traitement de l'hexène.

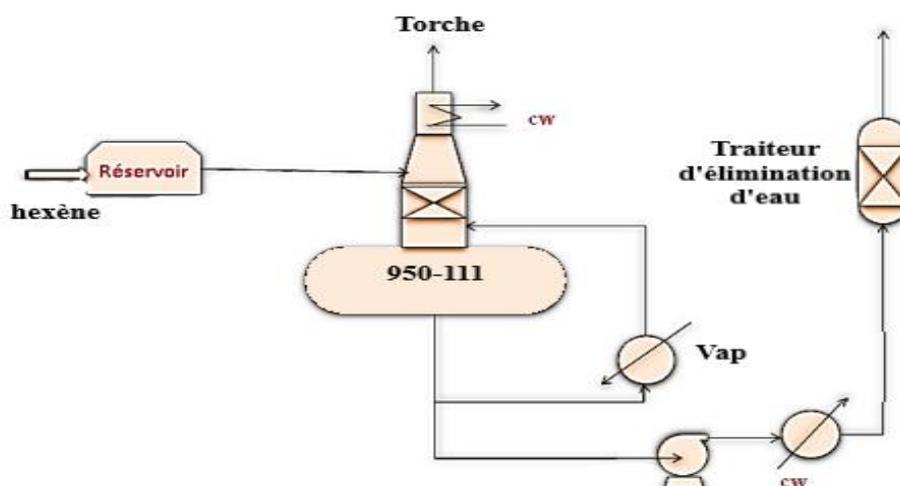


Figure I.6 : Schéma descriptif de traitement d'hexène ^[9].

Avant d'être incorporé à la production, l'hexène est soumis à un processus d'élimination d'eau et de gaz absorbés dans le courant. Pour cela, il est alimenté dans la colonne de dégazage 950-111, moyennant les pompes d'alimentation. Elle est composée de deux lits de 0,50 m³ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable de 25 mm, pour l'élimination d'eau et d'autres composants légers présents dans le courant d'hexène.

La colonne dispose à la tête d'un plateau de cheminée, avec extraction latérale pour recueillir, l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête.

A la sortie de la colonne, l'hexène est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau, qui fonctionne par l'adsorption de celle-ci dans les tamis moléculaires ^[9].

Tableau I.8 : Composition d'hexène après traitement ^[9].

Substance	Composition (%)
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.
Peroxydes	< 1,0 ppm en poids, max.



I.2.3. Traitement d'isobutane

La fabrication du polyéthylène est réalisée en utilisant l'isobutane frais et l'isobutane recyclé.

I.2.3.1. Traitement de l'isobutane frais

L'isobutane frais est livré par tuyauterie depuis l'installation d'isobutane (GNL/k), dans des conditions de pression et température $6,1 \text{ kg/cm}^2$ et 45°C .

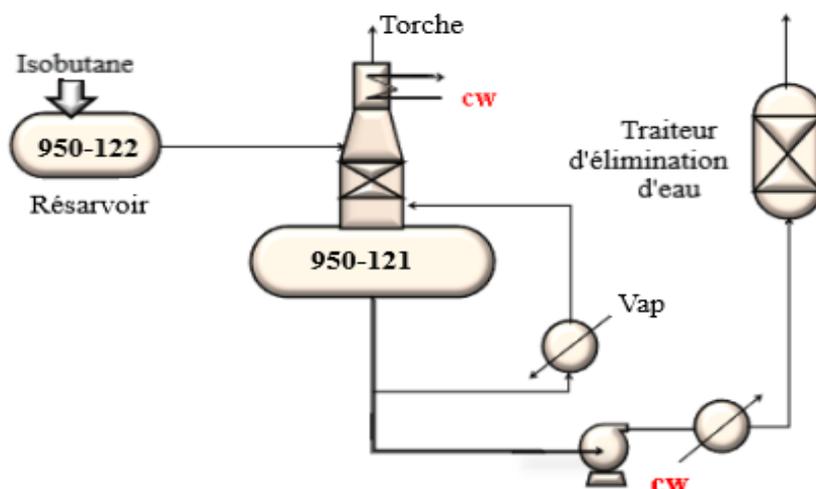


Figure I.7 : Schéma descriptif de traitement d'Isobutane frais ^[9].

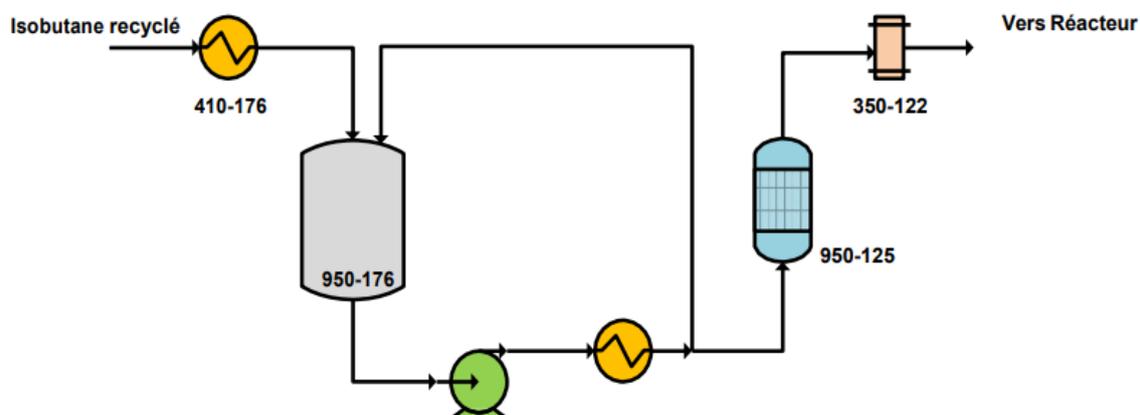
L'isobutane frais, avant d'être incorporé à la production, est soumis à un processus d'élimination d'eau et de gaz absorbés dans le courant. Pour cela, il est alimenté dans la colonne de dégazage, d'une température de design de 90°C . Elle est composée de deux lits de $0,40 \text{ m}^3$ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable de 25 mm ^[9].

**Tableau I.9** : Composition d'isobutane après traitement ^[9].

Substance	Composition (%)
Isobutane	0,95 % mol, min.
Propane	2,5 % mol, max.
N-Butane	2,5 % mol, max.
Oléfines	< 100 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.

I.3.2.2. Traitement de l'isobutane recyclé

L'isobutane de recyclage récupéré dans l'usine est pompé depuis le réservoir de stockage 950-176 vers les sécheurs 950-125 A/B, moyennant les pompes. Cet IBR est alimenté dans les sécheurs à travers le refroidisseur 410-177 A/B, dans lequel est éliminée la chaleur générée lors du pompage. Après le refroidisseur, l'eau est éliminée du courant d'isobutane et reste retenue dans un lit de tamis moléculaire ZEOCHEM 13X ^[9].

**Figure I.8** : Schéma représentant le système de traitement de l'isobutane recyclé ^[9].



I.2.4. Traitement d'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 macromolécule, il augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire de celle-ci diminue. Une haute concentration d'hydrogène augmente le flux et l'indice de fluidité du polymère.

Principalement obtenu par reformage à la vapeur du gaz naturelle, l'hydrogène est conditionné et livré dans des cylindres aux conditions de température et de pression 40°C et 203 kg/cm² respectivement.

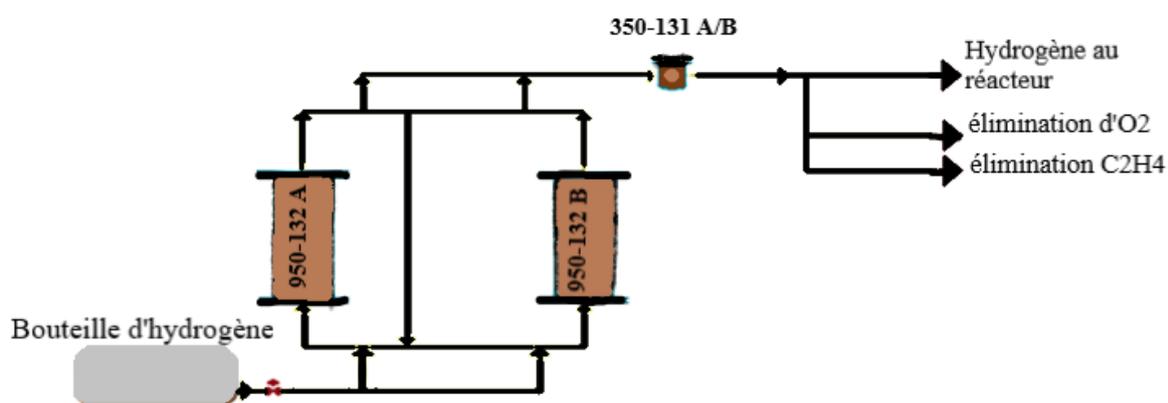


Figure I.9 : Schéma descriptif de traitement d'Hydrogène ^[9].

L'hydrogène est séché dans les sécheurs 950-132 A/B, d'une épaisseur de calorifugeage de 50 mm. L'eau éliminée du courant d'hydrogène reste retenue dans un lit de tamis moléculaire ZEOCHEM13X, le tamis est situé sur deux lits superposés, chacun d'eux de 150 mm d'épaisseur.

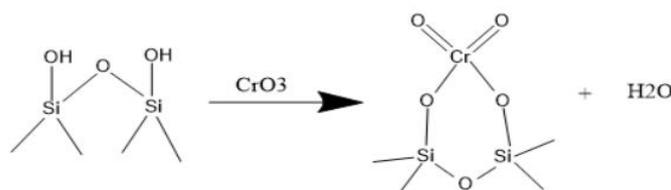
Le filtre 350-131 A/B élimine du courant d'hydrogène (3,8 m³/h) les particules dont le diamètre est supérieur à 5 µm, moyennant une surface filtrante de 0,92 m², dans une seule cartouche de polypropylène ^[9].

**Tableau I.10** : Composition d'hydrogène après traitement [9].

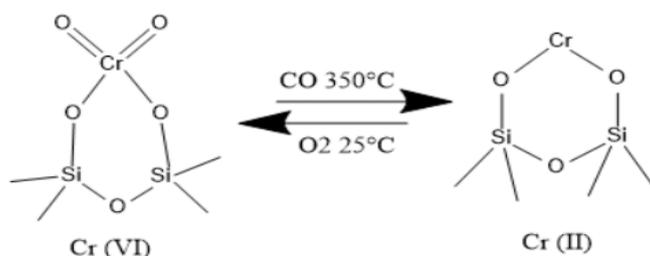
Substance	Composition (%)
Hydrogène	99,9 % mol. min.
Méthane	< 20 ppm en poids, max.
CO	< 1,0 ppm en poids, max.
CO ₂	< 1,0 ppm en poids, max.
H ₂ O	< 1,0 ppm en poids, max.
O ₂	< 1,0 ppm en poids, max.

I.3. Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation

Le catalyseur est le chrome de type PF (Phillips), avant d'être incorporé au réacteur, il exige un processus préalable d'oxydation (activation), il doit être activé moyennant le chauffage, dans un lit fluidisé avec de l'air sec et chaud, à des températures qui atteignent 982°C.

**Figure I.10** : Activation du catalyseur.

Le principal objectif de l'activation du catalyseur PF, est d'éliminer l'eau et les produits volatils. En plus de l'élimination de l'eau du catalyseur, la variation de valence a eu lieu du chrome de Cr^{+3} à Cr^{+6} . Dans le réacteur en contact avec l'éthylène, la valence du chrome passe de Cr^{+6} à Cr^{+2} ; ce dernier polymérise l'éthylène en polyéthylène [9].

**Figure I.11** : Réduction du catalyseur.



L'air d'activation provenant du système d'air d'instruments de l'usine traverse l'unité de séchage d'air doit avoir une température de rosée égale à -82°C à la pression d'opération.

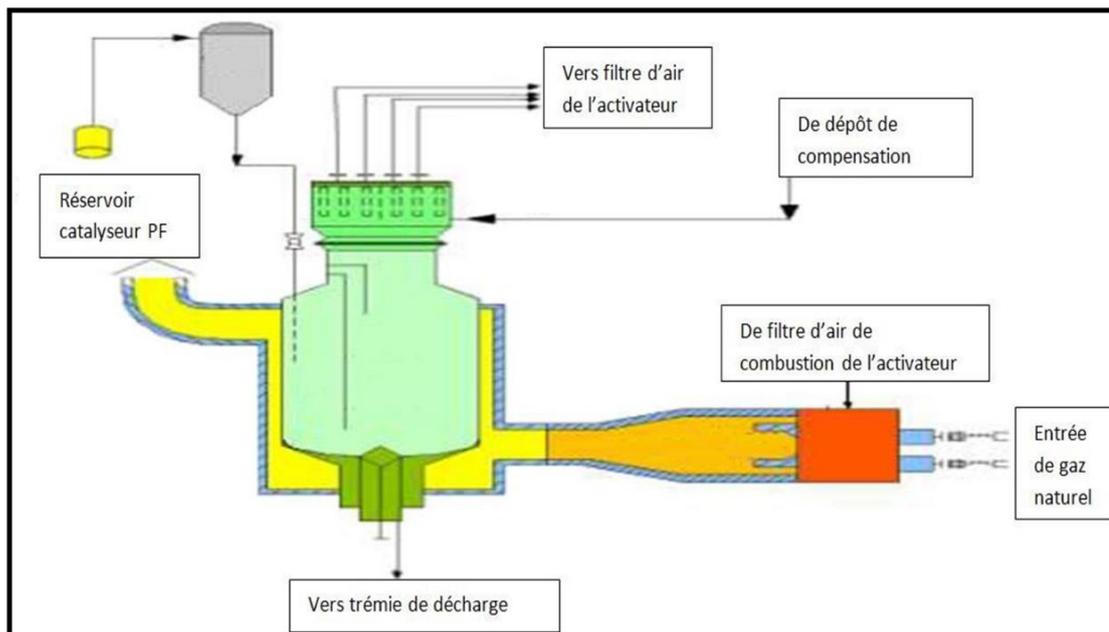


Figure I.12 : Activateur du catalyseur ^[9].

Le débit d'air ou d'azote de pression $5,5 \text{ kg/cm}^2$ qui entre à l'activateur du catalyseur 950-423 à travers le préchauffeur d'air d'activation 360-422 allant de la température ambiante à 936°C est contrôlé par le contrôleur de débit avec indication sur DCS.

L'air d'activation préchauffé entre à travers un tuyau flexible à la partie intérieure de l'activateur du catalyseur 950-423, en fluidifiant le catalyseur qui se trouve à l'intérieur. La température du lit est maintenue moyennant le four de l'activateur 360-421.

A travers un filtre à air interne de l'activateur 350-423, les particules fines sont éliminées du catalyseur ayant pu être entraînées par le courant d'air.

L'air d'activation provenant du filtre à air interne de l'activateur est envoyé à l'atmosphère à travers le filtre à air externe de l'activateur 350-424, avant d'entrer dans le filtre, l'air se refroidit jusqu'à environ 205°C dans le refroidisseur ^[9].

I.4. Procédé de polymérisation du PEHD

I.4.1. Réacteur de polymérisation

Le réacteur 950-155 est une tuyauterie de diamètre interne de 560 mm en forme de boucle, il a une capacité de $78,3 \text{ m}^3$ et une longueur de 304 m, construit en acier au carbone, composé de quatre tronçons verticaux, unis par des tronçons horizontaux. Les tronçons verticaux disposent de chemises calorifugées pour réfrigération.



Figure I.13 : Vue extérieure du réacteur.

La polymérisation a lieu dans le réacteur en opération continue. Le liquide contenu dans le réacteur circule approximativement à 8,2 m/s. La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé.

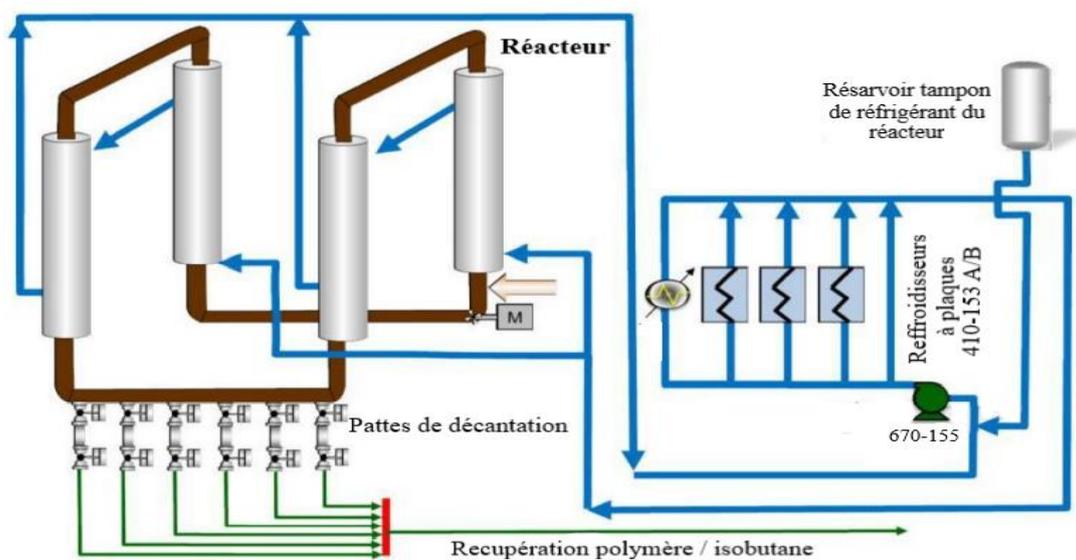


Figure I.14 : Schéma présentant le réacteur à l'intérieur ^[9].

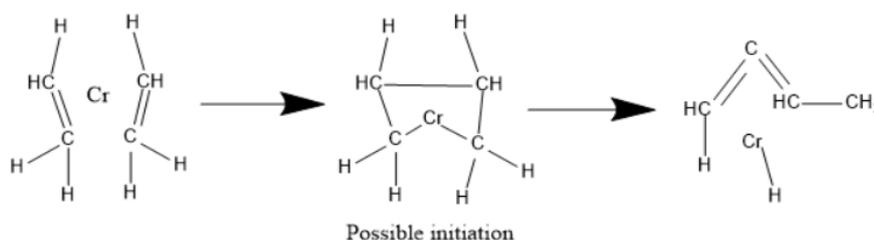


Le produit formé est évacué du réacteur au moyen des pattes de décantation du réacteur (il dispose de six pattes de décantation). Le polymère déchargé du réacteur est transporté par les lignes de flash, réchauffées avec de l'eau, vers la chambre de flash 950-161 [9].

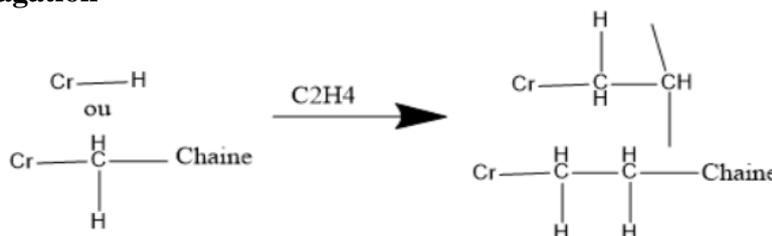
I.4.2. Réaction de polymérisation

La polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur PF est radicalaire, elle suit les étapes comme elle est déjà mentionnée dans la première partie du chapitre I.

- **Initiation**



- **Propagation**



- **Terminaison**



I.4.3. Alimentation au réacteur

L'éthylène, l'isobutane, l'hydrogène et l'hexène arrivent au réacteur 950-155 par la ligne principale d'alimentation au réacteur. L'hexène et l'isobutane sont mélangés dans le mélangeur statique d'isobutane/hexène 340-121. L'hydrogène se mélange avec l'éthylène et s'additionne au courant d'isobutane/hexène à la sortie du mélangeur.



I.4.4. Système de réfrigération du réacteur

La chaleur dégagée avec le polyéthylène doit être éliminée du réacteur pour contrôler sa température et s'il n'y a pas de réaction, il faut ajouter de la chaleur. Le système de réfrigération du réacteur est un circuit fermé d'eau traitée.

Pour mesurer la température du réacteur, on dispose plusieurs thermocouples avec indication sur DCS. Le débit normal d'eau de réfrigération au réacteur est de 2786 m³/h.

I.5. Système de flash et séchage du polymère

Le polymère déchargé du réacteur est conduit par les lignes de flash réchauffées avec de l'eau, vers la chambre de flash 950-161 où il se sépare de l'isobutane, ce dernier est récupéré par la tête de celle-ci et le polymère est mené par le fond vers la colonne de purge 950-162.

Le mélange dont sa pression a été réduit de 42 kg/cm² dans le réacteur à 0,37 kg/cm² dans la chambre de flash moyennant des lignes de flash, est réchauffé par l'eau chaude pour favoriser la vaporisation de l'isobutane, l'éthylène, l'hexène et l'hexane présents.

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

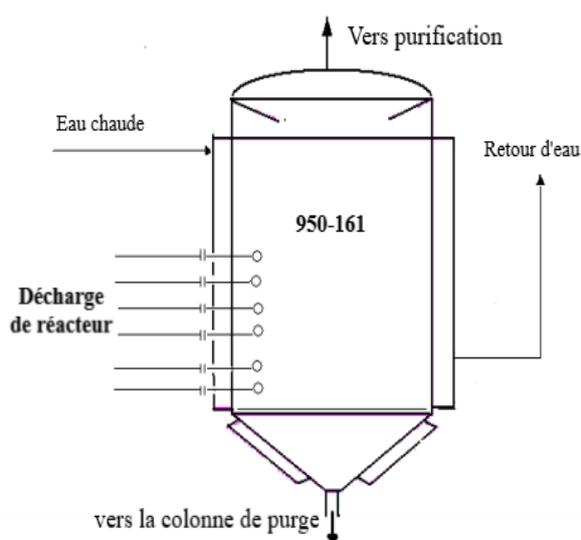


Figure I.15 : Chambre de flash [9].

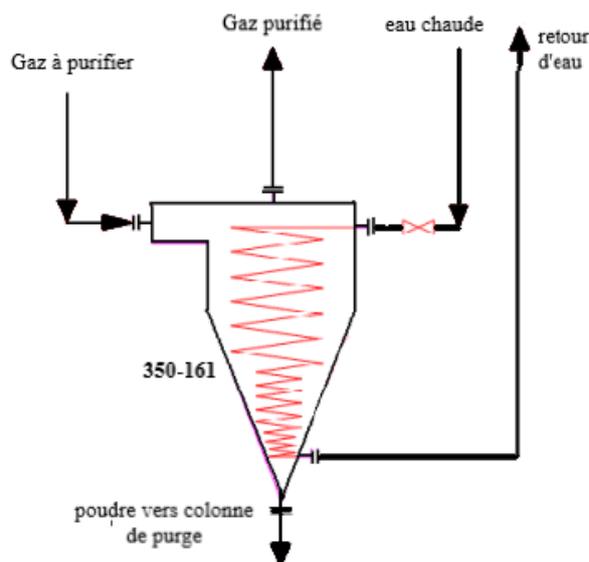


Figure I.16 : Cyclone de la chambre de flash [9].



I.6. Transport pneumatique et finition

Une fois la poudre de polymère déchargée de la colonne de purge 950-162 ou de la chambre de flash alternative 950-164, celle-ci entre dans le système de transport pneumatique et finition.

Le polymère déchargé peut être stocké en tant que poudre dans les silos de poudre 950-211 pour l'alimentation postérieure à l'extrudeuse 250-231 ou peut être alimenté directement. Ces transports se réalisent pneumatiquement avec l'azote. Le granulé est envoyé des silos mélangeurs ou du silo de produit hors spécifications vers les silos de stockage de granulés 950-271 vers les silos de charge de granulés en vrac dans des camions ou vers les silos d'alimentation aux lignes d'ensachage, moyennant transport pneumatique avec de l'air.

I.6.1. Ensachage

L'ensachage est une ligne complète d'un système automatique d'emballage du PEHD en granulés. Cette ligne est équipée d'une ensacheuse munie d'un doseur massique à poids net et une soudeuse des sacs, d'un transporteur avec une imprimante et un détecteur de métaux, un palettiseur avec un contrôleur de vitesse et d'une emballeuse, afin d'obtenir une palette avec 11 couches, chacune contient 5 sacs de 25 kg ^[9].



Figure I.17 : Stockage du produit fini.

Conclusion

A terme de ce chapitre, nous pouvons conclure que le PEHD ayant des caractéristiques physico-chimiques le permettent d'être appliqué dans diverses industries. Son procédé de fabrication se basant sur la polymérisation radicalaire comprend des opérations exigeantes des conditions bien déterminées.

Chapitre II



L'isobutane



Chapitre II

L'isobutane

Introduction

Dans le présent chapitre, nous allons présenter deux parties. La première partie porte sur des généralités sur l'isobutane : sa définition, sa nomenclature, ses propriétés et ses utilisations, puis ses dangers et risques. Dans la deuxième partie, nous allons donner un aperçu sur le procédé de récupération de l'isobutane issu de la chambre de flash du procédé de fabrication du polyéthylène.

Partie 1 : Généralité sur l'isobutane

L'isobutane appartient à la catégorie des gaz de pétrole liquéfiés (ou GPL), au même titre que le butane et le gaz propane. On le retrouve à l'état naturel sous forme gazeuse. L'isobutane subit ensuite une pressurisation et une liquéfaction pour être transporté. Il existe aujourd'hui deux grandes méthodes de production de l'isobutane : par raffinage du pétrole brut et par transformation du butane ^[13].

II.1. Définition et nomenclature

L'isobutane est un hydrocarbure de formule brute C_4H_{10} . L'isobutane se résume à un isomère du butane, Il contient en effet les mêmes composés/atomes que le butane, mais agencés de façon différente. C'est l'alcane le plus simple avec un carbone tertiaire et il est un gaz incolore et inodore. L'isobutane est utilisé comme molécule précurseur dans l'industrie pétrochimique, par exemple dans la synthèse de l'isooctane ^[14].

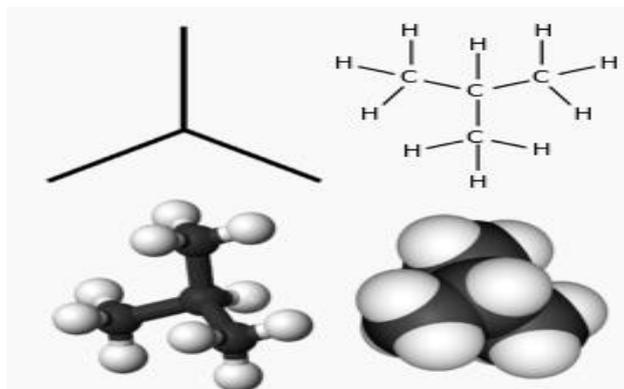


Figure II.1 : Structure et représentations de l'isobutane ^[15].



Les principales nomenclatures de l'isobutane sont :

- 2-Méthylpropane.
- Méthyl-2 propane.
- Propane, 2-méthyl.
- Triméthylméthane.

L'isobutane et le butane sont deux types de gaz très similaires. Ils ont en commun le fait d'être inodores et incolores. En revanche, ils n'ont pas la même densité ni le même point d'ébullition. Ce dernier est ainsi fixé à -1°C pour le butane et $-11,7^{\circ}\text{C}$ pour l'isobutane ^[15].

II.2. Propriétés

Les propriétés d'isobutane sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Propriétés physiques et chimiques d'isobutane ^[16].

Nom IUPAC	Isobutane
Formule chimique	C_4H_{10} ou $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$
Classification	Alcane
Etat et forme	Gaz liquéfié
Inflammabilité	Gaz inflammable
Odeur	Odeur d'essence ou de gaz naturel
Masse molaire	58,12 g/mol
Masse volumique	2,51 kg/m ³
Point d'ébullition	$-11,7^{\circ}\text{C}$
Point de fusion	$-159,6^{\circ}\text{C}$
Point critique	135°C
Solubilité	48,9 mg.l ⁻¹ (eau, 25 °C)
Point d'auto-inflammation	460°C
Point d'éclair	-83°C
Viscosité dynamique	0,238 mPa.s (-10°C)
Limites d'explosivité, %vol dans l'air	1,8 - 8,4



II.3. Production et synthèse

L'isobutane peut être produit de deux façons :

- **A partir du pétrole brut:** Il est extrait des réserves sous-terraines, puis traité à partir de GPL dont ses principaux composants le propane (C_3H_8), le butane et l'isobutane (C_4H_{10}). Ils sont obtenus principalement en stabilisant l'essence brute, le pétrole brut ou en traitant les gaz de raffinerie issus des procédés de reformage, de craquage et de pyrolyse.

- **A partir de transformation de butane :** Réalisé par isomérisation catalytique acide du butane ^[17].

II.4. Utilisations

- Dans le procédé Chevron Phillips pour la fabrication de polyéthylène haute densité, l'isobutane est utilisé comme diluant. Lorsque le polyéthylène en suspension est éliminé, l'isobutane est "évapouré", et condensé, et recyclé de nouveau dans le réacteur en boucle à cet effet.

- L'isobutane est un réactif de base pour la production du peroxyde de di-tert-butyle (un composant important des carburants où il joue le rôle d'antidétonant), de l'isobutène (par déshydrogénation catalytique) et de l'acide méthacrylique (par oxydation).

- Il est utilisé comme fluide frigorigène et un agent propulseur.
- Pour la production de produits chimiques de base tels que l'oxyde de propylène.
- En mélange avec le *n*-butane, est utilisé comme carburant pour voitures, pour usage domestique et industriel.

- L'isobutane est la principale matière première des unités d'alkylation des raffineries. En utilisant de l'isobutane, des « mélanges » de qualité essence sont générés avec une ramification élevée pour de bonnes caractéristiques de combustion.

- Il est utilisé comme un aérosol utilisé en substitution aux CFC (Chlorofluocarbure) pour limiter les impacts sur la couche d'ozone et l'effet de serre notamment à cause de son faible impact sur l'environnement.

- Solvant pour l'extraction et la purification des produits suivants : huiles végétales, gommes, cires, parfums, alcaloïdes, antibiotiques, hormones, vitamines, les produits de nettoyage, produits dégraissants et liquides de freins et aussi comme un solvant pour l'enduction de textiles.



- L'isobutane est utilisé dans les laboratoires spécifiquement pour les analyses par fluorescence des rayons X, comme gaz d'ionisation en spectrométrie de masse. En mélange avec d'autres hydrocarbures, il sert de référence pour des mesures calorimétriques et utilisé aussi pour calibrer différents détecteurs pour les analyseurs d'impuretés en trace, le contrôle de l'environnement et le milieu de travail ainsi que pour certains procédés pétrochimiques ^[18].

II.6. Risques et prévention

- **Risques**

- Il est en particulier très inflammable et ne doit pas être approché d'une source de flammes ou de chaleur trop intense.
- Nocif en cas d'ingestion.
- Provoque une irritation cutanée.
- Provoque des lésions oculaires graves.
- Peut irriter les voies respiratoires.
- Peut provoquer la somnolence et les vertiges.

- **Prévention**

Son caractère inflammable nécessite une gestion particulière des risques et des méthodes d'intervention appropriées :

- Tenir à l'écart de la chaleur, des étincelles, des flammes nues et les surfaces chaudes.
- Protéger du rayonnement solaire.
- Stocker dans un endroit bien ventilé ^[17].



Partie II : Procédé de récupération de l'isobutane

II.1. Séparation des mélanges gazeux

La séparation des mélanges gazeux est une technique visant à séparer des gaz entre eux, soit pour donner plusieurs produits, soit pour purifier un seul produit. 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 et de la condensation fractionnée.

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

De nombreuses techniques s'appuyant sur certaines propriétés physiques ou physico-chimiques des constituants de mélanges gazeux peuvent être mises en œuvre pour les séparer ^[19]. Parmi celles-ci :

- La perméation.
- L'adsorption.
- L'absorption.
- La distillation.
- La condensation fractionnée.

Une partie de notre travail vise à traiter par séparation des gaz de purge (off-gaz isobutane et éthylène) par la distillation utilisée dans l'unité de CP2/K.

II.2. Purification de l'isobutane et récupération du gaz de purge

II.2.1. Equipements de la colonne

- **Rebouilleur 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 715936 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, il dispose de 260 tubes.
- **Condenseur 410-173** : Les vapeurs de tête de la colonne 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 1812397 kcal/h, il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes avec de



l'eau de réfrigération dans les 412 tubes en U et de l'isobutane riche en éthylène dans la calandre.

- **Accumulateur 950-174** : La sortie du condenseur de la colonne de recyclage alimente l'accumulateur 950-174 de capacité 9,35 m³. Le reflux vers la colonne d'isobutane de recyclage est envoyé par le fond de celui-ci, au moyen de la pompe de reflux qui fournit un débit de 50,3 m³/h à une pression de refoulement de 16 kg/cm², avec des conditions de design de 15 kg/cm² et 63°C de pression et de température respectivement. Il dispose d'un système pour recueillir l'isobutane liquide au fond du réservoir, et les non condensables sont envoyés vers la colonne d'évent d'éthylène 950-175 [9].

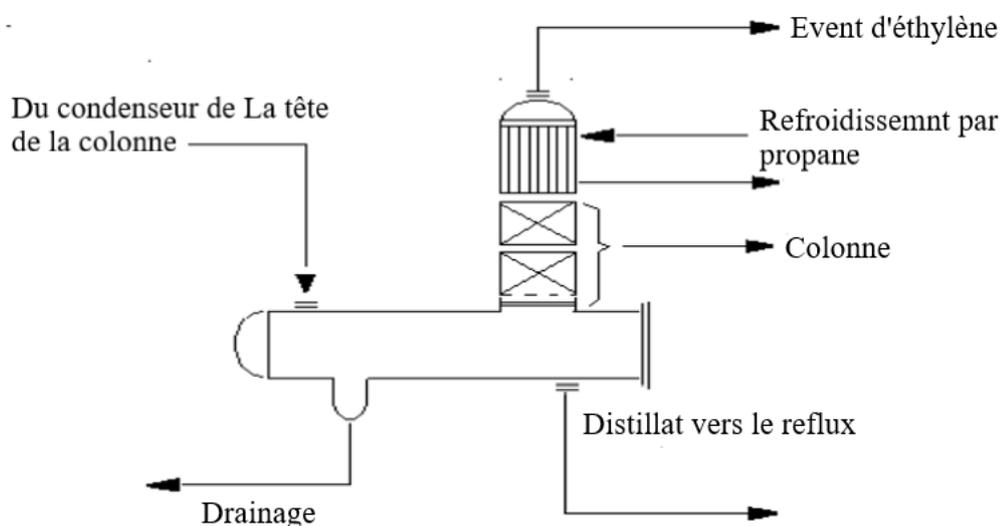


Figure II.2 : L'accumulateur de la Colonne de récupération d'isobutane [9].

II.2.2. Purification du gaz de recyclage

Le gaz de flash 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.

Le gaz de flash après avoir traversé le cyclone de la chambre de flash est envoyé au filtre à manches 350-162 et au filtre de garde de gaz de recyclage 350-171 A/B, pour récupérer les solides qu'entraîne le courant.

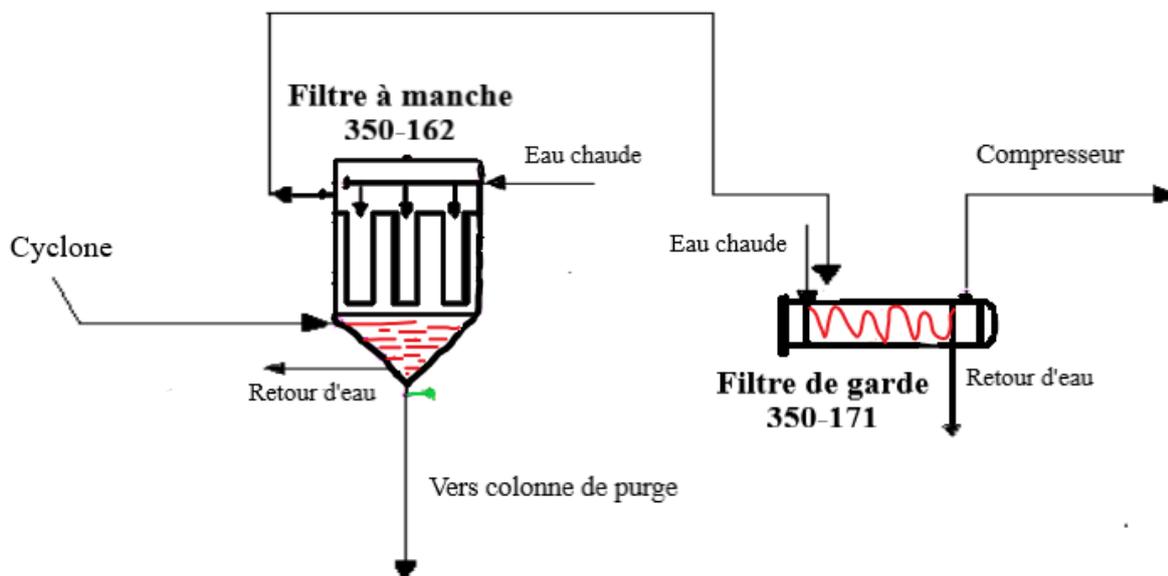


Figure II.3 : Filtre à manches et Filtre de garde ^[9].

Une fois les solides récupérés, le gaz est envoyé à un système de purification de gaz à travers le compresseur de gaz de recyclage 160-171 A/B. Après la compression, le courant entre dans la colonne d'isobutane de recyclage 950-173 pour séparer l'isobutane des composants tels que l'éthylène, l'hexène, l'hexane et autres produits lourds que comporte l'extraction latérale.

La colonne comprend 34 plateaux de soupapes, en acier au carbone, est conçue pour maintenir dans l'isobutane de recyclage une teneur inférieure à 5 ppm en éthylène, pour éliminer un peu d'hexène, d'hexane et des composés lourds ainsi que pour dégazer l'isobutane en éliminant les gaz absorbés. La vapeur issue du compresseur 160-171 A/B, conjointement avec l'isobutane de la vidange des sécheurs est alimentée au 5^{ème} plateau. Cette colonne est calorifugée pour la conservation de chaleur, elle a 1370 mm de diamètre et 22650 mm de hauteur et une capacité de 33,5 m³.

Le courant de tête est de l'isobutane riche en éthylène qui est envoyé à l'accumulateur de la colonne de recyclage 950-174 à travers le condenseur de la colonne 410-173. Les non condensables sont alimentés à la colonne d'évent d'éthylène 950-175 pour la séparation de l'isobutane. Le courant du fond est envoyé à la déshexaniseuse. Le liquide du fond, le courant d'hexène et d'hexane sont envoyés à la torche et l'isobutane récupéré est envoyé au réservoir de stockage 950-176 ^[9].

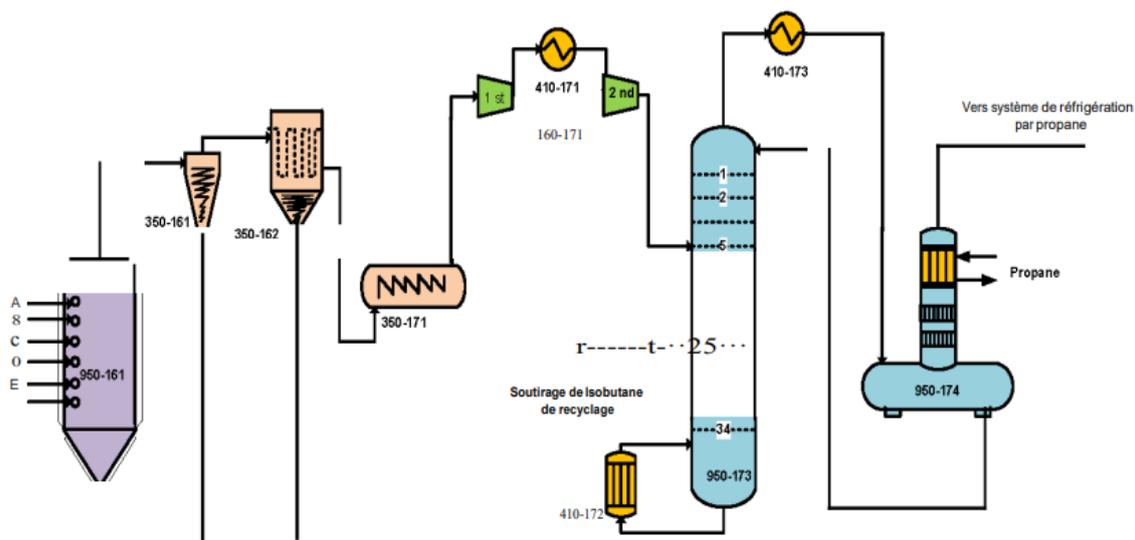


Figure II.4 : Système de purification de l'isobutane muni de la chambre de flash [9].

II.2.3. Récupération du gaz de purge

Dans le système de récupération de gaz de purge, l'isobutane est récupéré du courant d'azote qui est recyclé de la colonne de purge 950-162 pour le réchauffer. Le gaz de purge provenant du filtre à manches de la colonne de purge s'alimente au système de récupération de l'isobutane [9].

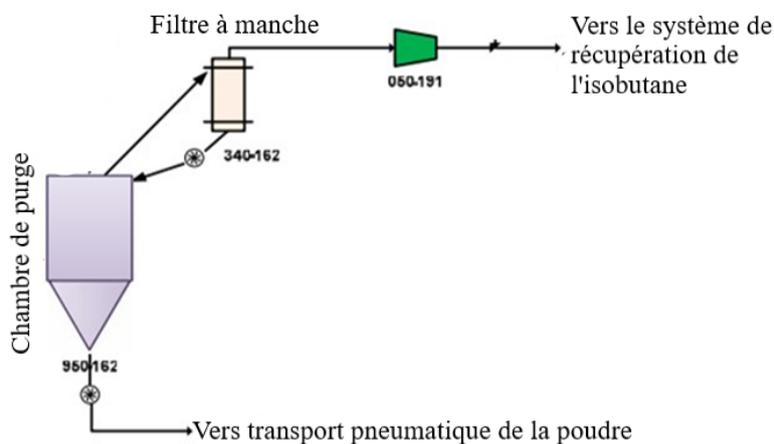


Figure II.5 : Système de récupération du gaz de purge [9].

- **L'extraction latérale** : L'isobutane de recyclage extrait du 25^{ème} plateau est envoyé vers le réservoir de stockage 950-176. Une prise d'échantillon est nécessaire pour analyser la teneur en éthylène et en hexène dans l'isobutane vers le stockage, moyennant la chromatographie en phase gazeuse.

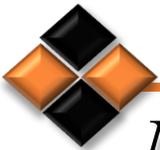


- **Récupération de tête** : La vapeur de tête est envoyée à l'accumulateur de la colonne 950-174 à travers le condenseur de la colonne 410-173, situé en tête de celle-ci. A partir de celui-ci, le reflux est envoyé à la partie supérieure de la colonne par la pompe 670-171 A/B.
- **Récupération de fond** : Le liquide de fond de la colonne d'isobutane de recyclage est envoyé soit au rebouilleur de la colonne 410-172 ou bien comme alimentation à la colonne déshexaniseuse. La chromatographie en phase gazeuse analyse la teneur en isobutane et hexène dans le courant de fond de la colonne ^[9].

Conclusion

A la fin de ce chapitre, on peut dire que l'isobutane étant un hydrocarbure dotant de plusieurs propriétés lui conférant un éventail d'applications variées parmi les quelles, son utilisation dans le procédé de fabrication du polyéthylène qui nécessite sa récupération via un procédé de recyclage comprenant des étapes avec des conditions de température et de pression bien définies.

Chapitre III



Méthodes, analyses et contrôle



Chapitre III

Méthodes, analyses et contrôle

Introduction

Le présent chapitre est consacré dans un premier lieu à identifier d'une façon générale le complexe pétrochimique CP2/K Skikda, nous passerons en revue l'implantation du complexe, son historique, ses différentes zones, ainsi son intérêt puis les installations principales et auxiliaires de l'usine.

Dans la deuxième partie, nous exposons les différents modes opératoires effectués dans le laboratoire CP2/K afin de contrôler les propriétés physiques, chimiques, thermiques et mécaniques du PEHD destiné pour la mise en forme par injection et soufflage.

La troisième partie présente le simulateur Aspen Hysys et l'équation d'état utilisée (Peng-Robinson).

Partie 1 : Description de l'unité

III.1. Présentation du complexe

Le complexe POLYMED connu également sous l'appellation de CP2/K, qui comporte l'unité PEHD a pour objectif de produire du polyéthylène à haute densité PEHD. Il est destiné à l'approvisionnement de l'industrie nationale de transformation plastique et à l'exportation pour ce qui est de l'excédent ^[10].

L'unité est d'une capacité de 130 000 t/an au niveau de la zone industrielle de Skikda, elle comporte une seule ligne de production. Le complexe utilise comme matières premières principales :

- **Ethylène** : C'est le réactif principal en phase gazeuse venant du CP1/K situé à proximité ou bien l'éthylène importé.
- **Isobutane** : Il fait partie du milieu réactionnel en phase liquide, il est considéré comme transporteur, venant du GL1/K située également à proximité.
- **Hexène** : Son rôle est de régler la densité du polymère et l'indice de fluidité (MI). Il contribue en phase liquide 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 en phase gazeuse avec de faibles quantités.



- **Catalyseur** : Il est à base de chrome (Cr), trioxyde de chrome (Cr_2O_3) sur un support de silice. Son nom commercial est MAGNAPORE 963, il provient des USA [20].

III.2. Situation géographique du complexe

Le complexe CP2/K est implanté à l'intérieure de la zone industrielle de Skikda, d'une superficie de 166800 m² dont 10% bâtis. Le projet PEHD se trouve sur la cote à 6 km à l'Est du chef-lieu de la wilaya de Skikda et à une hauteur moyenne d'environ 6 m au-dessus de la mer [20].

Position géographique limitée comme suit :

- Au Nord : La mer Méditerranée.
- Au sud : La route principale de la zone industrielle.
- A l'Est : FIR (La force d'intervention et de réserve).
- A l'Ouest : CP1/K (complexe matière plastique).

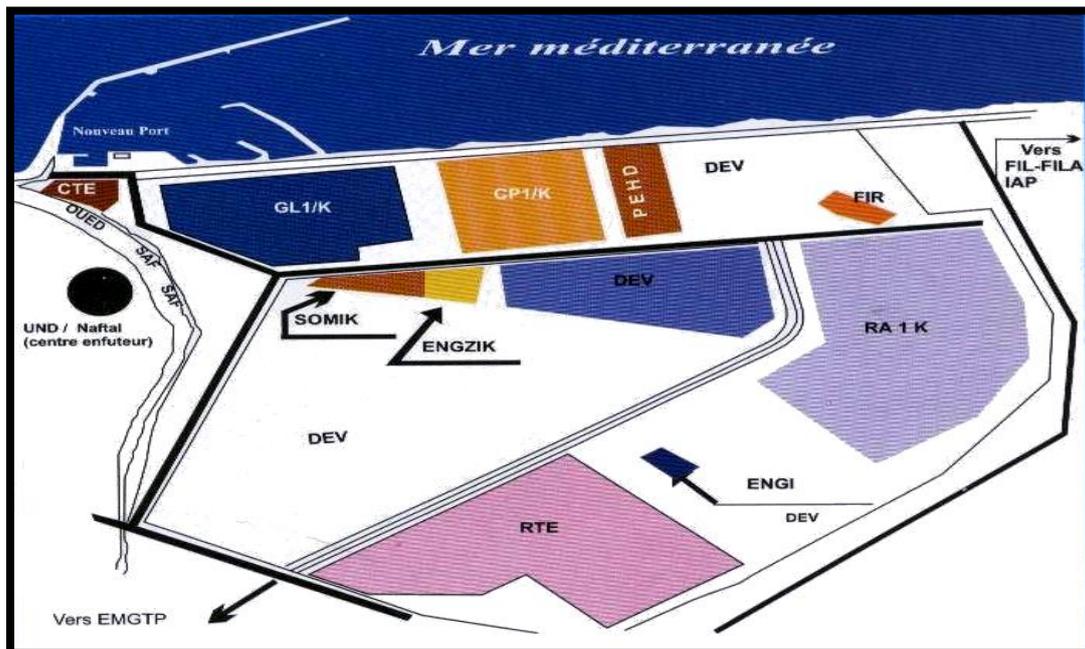


Figure III.1 : Implantation du complexe CP2/K (PEHD) [20].

III.3. Historique

Le complexe CP2/K 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 a été signé en Avril 1991 entre l'ENIP et REPOL 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%. Aujourd'hui, Sonatrach a repris l'unité qui est désormais porte le nom de CP2/K [20].

III.4. Organisation du CP2/K

Le complexe est constitué de deux directions :

- Direction finance et administration.
- Direction d'exploitation qui se divise en 5 départements.

Un organigramme résumant l'organisation du CP2/K est présenté ci-dessous :

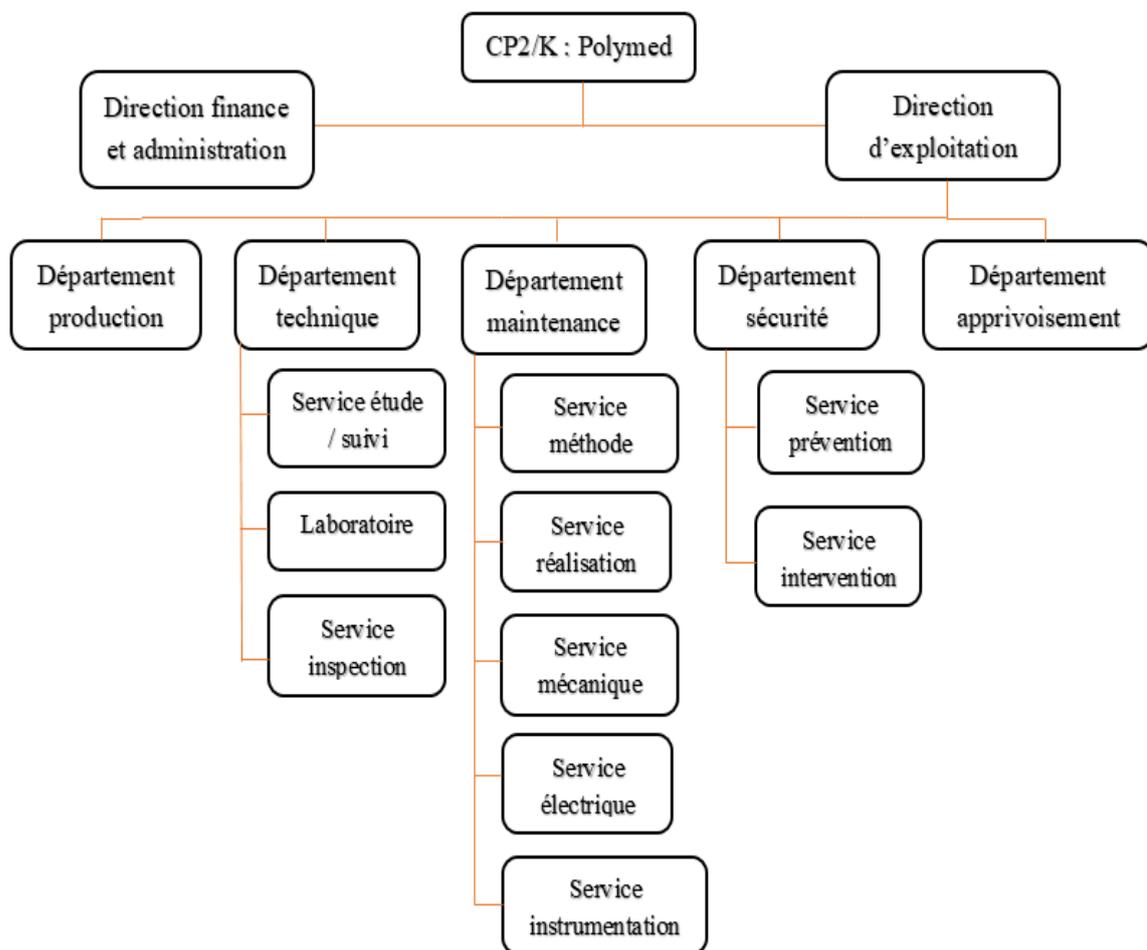


Figure III.2 : Organigramme de l'organisation du CP2/K.



III.5. Découpage du complexe

Le complexe est composé de 4 zones importantes :

- **Zone off site** : C'est la zone qui comporte les utilités (chaudières, air, azote, eau distillée, eau antiincendie, eau potable...) ainsi que les différentes installations auxiliaires de l'unité telles que : la torche, le stockage de l'isobutane et de l'hexène, le traitement des eaux et l'activation du catalyseur.
- **Zone humide** : C'est celle qui comporte le réacteur, les différents traiteurs, les compresseurs et les capacités.
- **Zone sèche** : Elle est composée de l'extrudeuse, des soufflantes, des silos de stockage des produits finis (poudre et granulé) ainsi que de la partie de l'ensachage.
- **Zone bâtiment** : Comme son nom l'indique, c'est dans cette zone qu'on trouve : le bloc administratif et des finances, la cantine et les vestiaires, le bloc sécurité et infirmerie, le magasin des pièces de rechanges et l'atelier de maintenance, la sous station haute et basse tension ainsi que la salle de contrôle et le laboratoire ^[20].

III.6. Installations de l'usine

III.6.1. Installations principales

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

III.6.2. Installations auxiliaires

- Production de vapeur, électricité, air etc.
- Traitement des effluents.
- Stockage de matières premières, utilités et additifs (eau, hydrogène, hexène, isobutane).
- Magasin de stockage de produit fini est d'une superficie de 18 000 m² soit une capacité de 12 000 tonnes ^[20].

III.7. Grades du PEHD produits au niveau de CP2/K

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 différents grades doivent être produits.



Le complexe CP2/K 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 III.1 : Différents grades du PEHD produits au niveau de CP2/K et ses utilisations ^[20].

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



Partie 2 : Analyses et contrôle du PEHD

III.1. Contrôle du PEHD

Le laboratoire a pour but de donner aux unités de productions toutes les informations nécessaires sur la qualité des matières des produits intermédiaires et des produits finis. Les analyses effectuées doivent être comparées avec les normes exigées.

Dans le but de contrôler la qualité du produit, des analyses thermiques, physiques et mécaniques sont réalisées :

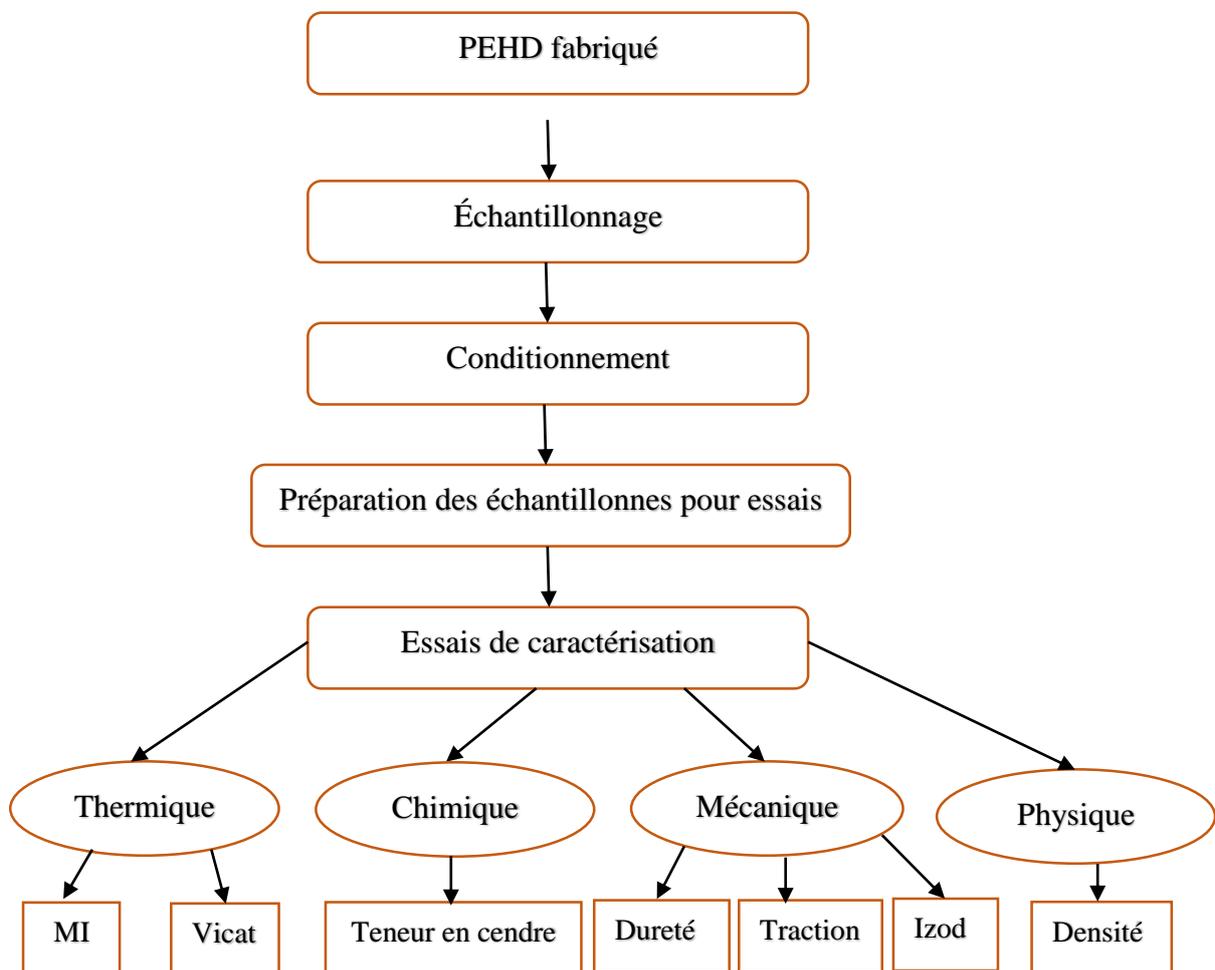


Figure III.3 : Les étapes et les essais du PEHD.



III.2. Analyse chimique

III.2.1. Teneur en cendre

- **But** : Détermination de la quantité de matières inorganiques contenue dans le polymère.
- **Principe** : Incinération d'une petite quantité d'échantillon dans un four à moufle par la méthode de pesée ^[21].



Figure III.4 : Four à moufle.



Figure III.5 : Dessiccateur.

- **Mode opératoire**
 - Calciner un creuset en porcelaine dans un four à moufle à 800 C° pendant 2 heures.
 - Le faire sortir du four, le refroidir sur la paillasse puis le mettre dans un dessiccateur à la température ambiante pendant 1 heure.
 - Peser le creuset vide puis noter le poids (P₁).
 - Peser 10 g d'échantillon dans le creuset vide, noter le poids (P₂).
 - Mettre le creuset dans la hotte, calciner l'échantillon avec la flamme du brûleur.
 - Introduire le creuset avec le reste d'échantillon à calciner dans le four à moufle pendant 2 heures.
 - Le faire sortir du four, puis le refroidir sur la paillasse avant de l'introduire dans le dessiccateur à la température ambiante pendant 1 heure et peser le creuset avec l'échantillon, noter (P₃).

Le pourcentage en cendre est calculé par la formule :

$$\text{Cendres \% pds} = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} \times 100$$



Avec : P_1 : Poids du creuset vide en g.

P_2 : Poids du creuset avec l'échantillon avant calcination en g.

P_3 : Poids du creuset avec l'échantillon après calcination en g.

III.3. Analyses thermiques

III.3.1. Indice de fluidité

C'est un paramètre très important pour le contrôle de la qualité du PEHD. La méthode est réalisée conformément à la norme ASTM-D1238.

- **But** : La mesure de l'indice de fluidité d'une résine à l'état fondu qui donne des indications sur sa viscosité et sa masse molaire moyenne ainsi que sa vitesse d'écoulement et d'extrusion en gramme par 10 minutes.

- **Principe** : Le principe de l'essai est de définir la quantité du polymère fondu à la température d'essai 190°C poussée par une charge spécifique de 2,16 kg à travers une filière capillaire de diamètre de 2,09 mm [21].

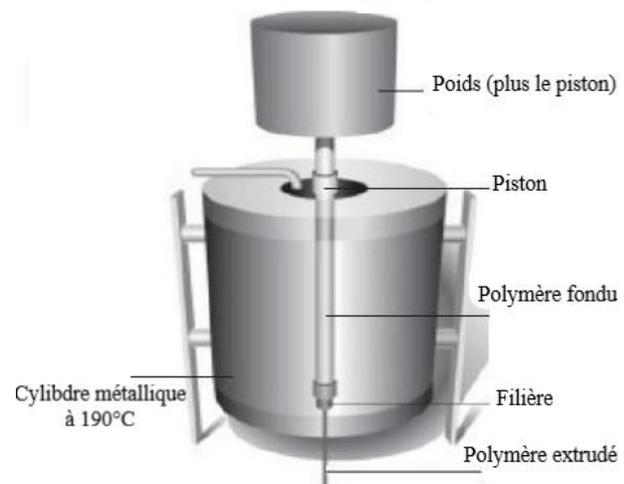


Figure III.6 : Appareillage de mesure du MI.

- **Mode opératoire**
 - Nettoyer d'abord le cylindre du plastomètre et le préchauffer.
 - Placer la filière qui est déjà nettoyée tout en vérifiant son diamètre, la préchauffer d'abord à $190 \pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant au moins 15min avant de procéder au test.
 - Verser l'échantillon à analyser dans le cylindre et le préchauffer sans poids pendant 3min ensuite avec poids pendant 3min tout en dégageant les bulles d'air.
 - Couper cette partie extrudée inutile, ensuite laisser la résine s'écouler pendant 10 min.



- Couper la résine écoulée et la peser pour la détermination du MI de notre échantillon qui représente la quantité extrudée en gramme dans dix minutes.

III.3.2. Point de ramollissement Vicat

C'est la détermination de la température à laquelle la pénétration d'une aiguille pointue supportant une charge de 10N se pénètre à 1 mm dans une éprouvette normalisée de dimension (10x10x3mm) immergée dans un bain d'huile de silicone chauffée dans un appareil Vicat comme l'indique la figure III.7 ^[21].

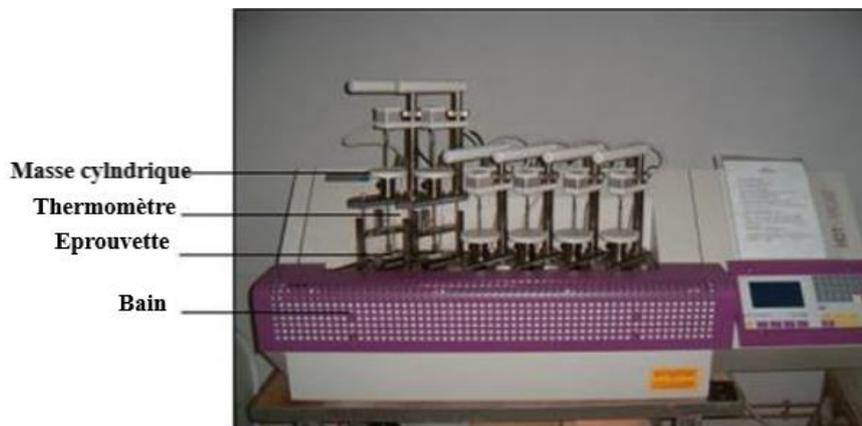


Figure III.7 : Appareil de mesure du point de ramollissement Vicat.

III.4. Analyse physique

III.4.1. Densité

- **But :** La détermination de la densité à 23°C du PEHD par une colonne à gradient de densité.
- **Principe :** Cette méthode est effectuée selon la norme standard ASTM D-1505. Elle est déterminée par repérage et comparaison du niveau de l'échantillon stabilisé par rapport aux niveaux des standards de densité connue. La colonne est constituée des mélanges de deux liquides miscibles formant ainsi un gradient de densité de haut en bas. L'introduction des billes certifiées avec une précision de densité de 10^{-4} g/cm³ permet d'étalonner la colonne ^[21].



Figure III.8 : Dispositif pour la mesure de la densité.

- **Mode opératoire**

- Couper les échantillons à partir du centre de gravité d'un cercle rempli avec une épaisseur de 2 mm qui est déjà moulé à l'aide d'une presse hydraulique de façon à avoir des dimensions bien précises.
- Les échantillons ainsi rincés par l'isopropanol sont introduits dans la colonne.
- Le repérage de leurs hauteurs permet de déterminer les valeurs de la densité moyenne sur trois essais.
- Le calcul de la densité est effectué suivant la formule précédente.

La densité est calculée suivant la formule :

$$\text{Densité} = (Y/Z) * (B-A) + A$$

Avec :

Y : Distance entre l'échantillon et le flotteur de densité basse (mm).

Z : Distance entre les deux flotteurs (mm).

A : Densité du 1^{er} flotteur supérieur (g/cm³).

B : Densité du 2^{ème} flotteur inférieur (g/cm³).



III.5. Analyses mécaniques

III.5.1. Dureté Shore D

L'objectif de cette analyse est la détermination de la dureté (la résistance à la déformation) du polymère ^[21].

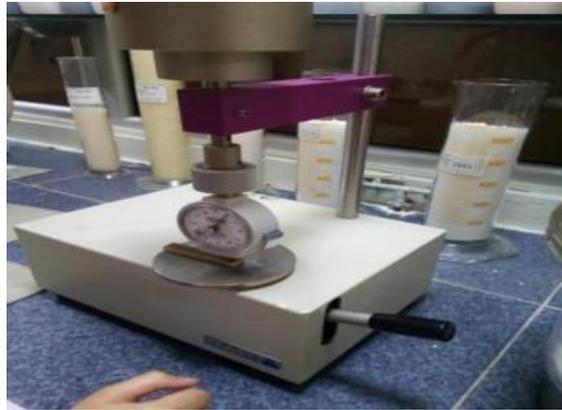


Figure III.9 : Appareillage de mesure de la dureté Shore D.

III.5.2. Comportement au choc IZOD

C'est la méthode la plus courante connue sous la référence IZOD (ASTM D-256). Elle permet de calculer l'énergie consommée lors de la rupture forcée du produit fini ^[21].



Figure III.10 : Schéma d'un Mouton-pendule pour l'essai IZOD.

III.5.3. Traction

Cet essai mécanique permet de définir le comportement du matériau en appliquant une force sur une éprouvette et à mesurer l'allongement correspondant ΔL au-delà duquel l'échantillon se casse pendant un temps précis (quelques secondes) ^[21].



Figure III.11 : Principe de traction.

III.2. Analyse d'off gaz par chromatographie (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) qui est une méthode quantitative et qualitative, utilise le modèle externe.

- **But** : Elle consiste à vérifier la réponse du mélange off gaz (isobutane et éthylène non réagi).
- **Principe** : On réalise un modèle au moyen du mélange des réactifs purs pour obtenir des concentrations similaires à l'échantillon réel de l'analyse. Chaque fois que ce sera possible, la préparation de ce modèle sera commandée à des entreprises spécialisées qui certifient la composition du mélange, si ce n'est pas le cas, le mélange sera préparé dans le laboratoire ^[21].



Figure III.12 : Appareil de CPG.



Partie 3 : Description du simulateur

III.1. Définition de la simulation

La simulation est définie comme étant la représentation d'un phénomène physique à l'aide de modèles mathématiques simples permettant de décrire son comportement, autrement dit, la simulation permet de représenter les différents phénomènes : transfert de matière et de chaleur, dans les différentes opérations unitaires par des modèles thermodynamiques, qui traduisent leur comportement par l'intermédiaire de résolution des équations analytiques.

La simulation des procédés industriels et spécialement ceux du pétrole, du gaz et leurs dérivés, peut se réaliser par plusieurs simulateurs tels que : Aspen Plus, ChemCAD, Hysim, Hysys, Aspen Hysys et Pro-II. Dans notre étude nous avons utilisé pour la simulation de la distillation et la purification de l'isobutane et l'éthylène non réagi l'Aspen Hysys [22].

III.2. Présentation du logiciel Aspen Hysys

Ce logiciel des procédés de génie chimique a été développé par la société Canadienne Hyprotech. Il a été conçu pour permettre le traitement d'une vaste gamme de problèmes allant de la séparation simple jusqu'à la distillation et la transformation chimique. Ce logiciel a l'avantage d'être facile à utiliser une fois que les éléments de base sont compris.

Le simulateur Aspen Hysys peut être utilisé lors de la conception d'un procédé industriel afin d'établir des bilans de matière et d'énergie d'un procédé industriel et de dimensionner les équipements de ce procédé et leurs performances ou bien dans le suivi des procédés qui sont déjà installés afin de réajuster et optimiser les paramètres de fonctionnement [22].

III.3. Choix du modèle thermodynamique

Les logiciels de simulation donnent accès à plusieurs modèles thermodynamiques pour la prédiction de l'équilibre liquide vapeur, d'enthalpie et d'entropie ainsi que les propriétés de transports.

La réussite de la simulation dépend du choix du modèle thermodynamique, parce que ce dernier est établi pour une classe de fluide et des conditions de pression et de température recommandées en utilisant des hypothèses et des suppositions pratiques. On peut distinguer : les modèles d'activité, modèles hétérogènes, modèles basés sur les équations d'état [23].



III.4. Modèles basés sur les équations d'état

Les modèles thermodynamiques basés sur les équations d'état (RK, SRK, PR....etc.) sont utilisés pour le calcul des systèmes d'hydrocarbures. Cette classe de modèles thermodynamiques se base sur une seule équation d'état pour représenter le comportement des deux phases: vapeur et liquide.

En général, les équations d'état permettent de calculer l'ensemble des propriétés des produits par rapport à la température et aux fractions molaires [23].

- **Équation de Peng-Robinson**

L'équation de Peng-Robinson (PR) a été introduite en vue d'améliorer des résultats, notamment en ce qui concerne le calcul des densités en phase liquide, sans modifier le nombre de paramètres.

Les formules utilisées dans Aspen Hysys pour l'équation de PR :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (\text{III.1})$$

Avec : $a = 0,457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} a(T_R)$ et $b = 0,077796 \frac{RT_c}{P_c}$

$$a(T_R) = [1+m (1- \sqrt{T_R^2})]$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

Où ω est le facteur acentrique et c indique le point critique.

Cette équation est très largement utilisée dans les modèles de simulation, en production et traitement de gaz. L'équation la plus recommandée pour les systèmes d'hydrocarbures est l'équation de Peng-Robinson.

III.5. Les étapes d'utilisation des simulateurs

Pour réaliser une simulation en Aspen Hysys, les pas suivants sont nécessaires :

1. Choix des composés (gaz, liquide ou mélange).
2. Sélection d'un modèle thermodynamique.



3. Etablir le schéma de procédé du procédé.
4. Spécification des paramètres nécessaires pour le calcul de chaque opération unitaire (des courants et des unités).
5. Exécution du programme de simulation.
6. Interprétation des résultats ^[22].

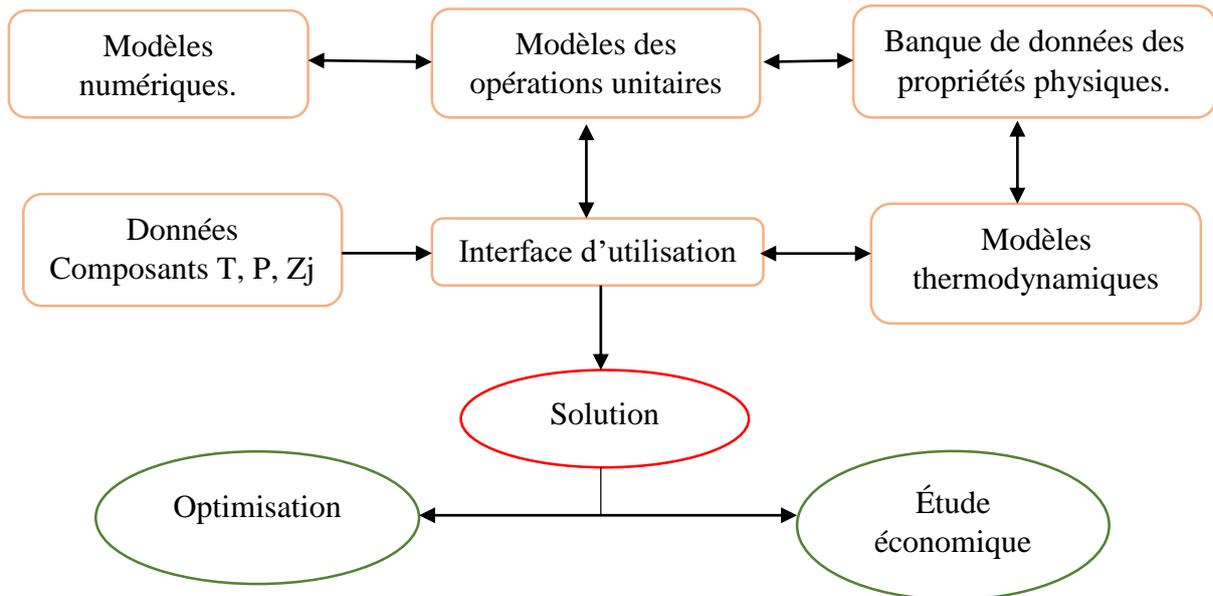


Figure III.13 : Structure générale d'un simulateur de génie des procédés ^[22].

Conclusion

Nous pouvons conclure à la fin de ce chapitre que les méthodes d'analyses du PEHD sont suffisantes et indispensables pour contrôler la qualité de ce polymère.

L'utilisation de simulateur Aspen Hysys avec le modèle correspondant permet l'optimisation des paramètres influençant sur le taux de récupération de l'isobutane.

Chapitre IV



Résultats et discussion



Chapitre IV

Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre, nous commençons d'abord par la première partie sur le contrôle et analyse appliqués sur le PEHD. Ensuite dans la deuxième partie nous allons calculer les bilans matières du réacteur, la chambre de flash et la colonne de purification. Nous terminerons cette partie par quelques simulations qui vont fournir des résultats intéressants pouvant constituer des solutions pour améliorer le taux de récupération de l'isobutane.

Partie 1 : Partie contrôle et analyses

IV.1. Contrôle du PEHD

IV.1.1. Analyse chimique

- La teneur en cendre

Parmi les paramètres influençant la teneur en cendre est la productivité du catalyseur. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur.

Productivité	2,0	2,08	2,12	2,22	2,27	2,5	2,7	2,85	3,03
Teneur en cendre (%)	0,050	0,048	0,047	0,045	0,044	0,040	0,037	0,035	0,0033

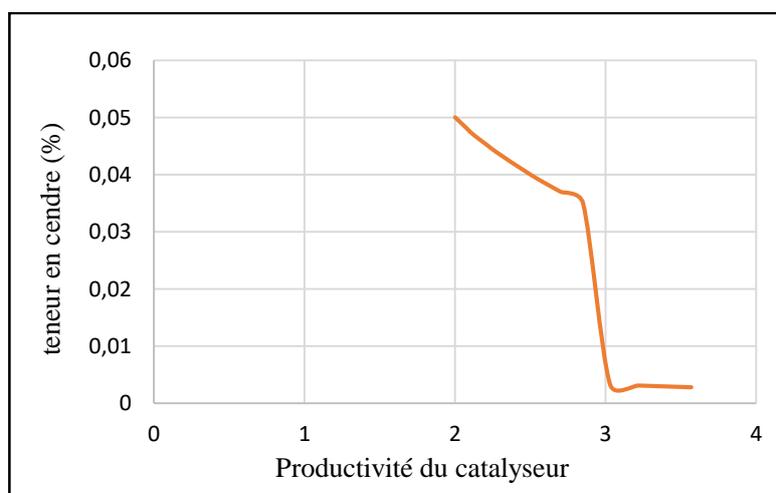


Figure IV.1 : Variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur.



A partir du graphe IV.1, on remarque qu'au fur et à mesure que la productivité augmente, la teneur en cendre du polymère diminue et vice versa. Avec une moyenne de 0,0388% et un écart type de 0,0142.

IV.1.2. Analyse physique

- Suivi de la densité

La densité est mesurée selon la norme ASTM-D 1505. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2 et la figure IV.2 :

Tableau IV.2 : Variation de la densité en fonction du temps.

Temps (min)	1	2	3	4	5	6	7	8
Densité (g/cm ³)	0,9567	0,9564	0,9573	0,9561	0,9563	0,9570	0,9569	0,9555
Norme	0,9540 – 0,9580							

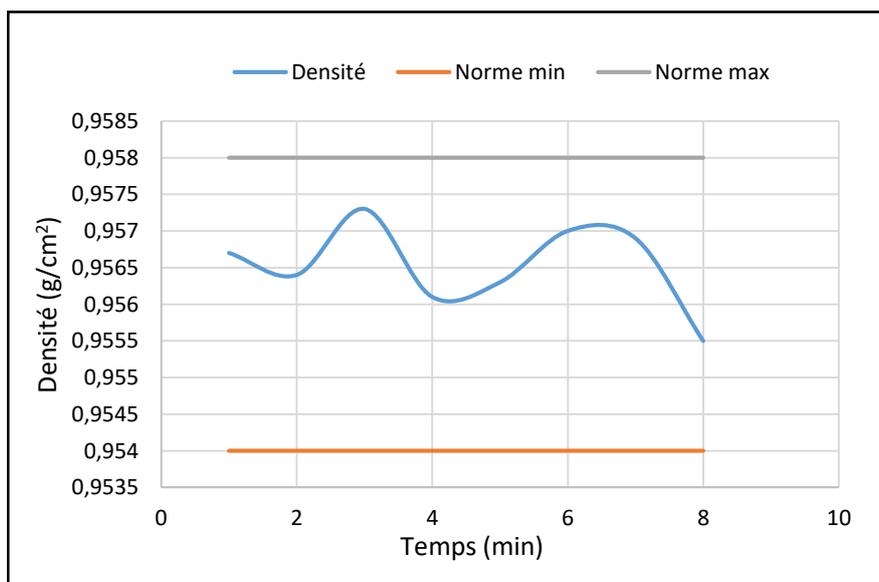


Figure IV.2 : Variation de la densité en fonction du temps.

Les résultats obtenus de la densité sont totalement dans les normes. La densité varie entre 0,9555 comme valeur minimale jusqu'à 0,9573 sans dépassement des spécifications avec une moyenne de 0,9565 g/cm² et un écart type de 0,0006.



IV.1.3. Analyses thermiques

- Suivi de l'indice de fluidité

L'essai a été fait conformément à la norme ASTM-D 1238. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau IV.3 et la figure IV.3.

Tableau IV.3 : Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps.

Temps (min)	1	2	3	4	5	6	7	8
MI (g/min)	0,35	0,36	0,37	0,29	0,30	0,33	0,30	0,23
Norme	0,25 – 0,43							

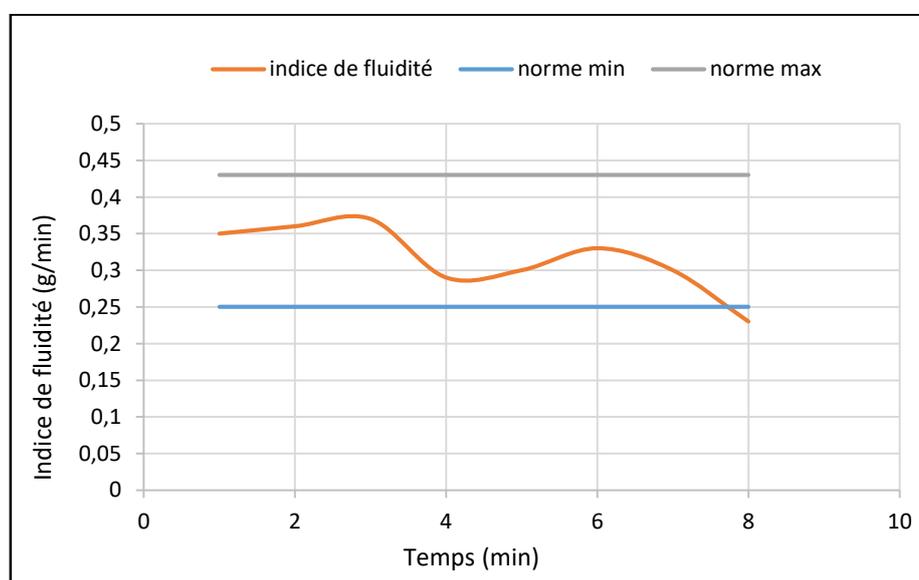


Figure IV.3 : Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps.

La quasi-totalité des résultats de l'indice de fluidité est dans les normes (0,29 – 0,37 g/min). Une seule valeur a dépassé la norme 0,23 g/min. La valeur moyenne est estimée à 0,36 g/min et un écart type de 0,046.

Nous signalons ici que des études antérieures ont montré que l'indice de fluidité est étroitement lié aux paramètres suivants : la température de réacteur, la concentration d'éthylène, la concentration de l'hydrogène et la productivité du catalyseur ^[21].



- **Point de ramollissement Vicat**

Ce paramètre thermique est réalisé au niveau du CP2/K à la demande du client. La norme est fixée par une valeur ≤ 123 °C.

IV.1.4. Analyses mécaniques

Les analyses mécaniques (dureté Shore D, comportement au choc IZOD et la traction) ne sont pas effectuées périodiquement au niveau du laboratoire d'analyse toute fois elles sont faites à la demande.

De ce fait et vu que nous n'avons pas les résultats du point de ramollissement Vicat et les analyses mécaniques de l'année 2022, l'usine nous a fourni des données de l'année 2019 ^[21].

Dans le tableau IV.4 sont récapitulées les analyses citées ci-dessus.

Tableau IV.4 : Résultats des analyses mécaniques et point de ramollissement.

Analyse	Résultat	Norme	Unité
Point de ramollissement	123	≤ 123	°C
Dureté de Shore D	80,33	$\leq 88,33$	Shore D
Comportement au choc IZOD	0,222	$\leq 0,222$	J/m
Traction	115	≤ 115	S

D'après les résultats fournis, nous avons remarqué que toutes les analyses effectuées citées précédemment sont parfaitement dans les normes exigées, ce qui confirme la bonne qualité du PEHD en ce qui concerne le point de ramollissement et les essais mécaniques.

IV.2. Analyse des off gaz

Le tableau IV.5 récapitule les analyses des off gaz (isobutane et éthylène non réagi) pour les deux mois Février et Mars, le chromatogramme par CPG représente aussi les différents constituants des off gaz.



Tableau IV.5 : Analyse des off gaz pour deux mois.

Constituants	Temps de rétention [min]	Concentration mol%	
		Février	Mars
Méthane	2,334	0,0000	0,0067
Ethane	2,815	0,0000	1,4973
Ethylène	3,450	94,7735	94,7747
Propane	5,156	0,0067	0,3692
Propène	9,710	1,4973	0,0003
I-butane	10,805	3,3464	3,3452
N-butane	11,450	0,3692	0,0050
Alcène	11,973	0,0003	0,0000
Acétylène	12,330	0,0000	0,0000
E-but-2-ène	14,049	0,0050	0,0000
But-1-ène	14,320	0,0000	0,0000
I-butène	14,624	0,0000	0,0000
Z-but-2-ène	14,875	0,0000	0,0000
I-pentane	15,529	0,0000	0,0005
N-pentane	15,821	0,0000	0,0000
1.3-butadiène	16,069	0,0005	0,0011
Total	/	100,00	100,00

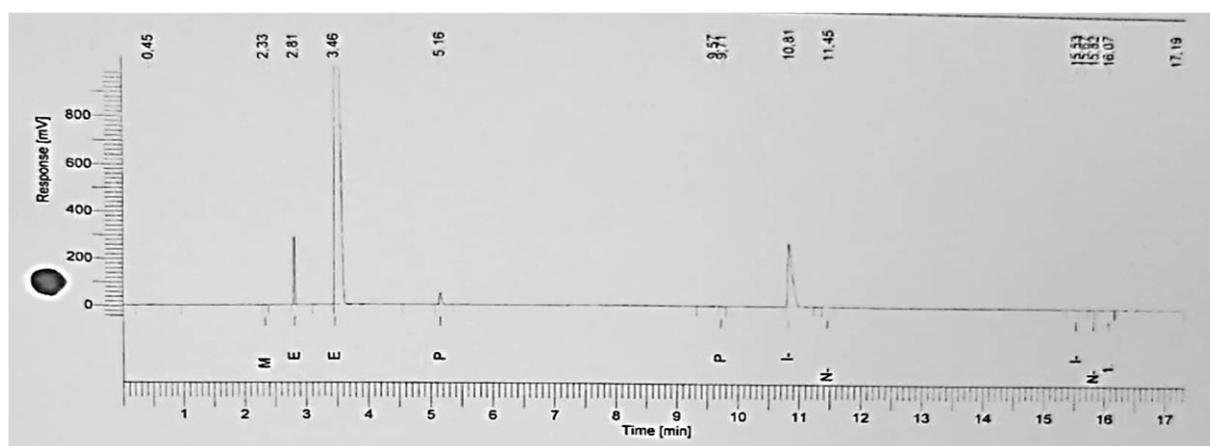


Figure IV.4 : Chromatogramme par CPG des différents constituants des off gaz (mois de Février) ^[21].



Selon le chromatogramme, les temps de rétention de l'éthylène et de l'isobutane sont respectivement 3,460 et 10,805 min ce qui confirme que l'éthylène a plus d'affinité à la phase mobile (l'azote) que l'isobutane.

L'éthylène non réagi est majoritaire avec un pourcentage molaire 94,7735 et 94,7747 et l'isobutane avec un pourcentage de 3,3464 et 3,3452 dans les deux mois Février et Mars respectivement, ce qui est tout à fait logique au niveau de l'accumulateur qui représente une partie essentielle pour la récupération de l'isobutane, cet accumulateur est mené grâce au fluide frigorigène le propane où l'éthylène non réagi monte vers la torche et l'isobutane en bas retourne vers la colonne sous forme de reflux.

Il est à signaler que dans ces deux mois, les off gaz sont dépourvus des impuretés (Acétylène, But-1-ène, I-butène, Z-but-2-ène, N-pentane).



Partie 2 : Partie calcul

IV.1. Bilans de matières

Les bilans de matières ont été calculés en négligeant toutes les pertes de matières premières et intermédiaires, aussi les fractions massiques des matières non principales ont été négligées (les composés présents sous forme d'impuretés dans la charge et ne participant pas au processus de polymérisation).

Les bilans matières ont été effectués au niveau de : le réacteur, la chambre de flash et la colonne de purification.

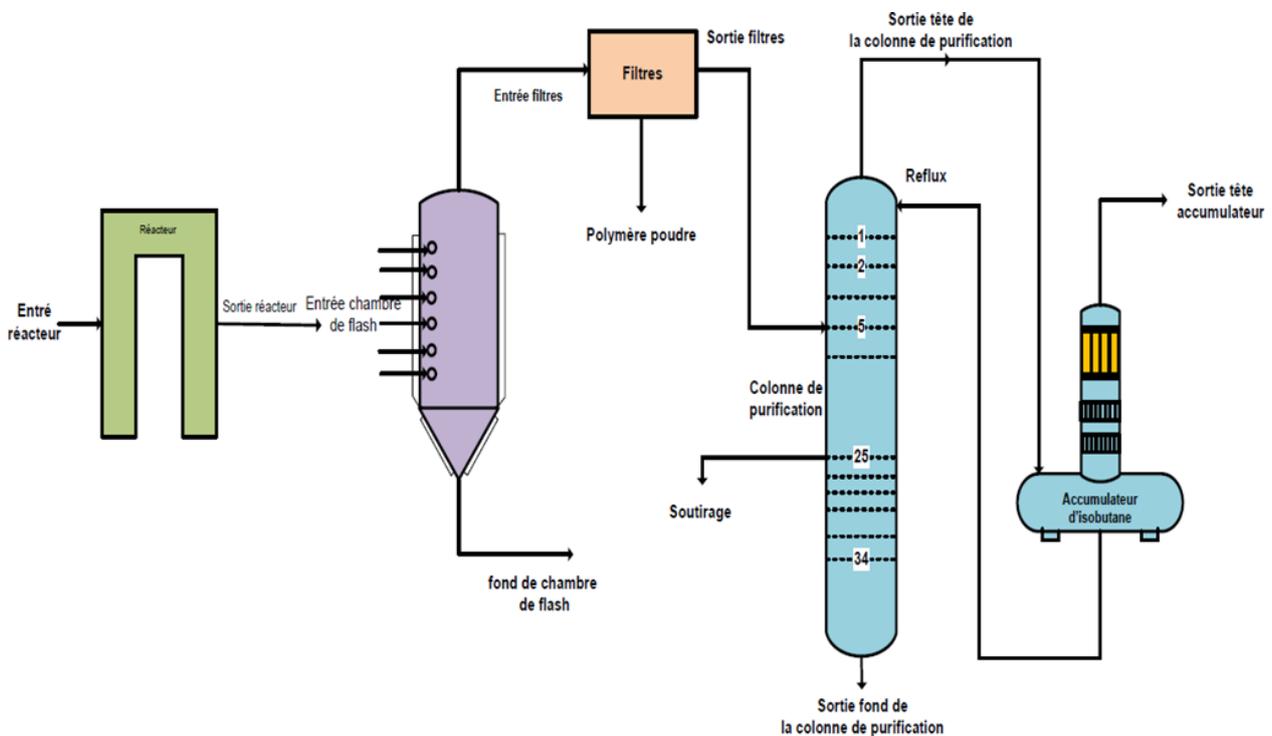


Figure IV.5 : Schéma du procédé de récupération et purification de l'isobutane ^[9].

IV.1.1. Bilan matière du réacteur (950-155)

Le bilan de matière est calculé pour le PEHD grade 5502 au mois de mars et précisément 21, 22, 23, et 24/03/2022, les valeurs du tableau IV.6 sont prélevées à différentes périodes du jour.



Tableau IV.6 : Débit d'alimentation du réacteur.

Durée	Composant		
	Isobutane	Ethylène	Hexène
21/03/2022	7800	7000	15
22/03/2022	7800	7000	15
23/03/2022	8000	7200	15
24/03/2022	7900	7200	13
Moyenne	7875	7100	14,5

Bilan matière global

Entrée du réacteur = Sortie du réacteur

Débit d'isobutane (milieu réactionnel) : $m_{IB} = 7875 \text{ kg/h}$

Débit d'éthylène non réagi $m_{éth,nR}$:

- Débit d'éthylène $m_{éth} = 7100 \text{ kg/h}$
- Taux de conversion de l'éthylène $X_{éth} = 96,45\%$

$$m_{éth,nR} = (1 - X_{éth})m_{éth} = (1 - 0,9645) * 7100$$

$$m_{éth,nR} = 252,05 \text{ kg/h}$$

Débit d'hexène non réagi $m_{héx,nR}$:

- Débit d'hexène $m_{héx} = 14,5 \text{ kg/h}$
- Taux de conversion d'hexène est $X_{héx} = 66 \%$

$$m_{héx,nR} = (1 - X_{héx})m_{héx} = (1 - 0,66) * 14,5$$

$$m_{héx,nR} = 4,93 \text{ kg/h}$$

Débit du catalyseur m_{cat} :

0,5 Kg \longrightarrow 1000 kg d'éthylène

m_{cat} \longrightarrow 7100 kg d'éthylène



$$m_{cat} = 3,55 \text{ kg/h}$$

Débit du polymère formé :

Débit de polymère = Débit d'éthylène + Débit d'hexène

$$m_{pol} = 7100 * 0,9645 + 14,5 * 0,66$$

$$m_{pol} = 6857,52 \text{ kg/h}$$

Les résultats du bilan de matière sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau VI.7 : Résultat du bilan de matière du réacteur.

<i>Composés</i>	<i>Entrée du réacteur</i>		<i>Sortie du réacteur</i>	
	<i>Composition massique</i>	<i>Débits massique kg/h</i>	<i>Composition massique</i>	<i>Débits massique kg/h</i>
Ethylène	0,4736	7100	0,0168	252,05
Isobutane	0,5252	7875	0,5252	7875
Hexène	0,001	14,5	0,0003	4,93
Catalyseur	0,0002	3,55	0,0002	3,55
Polymère	0	0	0,4574	6857,52
Totale	1	14993,05	1	14993,05

IV.1.2. Bilan matière de la chambre de flash (950-161)

L'entrée de la chambre de flash est la sortie du réacteur. Par détente brusque dans la chambre de flash, où la pression chute de 42 kg/cm² à 0,37 kg/cm², les gaz sont séparés du polymère par évaporation. Il faut noter qu'il y a toujours une quantité de la poudre qui est entraînée avec les gaz et qu'il faut encore les séparer, tout comme il faut séparer les quantités de composés non solides se trouvant dans les pores de la poudre qui sort par le fond de la chambre de flash ^[9].

IV.1.2.1. Bilan de matière par rapport à l'éthylène

- **Débit de l'éthylène entrant**

La charge qui entre dans la chambre de flash contient 1,68% d'éthylène.

$$m_{éth.CF} = m_{éth.nR} = 252,05 \text{ kg/h}$$



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

54,24% du débit d'entrée monte au sommet de la chambre, et la fraction de l'éthylène qui monte au sommet de la chambre dans le courant gazeux est de 3,09%.

$$m^{têt.CF} = 0,5424 * m_{entré,CF} = 0,5424 * 14993,05$$

$$m_{têt,CF} = 8132 \text{ kg/h}$$

$$m_{éth.CF}^{têt} = 0,0309 * 8132$$

$$m_{éth.CF}^{têt} = 251,28 \text{ kg/h}$$

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

$$m_{éth.CF}^{bas} = m_{éth.CF} - m_{éth.CF}^{têt}$$

$$m_{éth.CF}^{bas} = 252,05 - 251,28$$

$$m_{éth.CF}^{bas} = 0,7640 \text{ kg/h}$$

IV.1.2.2. Bilan de matière par rapport à l'isobutane

- **Débit de l'isobutane entrant**

La charge qui entre dans la chambre de flash contient 52,52% d'isobutane.

$$m_{IB.CF} = m_{IB.nR} = 7875 \text{ kg/h}$$

- **Débit de l'isobutane sortant de la tête de la chambre de flash**

La fraction de l'isobutane dans le courant gazeux de tête est de 96,83%.

$$m_{IB.CF}^{têt} = 0,9683 * m_{têt,CF}$$

$$m_{IB.CF}^{têt} = 0,9683 * 8132$$

$$m_{IB.CF}^{têt} = 7874,2156 \text{ kg/h}$$

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

$$m_{IB.CF}^{bas} = m_{IB.CF} - m_{IB.CF}^{têt}$$

$$m_{IB.CF}^{bas} = 7875 - 7874,2156$$

$$m_{IB.CF}^{bas} = 0,7844 \text{ kg/h}$$



IV.1.2.3. Bilan de matière par rapport à l'hexène

- **Débit de l'hexène entrant**

La charge qui entre dans la chambre de flash contient 0,03% en hexène.

$$m_{hex,CF} = 4,93 \text{ kg/h}$$

- **Débit de l'hexène sortant de la tête de la chambre de flash**

La fraction de l'hexène dans le courant gazeux de tête est de 0,06%.

$$m_{hex.CF}^{tête} = m_{tête,CF} * X_{hex} = 8132 * 0,0006$$

$$m_{hex.CF}^{tête} = 4,8792 \text{ kg/h}$$

- **Débit de l'hexène sortant du fond de la chambre de flash**

$$m_{hex.CF}^{bas} = m_{hex.CF} - m_{hex.CF}^{tête}$$

$$m_{hex.CF}^{bas} = 4,93 - 4,8792$$

$$m_{hex.CF}^{bas} = 0,0508 \text{ kg/h}$$

IV.1.2.4. Bilan de matière par rapport au polymère

- **Débit du polymère entrant**

La charge qui entre dans la chambre de flash contient 45,74% en polymère.

$$m_{pol,CF} = 6857,52 \text{ kg/h}$$

- **Débit du polymère sortant de la tête de la chambre de flash**

La fraction du polymère dans le courant gazeux de tête est de 0,02%.

$$m_{pol.CF}^{tête} = m_{tête,CF} - m_{éth.CF}^{tête} - m_{IB.CF}^{tête} - m_{hex.CF}^{tête}$$

$$m_{pol.CF}^{tête} = 8132 - 251,28 - 7874,2156 - 4,8792$$

$$m_{pol.CF}^{tête} = 1,6252 \text{ kg/h}$$

- **Débit du polymère sortant du fond de la chambre de flash**

$$m_{pol.CF}^{bas} = m_{pol,CF} - m_{pol.CF}^{tête}$$

$$m_{pol.CF}^{bas} = 6857,52 - 1,6252$$

$$m_{pol.CF}^{bas} = 6855,8948 \text{ kg/h}$$



Les résultats du bilan de matière sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau VI.8 : Résultat du bilan de de la chambre de flash.

Composés	Entrée de la chambre de flash		Sortie de tête de la chambre de flash		Sortie du fond de la chambre de flash	
	Composition massique	Débits massique kg/h	Composition massique	Débits massique kg/h	Composition massique	Débits massique kg/h
Ethylène	0,0168	252,05	0,0309	251,28	0,0024	0,7640
Isobutane	0,5252	7875	0,9683	7874,2156	0,0044	0,7844
Hexène	0,0003	4,93	0,0006	4,8792	0,00001	0,0728
Catalyseur	0,0002	3,55	0	0	0	0
Polymère	0,4574	6857,52	0,0002	1,6252	0,9761	6855,8948
Totale	1	14993,05	1	8131,98	1	6861,07

IV.1.3. Bilan matière de la colonne de purification (950-173)

Le courant gazeux de la tête de la chambre de flash passe par trois filtres successifs (cyclone, filtre à manches, filtre de garde) pour éliminer toute trace de la poudre (polymère), ce flux gazeux constitue l'alimentation de la colonne de purification. Le filtre cyclone fonctionne avec de l'azote pour le nettoyer et le régénérer, donc il y a apparition de l'azote dans le courant gazeux, d'après les valeurs du design le débit d'azote est : $m_{N_2}=178 \text{ kg/h}$.

Le débit du gaz alimentant la colonne de purification est calculé comme suit :

$$m_{\text{gaz.CP}} = \text{Débit de la tête de CF} + \text{Débit d'azote} - \text{la poudre de la tête de CF éliminée par les filtres.}$$

$$m_{\text{gaz.CP}} = 8131,98 + 178 - 1,6252$$

$$m_{\text{gaz.CP}} = 8308,3548 \text{ kg/h}$$

**Tableau VI.9** : Composition du gaz après élimination de la poudre et l'introduction de l'azote.

<i>Composés</i>	<i>Alimentation de la colonne de purification</i>	
	<i>Composition Massique</i>	<i>Débits massiques kg/h</i>
Ethylène	0,0302	251,28
Isobutane	0,9477	7874,2156
Héxène	0,0006	4,8792
Azote	0,0214	178
Polymère	0	0
Total	1	8308,3548

IV.2. Simulation de la colonne de purification d'isobutane (950-173)

Au niveau du CP2/K, le taux de récupération de l'isobutane réel n'a pas dépassé 88% et ce pourcentage est pratiquement en baisse à un point qu'il a atteint quelques fois seulement 60%.

Cette problématique nous a amené à proposer des solutions en utilisant la simulation par Aspen Hysys.

Notre proposition est basée sur la variation de quelques paramètres (étage d'alimentation, température et pression du rebouilleur) au niveau de la colonne de purification.

La méthode adaptée pour notre étude est celle de Peng-Robinson.

IV.2.1. Données de départ de la colonne

Les paramètres actuels de fonctionnement de la colonne ont été collectés en niveau de la salle de contrôle, dans laquelle un système DSC est mis en œuvre.

- Débit massique d'alimentation de la colonne : 10,50 tonnes/h.
- Débit massique du reflux ; 6,2 tonnes/h.

La composition chimique et quelques données du design et cas actuel de la colonne de purification sont résumées dans les tableaux IV.10 et IV.11 respectivement.

**Tableau IV.10** : Composition chimique de design et cas actuel d'alimentation.

Composition	Design (%)	Actuel (%)
Isobutane	89	88,17
Éthylène	4	3,98
Hydrogène	0,08	0,1
1-Hexène	3,5	3,78
n-Hexane	3,42	3,98
Total	100	100

D'après ce tableau nous avons négligé quelques impuretés parce que selon les analyses elles ne présentent que des traces (de l'ordre de ppm). Nous remarquons que la composition dans le cas actuel se rapproche clairement du cas design ce qui montre le rendement élevé de la séparation dans la chambre de flash.

Tableau IV.11 : Données de design et cas actuel de la colonne de purification.

		Température °C	Pression Kg/cm ²
Cas design	<i>Alimentation</i>	102	13,90
	<i>Condenseur</i>	67	12,94
	<i>Rebouilleur</i>	110	13,14
Cas actuel	<i>Alimentation</i>	98	14,00
	<i>Condenseur</i>	69	13,18
	<i>Rebouilleur</i>	106	13,40

Dans le cas actuel la température de l'alimentation a baissé de 4°C par rapport au design ce qui est logique du fait que la charge avant qu'elle atteigne la colonne de purification elle a subi une succession d'opérations qui ont influencé la diminution de la température.

Dans le rebouilleur, la température est de 106°C dans le cas actuel qui est inférieure du design (110°C), nous pouvons expliquer cette déviation par la quantité du reflux sortant de l'accumulateur où on assiste à une chute de température.

Les pressions dans tous les compartiments (alimentation, condenseur et rebouilleur) indiquent que les valeurs dans le cas actuel sont supérieures à celles du design.

**Tableau IV.12** : Composition chimique et débits massiques dans le cas design et actuel.

Composition	Cas design (%)			Cas actuel (%)		
	Event d'éthylène	IBR	Torche	Event d'éthylène	IBR	Torche
Isobutane	0	100	1	3,07	85,80	20,20
Ethylène	97	0	0	96,92	11,49	0
1-Hexène	0	0	50	0	1,3	57,32
n-Hexane	0	0	49	0	1,41	22,48
Hydrogène	3	0	0	0,01	0	0
Total	100	100	100	100	100	100
Débit massique (kg/h)	/	/	/	195,615	10109,4	195,195

Alors que l'isobutane dans le cas design est fixé à 100%, dans le cas actuel le taux de récupération de l'IBR n'est qu'à 85,80%. Nous signalons que le pourcentage 20,20% dans la torche diminue le taux de l'isobutane soutiré à cause d'une panne au niveau de la déshexaneuse.

IV.2.2. Résultats de simulation

IV.2.2.1. Schéma de simulation

Les figures ci-dessous, représentent les schémas au cours de la simulation et la colonne de purification 950-173 simulée obtenue par Aspen Hysys.

	Mass Fractions	Liquid Phase
Isobutane	0,8816	0,8816
Ethylene	0,0398	0,0398
Hydrogen	0,0010	0,0010
n-Hexane	0,0378	0,0378
1-Hexene	0,0398	0,0398

Total: 1,00000

Figure IV.6 : Schéma représentant la simulation au cours du calcul.

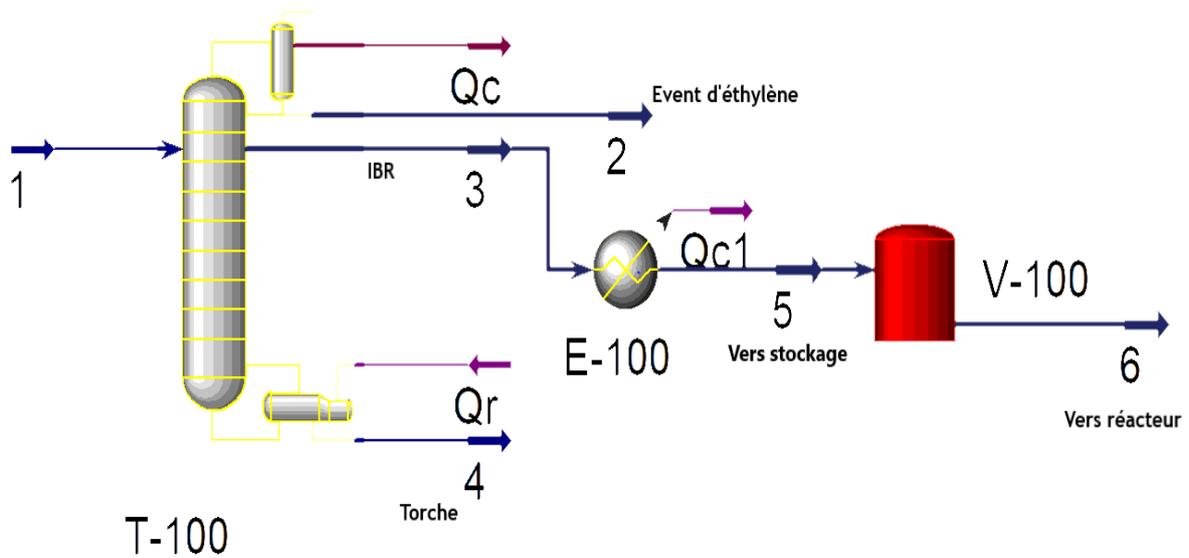


Figure IV.7 : Schéma de la colonne simulée selon Aspen Hysys V.10.

IV.2.2.2. Influence des paramètres

Dans le but de contribuer à l'amélioration du taux de récupération de l'isobutane au niveau de la colonne de purification, notre étude de simulation est portée sur la variation des paramètres suivants :

- L'étage d'alimentation.
- La température dans le rebouilleur.
- La pression dans le rebouilleur.

- **Influence de la température du rebouilleur**

En maintenant l'alimentation en 5^{ème} étage et la pression dans le rebouilleur (13,40 kg/cm²), nous avons varié la température en commençant par 80,5°C et terminant par 156,5°C. Les résultats de la simulation du taux d'IBR sont donnés dans le tableau suivant.

**Tableau IV.13** : Influence de la température du rebouilleur.

<i>Pression kg/cm²</i>	<i>Alimentation</i>	<i>Température °C</i>	<i>Taux d'IBR</i>	<i>Numéro d'étage</i>
13,40	5 ^{ème}	80,5	0,9111	32
		83	0,9729	3
		104	0,9754	2
		106	0,9747	2
		128	0,9738	15
		133,5	0,8932	25
		156,5	0,9728	2

A la température 80,5°C, l'isobutane soutiré dans le 32^{ème} étage a un taux égal à 0,9111 qui est acceptable en le comparant avec le taux de récupération actuel (85,80%). En outre, un autre avantage de cette optimisation est le gain d'énergie vu que la température du rebouilleur dans le cas réel est 106°C.

En variant la température (83, 104, 106 et 156,5°C), les taux de récupération les plus élevés ont été trouvés aux 2^{ème} et 3^{ème} étages ; chose, qui n'est pas logique vu que l'isobutane est moins volatil que l'éthylène et nous supposons qu'il doit être récupéré dans des étages plus bas.

Concernant la température 128°C, l'isobutane a été récupéré avec un taux élevé (0,9738), toute fois cette proposition ne convient pas économiquement.

Cette optimisation nous permet de choisir la première température (80,5°C).

- **Influence de la température et la pression du rebouilleur**

En premier lieu nous avons gardé les mêmes températures (80,5 ; 83 ; 106 et 128) pour les raisons citées ci-dessus, en deuxième lieu nous avons introduit une autre température (85,5°C), ensuite varié la pression (1,03323 et 7,18 kg/cm²).

Les résultats obtenus de ce calcul sont donnés dans le tableau VI.14.

**Tableau IV.14** : Influence de la température et la pression du rebouilleur.

<i>Pression kg/cm²</i>	<i>Alimentation</i>	<i>Température °C</i>	<i>Taux d'IBR</i>	<i>Numéro d'étage</i>
1,03323	5 ^{ème}	80,5	0,4718	1
		83	0,4715	1
		85,5	0,6846	13
		106	0,9947	20
		128	0,6930	5
7,18	5 ^{ème}	80,5	0,9645	1
		83	0,9733	1
		85,5	0,9672	1
		106	0,9624	1
		128	0,9144	1

A la pression 1,03323 kg/cm² pour les températures 80,5 et 83°C, nous avons trouvé des taux de récupération inférieurs au taux minimal réel (0,6) avec un soutirage dans le 1^{er} étage, donc ce calcul est à écarter. Dans la même pression et à la température 85,5°C le taux de récupération (68%) est acceptable industriellement mais il ne satisfait pas aux ambitions de l'améliorer. Il est à signaler que la meilleure optimisation a été trouvée à la température 106°C dans le 20^{ème} étage avec un taux de 0,9947 ; sauf que notre souci est la faisabilité et l'applicabilité de cette proposition au niveau de l'industrie.

Pour la pression 7,18 kg/cm², nous avons obtenu un taux de récupération élevé pour toutes les températures. Le meilleur taux a été trouvé à 83°C, néanmoins, le numéro de plateau où l'isobutane est soutiré n'est pas acceptable. Nous pouvons conclure que pour cette pression la récupération ne peut pas être réalisée.

- **Influence de la pression et l'étage de l'alimentation**

Dans cette optimisation, nous avons changé la pression du rebouilleur et le numéro de plateau de l'alimentation en maintenant la température à 106°C.

Les valeurs calculées du taux de récupération sont données dans le tableau IV.15.

**Tableau IV.15** : Influence de l'alimentation et la pression du rebouilleur.

<i>Pression kg/cm²</i>	<i>Alimentation</i>	<i>Température °C</i>	<i>Taux d'IBR</i>	<i>Numéro d'étage</i>
13,18	6 ^{ème}	106	0,6883	6
	7 ^{ème}		0,6911	7
	8 ^{ème}		0,6939	8
	9 ^{ème}		0,7104	9
1,03323	6 ^{ème}	106	0,9772	19
	7 ^{ème}		0,9769	20
	8 ^{ème}		0,9826	2
	9 ^{ème}		0,9836	2

A la pression 13,18 kg/cm², et en faisant varier le numéro de plateau du 6^{ème} au 9^{ème}, nous remarquons que le taux de récupération change proportionnellement (de 0,6883 à 0,7104). Nous avons remarqué aussi que la récupération se fait dans le même plateau de l'alimentation et sachant que le taux de récupération ici n'est pas loin de celui du cas réel, pour ces deux raisons cette optimisation est à éloigner de la solution.

Lorsque nous avons abaissé la pression du rebouilleur jusqu'à 1,03323 kg/cm², deux résultats pertinents ont été obtenus au 19^{ème} et 20^{ème} étages où les taux calculés sont 0,9772 et 0,9769 respectivement.

- **Influence de la température de rebouilleur et l'étage de l'alimentation**

Le but du calcul suivant est de voir l'influence de la température du rebouilleur et l'étage d'alimentation sur le taux de récupération de l'isobutane dans la colonne de purification.

Les résultats de cette optimisation sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau IV.16 : Influence de l'alimentation et la température du rebouilleur.

<i>Pression kg/cm²</i>	<i>Alimentation</i>	<i>Température °C</i>	<i>Taux d'IBR</i>	<i>Numéro d'étage</i>
13,18	6 ^{ème}	83	0,9786	2
	7 ^{ème}		0,9727	3
	8 ^{ème}		0,9808	3
	9 ^{ème}		0,9814	4

Dans cette optimisation nous avons obtenu des taux d'IBR élevés mais nous ne pouvons pas adopter ces propositions comme solutions parce que les numéros d'étages (2, 3 et 4) nous



paraissent illogiques parce que le point d'ébullition de l'isobutane est supérieur à celui de l'éthylène comme nous l'avons signalé dans les interprétations précédentes.

Conclusion

Dans le chapitre IV, nous avons exposé les résultats du contrôle de qualité du PEHD et le calcul de simulation de la colonne de purification.

Les analyses physiques, thermiques et mécaniques sont conformes aux normes exigées.

La simulation par Aspen Hysys nous a permis d'optimiser le numéro de plateau d'alimentation et la température et la pression du rebouilleur.

Les deux solutions proposées pour augmenter le taux de récupération de l'isobutane sont :

- La première solution : numéro d'étage 5^{ème}, température et pression du rebouilleur (106°C et 1,03323 kg/cm²).
- La deuxième solution : numéro d'étage 19^{ème}, température et pression du rebouilleur (106°C et 1,03323 kg/cm²).

Conclusion générale





Conclusion générale

Au terme de ce mémoire, nous pouvons dire que les objectifs du travail sont atteints et nous récapitulons les points suivants :

- Le procédé de fabrication du PEHD commençant par le traitement des matières premières jusqu'à la mise en forme du polymère et passant par la réaction de polymérisation nécessite des conditions de températures, de pressions et concentrations bien définies.

- Les analyses chimiques, physiques, thermiques et mécaniques montrent que ce polymère est doté d'une bonne qualité en respectant les normes exigées.

- Le procédé de récupération de l'isobutane est une étape primordiale dans la fabrication du PEHD et comprend des opérations unitaires indispensables pour l'obtention de l'IBR.

- La colonne de purification est un équipement essentiel pour avoir de l'isobutane pur.

- La pureté de l'isobutane récupéré est intimement liée à la température et pression dans le rebouilleur de la colonne.

- L'étude de simulation de la colonne de purification par Aspen Hysys nous a permis d'optimiser les paramètres influençant sur l'amélioration du taux de récupération de l'isobutane :

- La première solution qui a donné un taux de récupération égale à 99,47% avec un numéro d'étage d'alimentation (5^{ème}), température et pression du rebouilleur (106°C et 1,03323 kg/cm²).
- La deuxième solution qui a donné un taux de récupération égale à 97,72% avec un numéro d'étage d'alimentation (19^{ème}), température et pression du rebouilleur (106°C et 1,03323 kg/cm²).

A la fin, nous demeurons tout espoir pour des études ultérieures qui peuvent compléter ce travail en concrétisant les résultats de la simulation.

Références





Références

- [1] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-ethylene-8263/>.
- [2] <https://lelementarium.fr/product/polyethylene/#:~:text=Il%20existe%20de%20nombreux%20types,%2C97%20g%2Fcm3.>
- [3] https://www.inrs.fr/publications/bdd/plastiques/polymere.html?refINRS=PLASTIQUES_polymere_13§ion=caracteristiques.
- [4] https://www.mt.com/be/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/L2_Polymerization.html.
- [5] <https://educalingo.com/fr/dicfr/polymerisation#:~:text=La%20polym%C3%A9risation%20d%C3%A9signe%20la%20r%C3%A9action,synth%C3%A8se%20conduit%20%C3%A0%20des%20polym%C3%A8res.>
- [6] <http://www.chimiegenerale.com/polymerisation.php.>
- [7] <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-vulgarisation-polymeres-synthetiques-709/page/5/>.
- [8] <https://lelementarium.fr/product/polyethylene/>.
- [9] Document production CP2/K (PROCEDE DE FABRICATION DU PEHD).
- [10] https://fr.wikipedia.org/wiki/Poly%C3%A9thyl%C3%A8ne_haute_densit%C3%A9.
- [11] <https://boowiki.info/art/matieres-plastiques/polyethylene-haute-densite.html.>
- [12] <https://www.chauffage-industriel.fr/utilisations-et-avantages-du-polyethylene-pehd/>.
- [13] <https://gaz-tarif-reglemente.fr/gaz/comprendre-gaz-naturel/types-gaz/isobutane.html.>
- [14] <https://stringfixer.com/fr/Isobutane.>
- [15] <https://gaz-tarif-reglemente.fr/gaz/comprendre-gaz-naturel/types-gaz/isobutane.html#:~:text=Ce%20sont%20deux%20types%20de,%C2%B0C%20pour%20l'i sobutane.>
- [16] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Isobutane.>
- [17] <https://particuliers.engie.fr/pourquoi-choisir-engie/conseils-transition-energetique/conseils-gaz-vert-biogaz/isobutane.html.>
- [18] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Isobutane-page-2.html.>



[19] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-traitement-des-gaz-42485210/separation-et-liquefaction-des-gaz-j3600/>.

[20] Document fourni par l'unité de CP2/K.

[21] Document fourni par le laboratoire d'analyses de CP2/K.

[22] <https://studylib.net/doc/25486514/1-initiation-hysys-v10>.

[23] Baptiste Bouillot, Introduction aux méthodes thermodynamiques du génie des procédés, École des MINES d'ingénieur à Saint-Étienne, France (2021).

