

~~11/02/15~~
M1540.821

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'Etude

2^{ème} Année Master

INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LES PROPRIETES DU PEHD ET RECUPERATION DE L'ETHYLENE NON REAGI AU COMPLEXE CP2K SKIKDA

Filière : Génie des Procédés

Option : Matériaux et Génie des Procédés : Génie Chimique

Présenté par :

BOUNEB Loubna

Sous la Direction de :

Dr. ROUAIGUIA Samia

Juin 2015

Table des Matières

Liste des abréviations 1	
Liste des abréviations 2	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des annexes	
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Présentation du Complexe CP2K et généralités sur les polyéthylènes	
1.1. Présentation du complexe pétrochimique CP2K.....	2
1.1.1. Implantation de l'usine.....	2
1.1.2. Description de l'usine.....	2
1.1.3. Grades du PEHD produits au niveau de CP2K.....	3
1.1.4. Production du CP2K.....	4
1.2. Généralités sur les polyéthylènes.....	5
1.2.1. Les polymères.....	5
1.2.2. Les Polyéthylènes	6
1.2.2.1. Modes de synthèse des polyéthylènes.....	6
Chapitre2 : Description du procédé de fabrication du PEHD	
2.1. Introduction.....	11
2.2. Description du Procédé Phillips.....	11
2.3. Préparation et traitement des matières premières.....	13
2.3.1. Ethylène.....	13
2.3.2. Hexène	13
2.3.3. Isobutane.....	15
2.3.4. Hydrogène	17
2.3.5. Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation.....	18
2.4. Description du procédé	19

2.4.1. Le réacteur et son alimentation.....	19
2.4.2. Mécanisme réactionnel.....	21
2.4.3. Pattes de décantation de la poudre.....	22
2.4.4. Chemin du gaz de recyclage (Annexe B).....	23
2.4.5. Chemin de la poudre (Transport pneumatique et de finition).....	24
Chapitre 3 : l'influence des paramètres opératoires sur le PEHD	
3.1. Certificat d'analyse.....	27
3.2. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés du PEHD.....	27
3.2.1. L'indice de fluidité (Melt index)	27
3.2.1.1. Appareillage.....	28
3.2.1.2. Mode opératoire	28
3.2.1.3. Les paramètres influençant le MI	28
3.2.2. La densité du PEHD	34
3.2.2.1. Mode opératoire	34
3.2.2.2. Les paramètres influençant la densité du PEHD	35
3.2.3. La teneur en cendres.....	37
3.2.3.1. Mode opératoire.....	37
3.2.3.2. Les paramètres influençant la teneur en cendres.....	38
3.3. L'encrassement du réacteur (le fouling).....	38
3.3.1. Types d'encrassement	39
3.3.1.1. Encrassement copolymère	39
3.3.1.2. Encrassement homopolymère.....	39
3.3.1.3. Encrassement par les solides.....	39
3.3.2. Les signes d'encrassement.....	39
Chapitre 4 : Simulation des procédés de séparation de L'off gaz	
4.1. Présentation du logiciel HYSYS.....	41
4.2. Le choix du modèle thermodynamique	41
4.3. Validation du modèle.....	42
4.4. Récupération par distillation cryogénique.....	44

Table des Matières

4.1.1. Simulation de la colonne.....	44
4.5. Récupération par membrane.....	50
Conclusion générale.....	53
Bibliographie.....	55
Annexe A	
Annexe B	
Annexe C	
Annexe D	

Liste des abréviations 1

Nomenclature des équipements

Nom de l'équipement

L'équipement

Les colonnes et les ballons de séparation

950-111	Colonne de dégazage d'héxène
950-112	Réservoir d'alimentation d'héxène
950-114	Traiteur d'élimination de l'eau de l'héxène
950-121	Colonne de dégazage de l'isobutane frais
950-122	Réservoir d'alimentation de l'isobutane frais
950-124	Sécheur d'isobutane frais
950-125	Sécheur d'isobutane de recyclage
950-132	Sécheur d'hydrogène
950-151	Pot d'addition d'antistatique
950-155	Réacteur
950-159	Réservoir tampon de réfrigérant au réacteur
950-160	Pattes de décantation de réacteur
950-161	Chambre de flash
950-162	Chambre de flash alternatif
950-173	Colonne de purification de l'isobutane
950-174	Accumulateur de colonne de recyclage
950-176	Réservoir de stockage de l'isobutane de recyclage
950-461	Réservoir de stockage de l'héxène
950-462	Réservoir de stockage de l'isobutane

Les pompes et les compresseurs

670-111	Pompe d'héxène au sécheur
670-121	Pompe d'isobutane frais au sécheur

670-151	Pompe de réacteur
670-155	Pompe réfrigération du réacteur
670-172	Pompe d'isobutane de recyclage au sécheur
670-461	Pompe d'alimentation d'isobutane au dégazeur
670-463	Pompe d'alimentation d'héxène au dégazeur

Les échangeurs de chaleur

410-111	Condenseur colonne dégazage d'héxène
410-112	Rebouilleur colonne dégazage d'héxène
410-113	Refroidisseur d'héxène au sécheur
410-121	Condenseur colonne de dégazage de l'isobutane frais
410-122	Rebouilleur colonne de dégazage de l'isobutane frais
410-171	Refroidisseur inter-étage du compresseur de gaz de recyclage
410-172	Rebouilleur colonne de recyclage
410-173	Condenseur colonne de recyclage
410-176	Refroidisseur de l'extraction latérale de la colonne de recyclage
410-177	Refroidisseur de l'isobutane de recyclage au sécheur

Les filtres

350-121	Filtre d'isobutane frais
350-122	Filtre d'isobutane au réacteur
350-131	Filtre d'hydrogène traité
350-161	Cyclone de fines de chambre de flash
350-162	Filtre à manche de chambre de flash
350-171	Filtre de garde de gaz recyclage

Liste des abréviations 2

<i>symbole</i>	<i>Signification</i>
CP1K	<i>Complexe Pétrochimique 1 Skikda</i>
CP2K	<i>Complexe Pétrochimique 2 Skikda</i>
GL1K	<i>Complexe de liquéfaction de gaz naturel 1 Skikda</i>
GR	<i>Gramme</i>
MAO	<i>Methylalumoxane</i>
MI	<i>Melt index (l'indice de fluidité)</i>
PE	<i>Polyéthylène</i>
PEHD	<i>Polyéthylène Haut Densité</i>
PEBD	<i>Polyéthylène Base Densité</i>
PF	<i>Catalyseur de chrome</i>
PMMA	<i>Le polyméthacrylate de méthyle</i>
PR	<i>Peng-Robinson</i>
SRK	<i>Soave-Redlich-Kwong</i>
SSC	<i>Single-site catalysts</i>
XPF	<i>Catalyseur de métal alkyl offert par CATALYST RESOURCES</i>

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations..	4
Tableau 1.2 Production du CP2K 2009-2014.....	4
Tableau 2.1 Composition de l'éthylène après traitement.....	13
Tableau 2.2 Composition de l'hexène après traitement.....	14
Tableau 2.3 Composition de l'isobutane après traitement.....	15
Tableau 2.4 Composition de l'hydrogène après traitement.....	17
Tableau 3.1 Variation de MI en fonction de la concentration de l'éthylène.....	29
Tableau 3.2 Variation de MI en fonction de la température.....	30
Tableau 3.3 Variation de MI en fonction de la productivité de catalyseur.....	31
Tableau 3.4 Variation de MI en fonction de l'hydrogène.....	32
Tableau 3.5 Variation de MI en fonction du taux de solides.....	34
Tableau 3.6 Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène.....	36
Tableau 3.7 La variation de la teneur en cendres en fonction de la productivité du catalyseur.....	38
Tableau 4.1 Domaine d'application de modèles PR et SRK.....	41
Tableau 4.2 Compositions et Conditions du gaz de recyclage et gaz de purge.....	42
Tableau 4.3 Conditions de la colonne de purification (950-173).....	42
Tableau 4.4 La composition de l'éthylène récupéré.....	48
Tableau 4.5 Composition des incondensables de la colonne de purification d'éthylène.....	49
Tableau 4.6 Pourcentage de récupération des constituants dans l'éthylène purifié.....	49

Liste des figures

Figure 1.1	Position géographique du CP2K.....	2
Figure 1.2	Les différents procédés de synthèse des polyéthylènes.....	6
Figure 1.3	Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal.....	7
Figure 1.4	Mécanisme de polymérisation par catalyse d'oxyde de chrome.....	8
Figure 1.5	Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta.....	8
Figure 1.6	Mécanisme de polymérisation par catalyse Ziegler-Natta.....	9
Figure 1.7	Structure d'un catalyseur de type métallocène.....	10
Figure 1.8	Mécanisme de polymérisation par voie métallocène.....	10
Figure 2.1	Schéma du procédé Phillips pour la production de PEHD.....	12
Figure 2.2	Traitement de l'Hexène.....	14
Figure 2.3	Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane.....	16
Figure 2.4	Schéma représentant le système de traitement de l'isobutane recyclé.....	16
Figure 2.5	Traitement de l'hydrogène.....	18
Figure 2.6	Activateur du catalyseur.....	19
Figure 2.7	Réacteur du procédé.....	20
Figure 2.8	Schéma montrant le réacteur du procédé.....	20
Figure 2.9	Schéma montrant les pattes de décantation.....	22
Figure 2.10	Système de purification de gaz de recyclage.....	23
Figure 2.11	Système de récupération du polymère.....	25
Figure 2.12	Silos de stockage de la poudre.....	25
Figure 2.13	Silos de stockage des granulés.....	25
Figure 2.14	Silos de stockage de la poudre en vrac.....	25
Figure 2.15	Principaux compartiments de l'extrudeuse.....	26
Figure 2.16	Stockage du produit fini.....	26
Figure 3.1	Photo de plastomère utilisé dans l'analyse de l'indice de fluidité.....	28
Figure 3.2	Variation du MI en fonction de la concentration de l'éthylène.....	29
Figure 3.3	Variation du MI en fonction de la température.....	30
Figure 3.4	Variation du MI en fonction de la productivité de catalyseur.....	32
Figure 3.5	Variation du MI en fonction du débit d'hydrogène.....	33
Figure 3.6	Variation du MI en fonction du taux de solides.....	34
Figure 3.7	Séries des photos du dispositif utilisé dans l'analyse de densité.....	35

Figure 3.8	Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène.....	36
Figure 3.9	Série de photos du dispositif utilisé dans l'analyse de la teneur en cendres...37	
Figure 3.10	la variation de la teneur en cendres en fonction de la productivité du catalyseur.....	38
Figure 3.11	Les signes d'encrassement.....	40
Figure 4.1	Schéma du système de purification.....	43
Figure 4.2	Simulation d'une colonne de purification d'éthylène.....	45
Figure 4.3	Profil des pertes de charge (bar), le long de la colonne.....	46
Figure 4.4	Profil de température (°C), en fonction du numéro de plateau.....	46
Figure 4.5	Profil de la fraction molaire des légers, H ₂ , N ₂ , C ₁ , le long de la colonne.....	47
Figure 4.6	Profil de la fraction molaire de l'éthylène dans les deux phases liquides et les vapeurs le long de la colonne.....	47
Figure 4.7	Principe de séparation par membrane.....	50
Figure 4.8	Membrane utilisée pour la séparation.....	51
Figure 4.9	Schéma du système membranaire proposé.....	52

Liste des annexes

Annexe A : Fiche technique du PEHD

Annexe B : Photo de l'unité

Annexe C : Manufacturing recipe 5502

Annexe D : de la simulation de la colonne cryogénique.

Introduction
générale

Introduction générale

S'emparant de notre vie quotidienne, les polymères organiques de synthèse prennent place au détriment des métaux et leurs alliages, ceci est dû au progrès de la chimie organique et la découverte de nouvelles voies de synthèse.

Le véritable essor de la chimie des matières plastiques remonte aux années 1920, c'était la naissance de la bakélite. PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, découvrit pendant les années cinquante un procédé pour la synthèse d'une grande variété de polyéthylène, le procédé ZIEGLER-NATTA, développé par la suite, permettant de synthétiser une plus grande variété de polymères, et qui diffère de l'autre procédé par le type du catalyseur.

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

Durant mon stage, qui a duré plus de deux mois au complexe pétrochimique CP2K de Skikda, nous avons eu la chance de traiter l'un des plus insistants problèmes de l'unité, en l'occurrence, le problème de l'off-gas. Notre travail, porte sur l'étude de diverses méthodes de séparation permettant la récupération de l'éthylène de l'off-gas.

Ce travail sera divisé en quatre chapitres, dont :

- Le premier chapitre donnera un aperçu sur le complexe pétrochimique CP2K, c'est-à-dire présenter l'ensemble des unités qui constituent le complexe pétrochimique CP2K ainsi que des notions sur les polyéthylènes en général et sur le polyéthylène haute densité (PEHD) en particulier.
- Dans le deuxième chapitre, il sera question de décrire le procédé de fabrication du PEHD
- Le troisième chapitre quant à lui, sera consacré à l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur le PEHD.
- Dans le chapitre quatre, où nous avons proposé les méthodes de séparation utilisées dans des unités pétrochimiques similaires, la séparation membranaire et la distillation cryogénique, nous avons effectué la simulation par l'Aspentech HYSYS®, des sections cryogéniques existantes déjà, ainsi qu'une interprétation des résultats, des profils de température, de pression et des débits des liquides et des vapeurs, au sein de la colonne de distillation simulée, requiert une grande importance.
- Enfin, on clôturera l'ensemble du travail par une conclusion générale qui présente une synthèse entre les deux procédés de séparation membranaire et cryogénique.

Chapitre 1

1.1. Présentation du complexe pétrochimique CP2K

1.1.1. Implantation de l'usine

Le complexe pétrochimique CP2K est implanté à l'intérieur de la zone industrielle de Skikda, d'une superficie de 166800 m² dont 10% bâtis. Il se trouve sur la côte à 06 km à l'Est du chef-lieu de la wilaya de Skikda et à une hauteur moyenne d'environ 06 m au-dessus de la mer. La position géographique est limitée comme suit :

- Au Nord : La mer Méditerranée
- Au sud : La route principale de la zone industrielle.
- A l'Est : La force d'intervention et de réserve.

A l'Ouest : CP1K (complexe matière plastique).

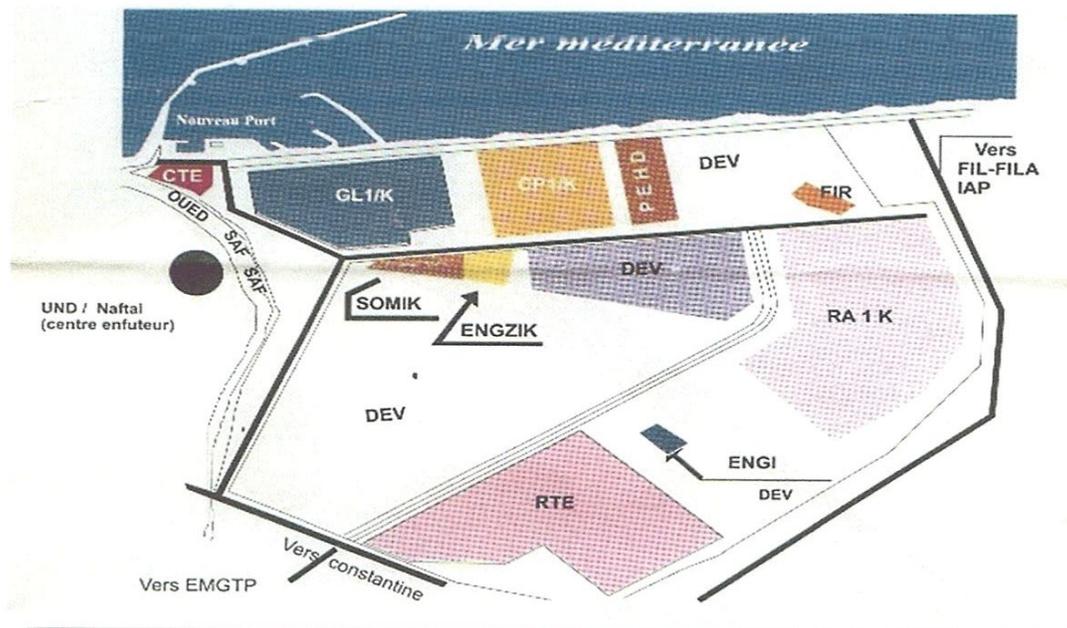


Figure 1.1: Position géographique du CP2K.

1.1.2. Description de l'usine

Le CP2K a pour but de produire du polyéthylène haute densité (PEHD) d'une capacité de 130 000 tonnes/an (design). Les matières premières utilisées sont :

- Ethylène : c'est le réactif principal, il provient du CP1K (actuellement il est importé).
- Isobutane : il fait partie du milieu réactionnel, il est considéré comme transporteur, provient de GL1K située également à proximité.

- Hexène : son rôle est de régler la densité du polymère et l'indice de fluidité (MI : Melt Index). Il contribue aussi dans la flexibilité, résistance et cristallisation du polymère.
- Hydrogène : c'est un modérateur de la chaîne ou bien régulateur de la longueur de la chaîne.
- Catalyseur : il est à base de chrome (Cr). Son nom commercial est MAGNAPORE 963, il provient des USA.

Le complexe est composé de trois zones principales qui sont :

- **Zone d'off site** : Elle comporte les utilités (chaudières, air, azote, eau dessalée, eau anti-incendie, eau potable et détente de gaz) ; l'activation du catalyseur se fait aussi dans cette zone.
- **Zone humide** : Elle s'appelle aussi zone de réaction, les matières premières avant d'entrer dans le réacteur, elles passent par les traiteurs afin d'éliminer les impuretés.
- Zone sèche** : Elle contient les éléments suivants : extrudeuse, soufflantes, silos de stockage des produits finis (poudre et granulé) et ensachage.

1.1.3. Grades du PEHD produits au niveau de CP2K

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

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

Grade	Indice de fluidité (poudre/granulé)	La densité (g/cm ³)	L'utilisation
TR 402	0,11-0,19/0,08-0,14	0,9430-0,9460	Pipe : (Tube Eau).
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	minimum 0,9580	Soufflage: des bouteilles de petite grande taille

1.1.4. Production du CP2K

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

Tableau 1.2 : Production du CP2K 2009-2014

L'année	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Quantité (tonnes)	30011	29640	10577,44	15705	11414	1614

Loin d'atteindre la capacité de production maximale de l'unité PEHD, faute de quantité suffisante d'éthylène, les deux premières années ont été caractérisées par un bon fonctionnement de l'unité. En 2011, la production a connu une dégringolade qui s'est poursuivie jusqu'en 2014, année où les arrêts se sont multipliés, pour enregistrer une production de 1614 tonnes contre 30000 tonnes en 2009 et 2010.

1.2. Généralités sur les polyéthylènes

1.2.1. Les polymères

Les matériaux polymères sont constitués de macromolécules, c'est-à-dire de très longues chaînes constituées de plusieurs milliers d'unités de base (monomères) reliées bout à bout (avec ou sans ramifications). Par exemple, un polyéthylène de synthèse typique comporte des macromolécules contenant approximativement entre 900 et 215 000 monomères d'éthylène. L'architecture générale des chaînes confère à ces matériaux, des propriétés mécaniques et chimiques bien spécifiques.

On distingue les polymères trouvés à l'état naturel comme la cellulose, des polymères synthétiques entièrement fabriqués par l'homme à partir de monomères réactifs (le nylon, le PMMA, le polyéthylène, le téflon...) et enfin les polymères artificiels ou régénérés, obtenus par modification chimique d'un polymère naturel.

Du point de vue de leur mise en œuvre et de leur comportement mécanique, les polymères peuvent être classés en trois catégories principales: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

- Les thermoplastiques (comme le polyéthylène par exemple) ont une architecture linéaire ou ramifiée dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons secondaires d'origine électrostatiques de Van der Waals ou par des liaisons dipolaires comme les liaisons hydrogènes, entre autres. Cependant toutes ces liaisons secondaires sont facilement rompues lorsque l'agitation thermique augmente. Ainsi, leur module d'élasticité et leur viscosité en écoulement diminuent sous l'effet de la température. Le caractère particulier des thermoplastiques est d'avoir la possibilité de subir une histoire thermomécanique et d'être ramené par des moyens physiques à leur état initial par traitement thermique (en les chauffant jusqu'à leur point de fusion puis en les refroidissant lentement). Il est alors possible de changer leur forme plusieurs fois et donc de les recycler (mais pas indéfiniment).
- Les thermodurcissables sont amorphes et composés d'un réseau tridimensionnel de macromolécules solidaires non seulement par des liaisons secondaires, mais également par des liaisons covalentes induites entre autres par des pontages de brins de chaînes. Ces nœuds de réticulation interdisent la séparation des macromolécules. Comme le taux de réticulation est élevé, la mobilité des chaînes

est fortement réduite, et en conséquence, ces matériaux ont une grande rigidité. Ces polymères ne peuvent pas être recyclés, car ils ne peuvent revenir à leur état initial même par traitement thermique: leur transformation est irréversible. A chaud, ils se dégradent par rupture des chaînes moléculaires puisqu'ils ne sont pas susceptibles de fondre.

→ Les élastomères (comme par exemple, les caoutchoucs des pneumatiques ou les joints d'appareils sous pression) sont également amorphes, présentent une architecture tridimensionnelle faiblement réticulée et se caractérisent principalement par leur grande déformabilité, avec des allongements réversibles qui peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de pourcent de leur longueur initiale (comportement caoutchoutique). Cette grande capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la grande longueur des segments moléculaires entre deux nœuds de réticulation.

1.2.2. Les Polyéthylènes (Annexe A)

1.2.2.1. Modes de synthèse des polyéthylènes

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

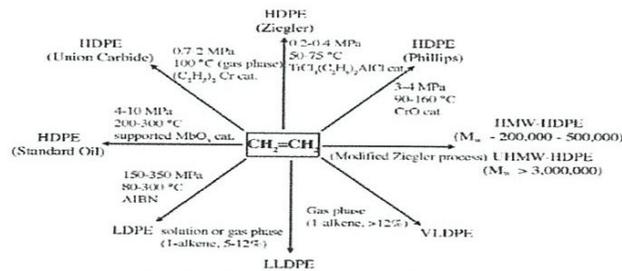


Figure 1.2: Les différents procédés de synthèse des polyéthylènes.

➤ *Polymérisation catalysée par un oxyde métallique*

Ce type de polymérisation a lieu dans des conditions de température et de pression moyennes. Il y a deux procédés qui utilisent les oxydes métalliques comme catalyseur, le procédé Phillips avec comme catalyseur l'oxyde de chrome et le procédé Standard Oil, connu aussi sous le nom d'Indiana avec l'oxyde de molybdène. La méthode la plus couramment employée vient du procédé Phillips. Les oxydes de chrome (Figure 1.3) sont les catalyseurs les plus largement utilisés pour la production de polyéthylène haute densité, avec un peu plus de la moitié de la production mondiale. Ils sont supportés par un support de silice poreuse, ou d'aluminosilicate à faible teneur en alumine [1].

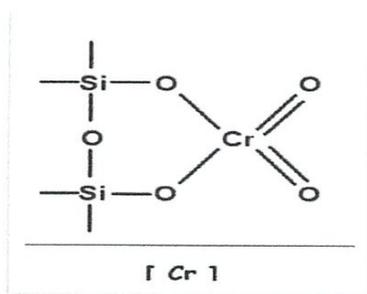


Figure 1.3: Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal.

Un mécanisme probable est proposé en Figure 1.4. La première étape de la synthèse consiste en l'imprégnation d'un support de silice hautement poreuse ou d'aluminosilicate avec une solution aqueuse d'acide chromique ou de trioxyde de chrome. Après séchage le catalyseur est activé par chauffage à 500-700°C dans un environnement oxydant, conduisant à des espèces chromate en surface, précurseurs des sites actifs. En milieu éthylène à haute température (dans le réacteur), se produit une réduction de l'état de valence (pouvant aller du Cr^{II} au Cr^V selon les mécanismes). La polymérisation prend alors place à partir du site actif comprenant une liaison Cr-C qui complexe une molécule d'éthylène. Cette molécule s'insère alors entre les atomes de chrome et de carbone; l'opération se répète pour former la chaîne polymérique [1].

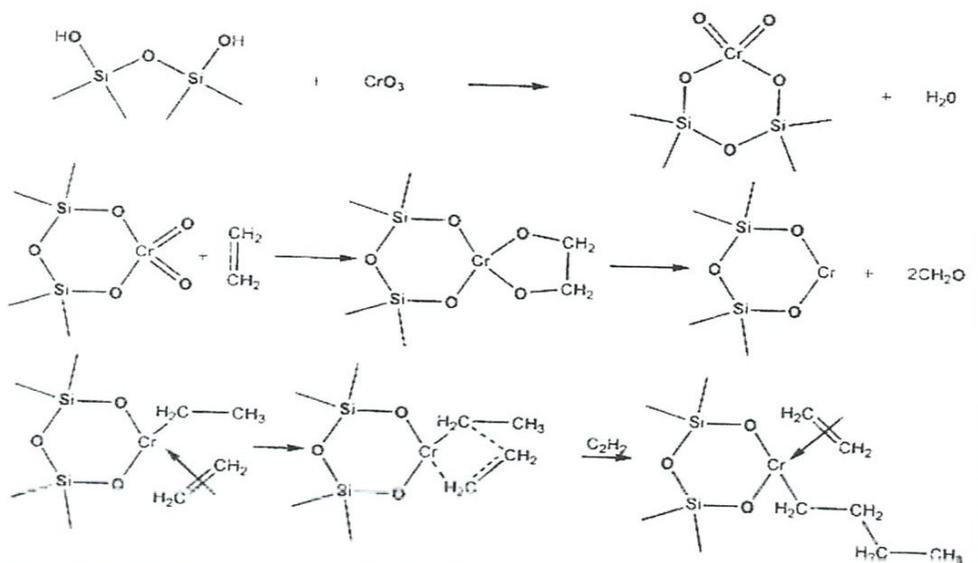


Figure 1.4 : Mécanisme de polymérisation par catalyse d'oxyde de chrome.

➤ *Polymérisation de type Ziegler-Natta*

Cette voie de synthèse a lieu dans des conditions de températures et de pression relativement faibles, légèrement inférieures aux conditions précédentes. La variété de catalyseurs est immense. De manière générale, ils consistent en un complexe entre un organométallique (du groupe I-III), avec un sel de métal de transition (groupe IV-VIII). L'exemple le plus typique pour la synthèse de PEHD, présenté en Figure 1.5, est le cas du chlorure de triéthyl aluminium (AlEt_3) avec le tétrachlorure de titane (TiCl_4) [1].

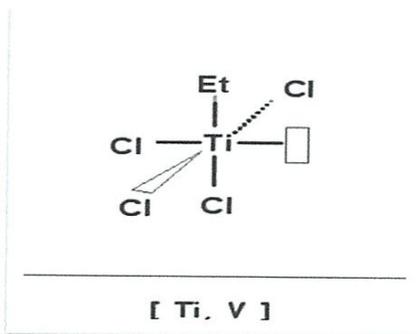


Figure 1.5: Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta.

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

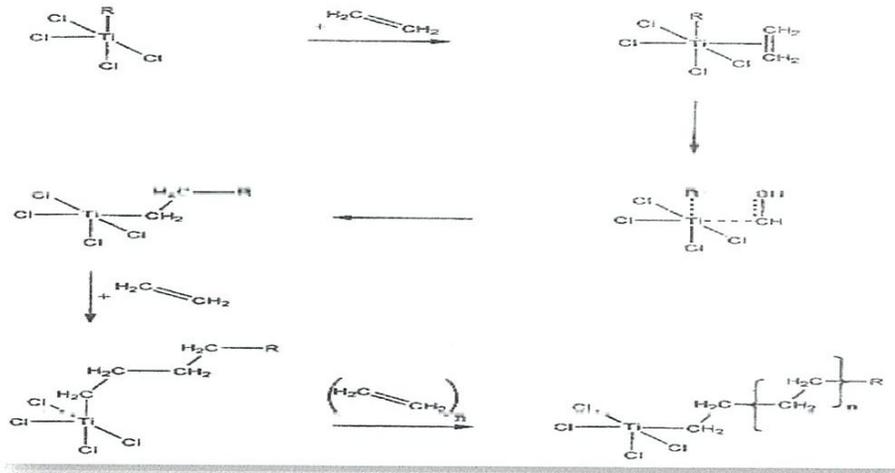


Figure 1.6: Mécanisme de polymérisation par catalyse Ziegler-Natta.

➤ Polymérisation de type métallocène

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

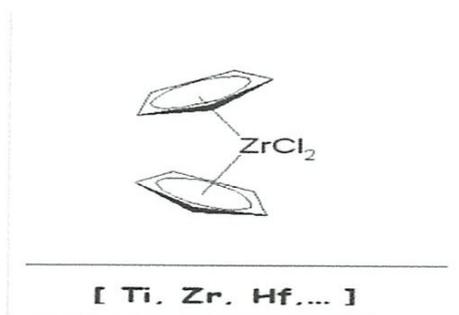


Figure 1.7: Structure d'un catalyseur de type métallocène.

Dans le cas d'une synthèse utilisant un co-catalyseur MAO, la figure 1.8 illustre lors de la première étape l'action de conversion du catalyseur après complexation en espèce active possédant une position de coordination libre pour le monomère. Celui-ci vient alors complexer le zirconocène, puis s'insérer entre la liaison Zr-C libérant de nouveau une position de coordination libre pour répéter l'opération, formant ainsi dans un temps très court la chaîne polymère [3-5].

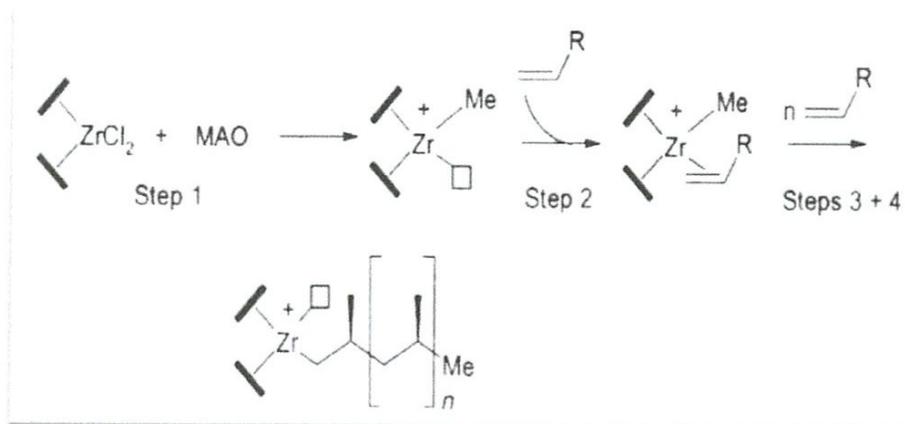


Figure 1.8: Mécanisme de polymérisation par voie métallocène.

Chapitre 2

2.1. Introduction

L'usine de POLYMED de Skikda comporte deux procédés de production dans une même installation:

- ✓ Procédé Phillips
- ✓ Procédé Ziegler

Mais depuis son premier démarrage, elle n'utilise que le procédé Phillips, car le catalyseur utilisé dans le procédé Ziegler (un catalyseur à base de tétrachlorure de titane) est chère comparé à celui utilisé dans le procédé Phillips.

2.2. Description du Procédé Phillips

Le procédé Phillips, connu sous le nom de PF process ou procédé de particules, qui a été conçu pour l'usine de POLYMED, exige une grande pureté des matières premières et ne tolère que des quantités infimes de poisons pouvant empêcher le bon déroulement du réacteur ou altérer la qualité du produit obtenu.

Les charges utilisées:

- l'éthylène en phase gazeuse, qui est la charge principale ;
- l'isobutane en phase liquide, c'est le milieu réactionnel;
- l'hexène en phase liquide et Hydrogène en phase gazeuse avec de faibles quantités.

Le catalyseur : l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) supporté sur silice.

Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation : les deux conditions essentielles dans le réacteur sont:

- La température : varie de 93 à 110°C, selon le grade à produire.
- La pression : de 42 à 44 bars, selon la fermeture ou l'ouverture des vannes de décharge.

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

La figure suivante présente les schémas technologique du procédé de production de PEHD:

- 1- Section de traitement de l'éthylène
- 2- Réacteur de traitement de l'hydrogène
- 3- Section de traitement de l'hexène

- 4- Section de traitement de l'isobutane frais
- 5- Section de l'activation et l'injection du catalyseur
- 6- Section de réaction (réacteur tubulaire)
- 7- Chambre de flash (séparation poudre-isobutane)
- 8- Colonne de purge
- 9- Section de purification de l'isobutane recyclé
- 10- Section de déshexanisation et récupération de l'isobutane recyclé
- 11- Stockage de l'isobutane recyclé
- 12- Chambre de flash alternative

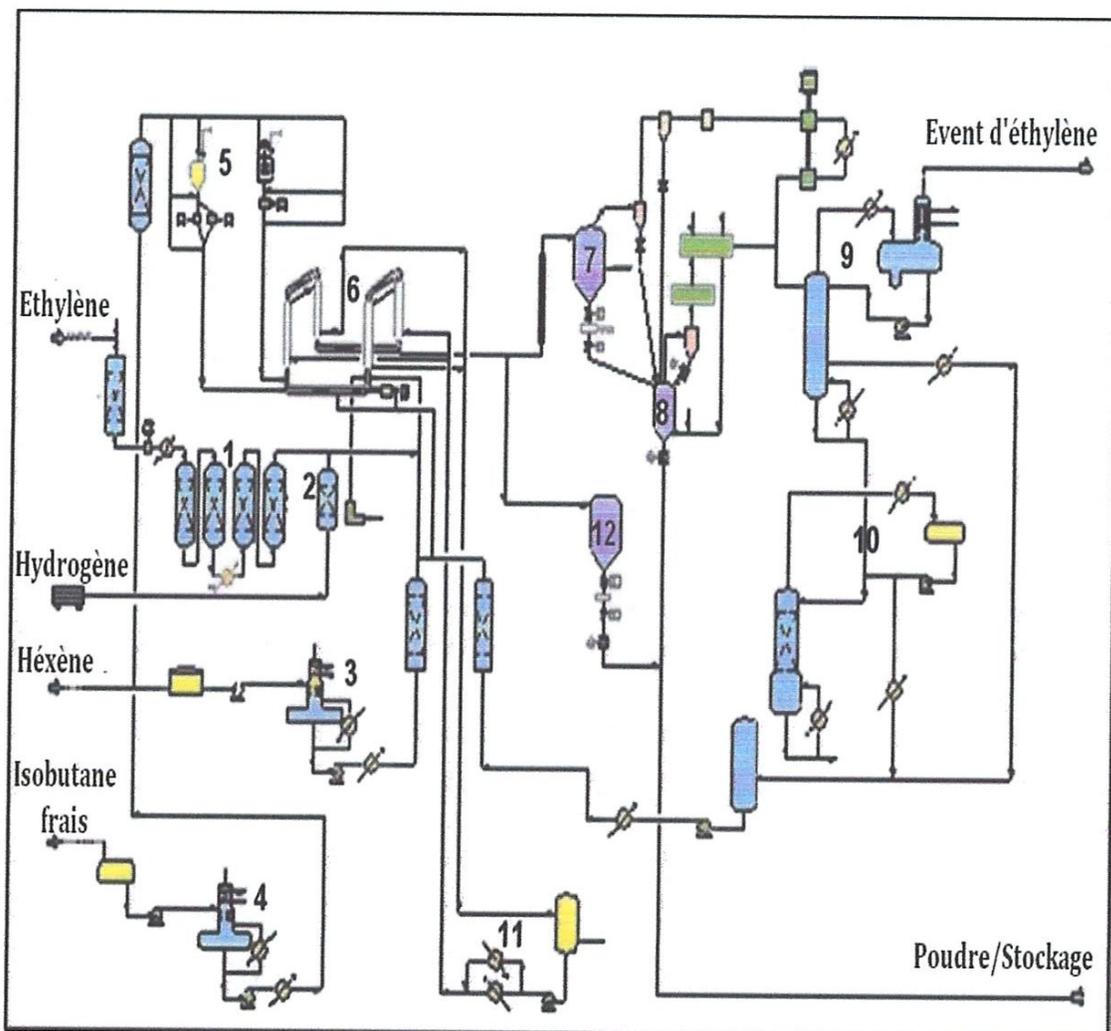


Figure 2.1 : Schéma du procédé Phillips pour la production de PEHD.

2.3. Préparation et traitement des matières premières

2.3.1. Ethylène

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

Il devait être traité pour éliminer certains composés, avant d'être utilisé dans le processus de production. Les impuretés présentes dans l'éthylène sont faciles à éliminer [5].

Tableau 2.1 : Composition de l'éthylène après traitement

Le constituant	% après traitement
Ethylène C ₂ H ₄	99,9 %mol. min.
Acétylène C ₂ H ₂	2,0 ppm en poids, max.
Oxygène O ₂	<0,5 ppm en poids, max.
CO	<1,0 ppm en poids, max.
CO ₂	<0,5 ppm en poids, max.
H ₂ O	<1,0 ppm en poids, max.
H ₂	<1,0 ppm en poids, max.
Méthanol CH ₃ OH	<1,0 ppm en poids, max.

2.3.2. Hexène

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

Tableau 2.2: Composition de l'hexène après traitement

Le constituant	%après traitement
Hexène C ₆ H ₁₂	96,0 % en poids, min.
n-Hexane C ₆ H ₁₄	1,5% en poids, max.
Vinylidènes	1,75% en poids, max.
H ₂ O	<1,0 ppm en poids, max.
O ₂	<1,0 ppm en poids, max.
N ₂	<1,0 ppm en poids, max.
Soufre total	<1,0 ppm en poids, max.

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

L'hexène est soumis à un processus d'élimination de l'eau et du gaz absorbés dans le courant. Pour cela, il est traité dans la colonne de dégazage 950-111. Celle-ci est composée de deux lits de 0,50 m³ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable, pour l'élimination de l'eau et d'autres composés légers présents dans le courant d'hexène.

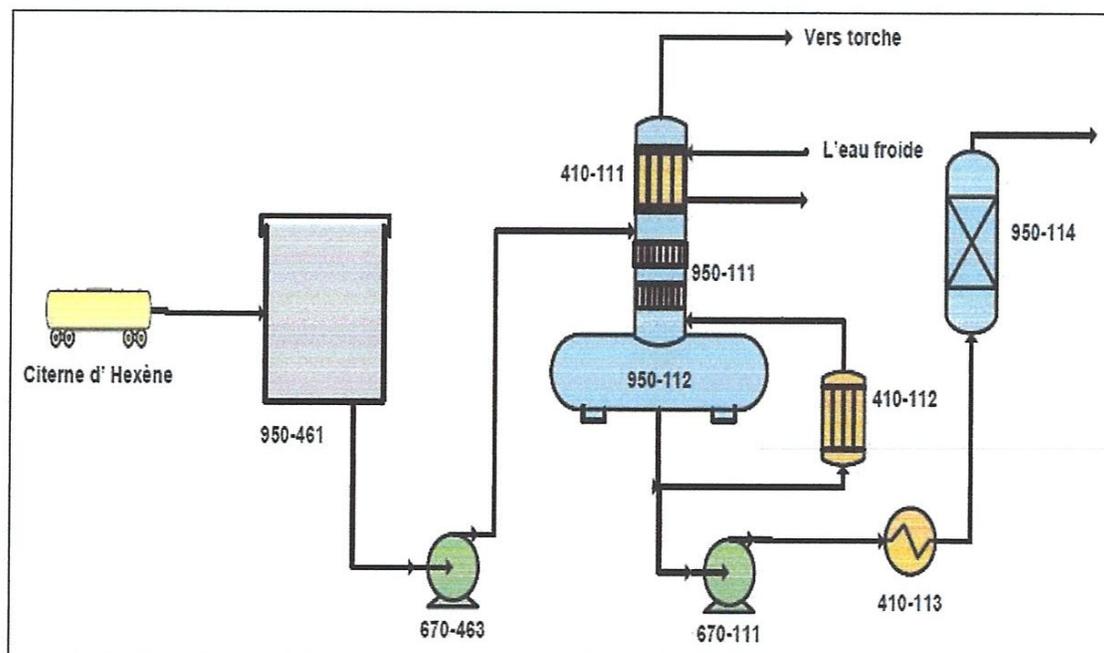


Figure 2.2: Traitement de l'Hexène

La colonne dispose en tête d'un plateau de cheminée (Figure 2.2), avec extraction latérale pour recueillir, dans le pot l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête. L'alimentation de la colonne entre au-dessus du plateau de cheminée et tombe avec le reflux provenant du condenseur de tête, au distributeur de liquide. L'hexène dégazé tombe dans le réservoir situé au fond de la colonne. A la sortie de la colonne, l'hexène est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau **950-114**, qui fonctionne par l'adsorption de celle-ci dans les tamis moléculaires [5].

2.3.3. Isobutane

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

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

L'isobutane frais est soumis à un processus d'élimination de l'eau et du gaz absorbés dans la colonne de dégazage **950-122** (Figure 2.3), à une pression de design de 10,7 kg/cm²g et une température de design de 90°C.

A la sortie de la colonne, l'isobutane est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau **950-114**, qui fonctionne par adsorption à l'aide de tamis moléculaires [5].

Tableau2.3:Composition de l'isobutane après traitement

Le constituant	% après traitement
Isobutane C ₄ H ₁₆	95 %mol. min.
n-Butane C ₄ H ₁₆	2,5 %mol. max.
Propane C ₃ H ₈	2,5 %mol. max.
Oléfines	<100 ppm en poids, max.
Acétylène	<2,0 ppm en poids, max.
O ₂	<1,0 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.
H ₂	<2,0 ppm en poids, max.

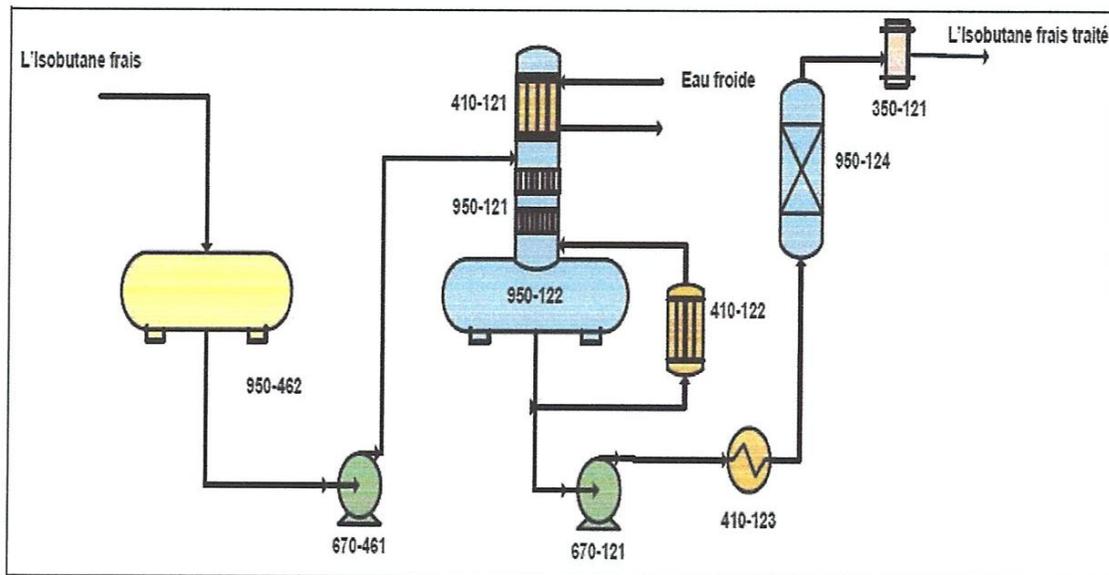


Figure 2.3: Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane

- *L'isobutane de recyclage* : est l'essentiel de l'isobutane utilisé dans l'unité car il est récupéré dans presque sa totalité. Il est pompé du réservoir de stockage 950-176 vers les sécheurs d'isobutane de recyclage 950-125 A/B. Il alimente les sécheurs à travers le refroidisseur, dans lequel la chaleur générée lors du pompage est éliminée. Après le refroidisseur, l'eau est éliminée du courant d'isobutane et reste retenue dans un lit de tamis moléculaires. L'isobutane de recyclage, sec et purifié, est utilisé comme solvant (milieu réactionnel) dans le réacteur (Figure 2.4).

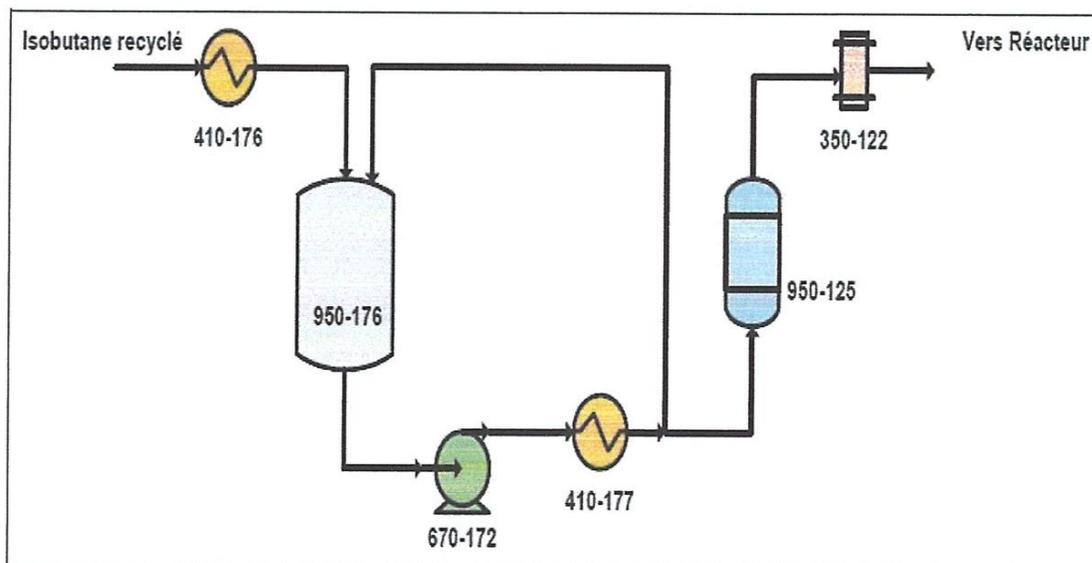


Figure 2.4 : Schéma représentant le système de traitement de l'isobutane recyclé

2.3.4. Hydrogène

L'hydrogène est ajouté au réacteur pour contrôler l'indice de fluidité du polymère. Celui-ci est en fonction de la longueur de la chaîne de la molécule; il augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire de celle-ci diminue. Une haute concentration en hydrogène augmente l'indice de fluidité du polymère. La composition de l'hydrogène après traitement est la suivante [5]:

Tableau 2.4: Composition de l'hydrogène après traitement

Le constituant	%après traitement
Hydrogène H ₂	99,9 %mol. min.
Méthane CH ₄	<20 ppm en poids, max.
CO	<1,0 ppm en poids, max.
CO ₂	<1,0 ppm en poids, max.
H ₂ O -51°C Point de rosée	<1,0 ppm en poids, max.
O ₂	<1,0 ppm en poids, max.

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

Les conditions de design de pression et de température sont de 61 kg/cm²g et 63°C respectivement en opération normale, 9,75 kg/cm²g et 315°C pendant la régénération. 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 [5].

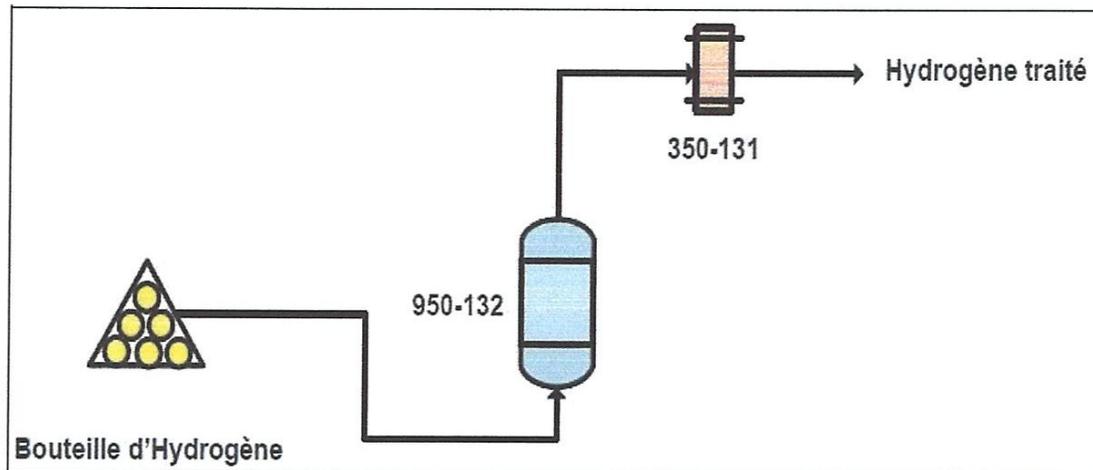


Figure 2.5 : Traitement de l'hydrogène

2.3.5. Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation

Le catalyseur de la réaction de polymérisation 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, par lots, dans un lit fluidisé avec de l'air chaud sec provenant de l'usine, à des températures qui atteignent 982°C.

L'objectif principal de l'activation du catalyseur PF est d'éliminer l'eau et les produits volatils par contact avec l'air sec et chaud dans le lit fluidisé. En plus de l'élimination de l'eau du catalyseur, le changement de l'état d'oxydation du chrome a lieu, de $\text{Cr}^{(\text{III})}$ à $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ (changement de la valence de 3 à 6). Dans le réacteur, en contact avec l'éthylène, la valence du chrome passe de $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ à $\text{Cr}^{(\text{II})}$. Ce dernier polymérise l'éthylène en polyéthylène.

Pour effectuer cette opération, il faut que l'air d'activation se trouve dans des conditions déterminées. Il faut qu'il soit à une température de rosée de -82°C à la pression d'opération. Pour cela, l'air provenant du système d'air instrument de l'usine traverse l'unité de séchage de l'air.

En général, la productivité du catalyseur est en fonction du temps de résidence du polymère, de la concentration de l'éthylène et du polymère dans le réacteur, de la présence de poisons dans les différents courants d'alimentation, du type de catalyseur, de la température et de la procédure d'activation du catalyseur, de la température du réacteur et du type de polymère devant être produit (homopolymère ou copolymère) [5].

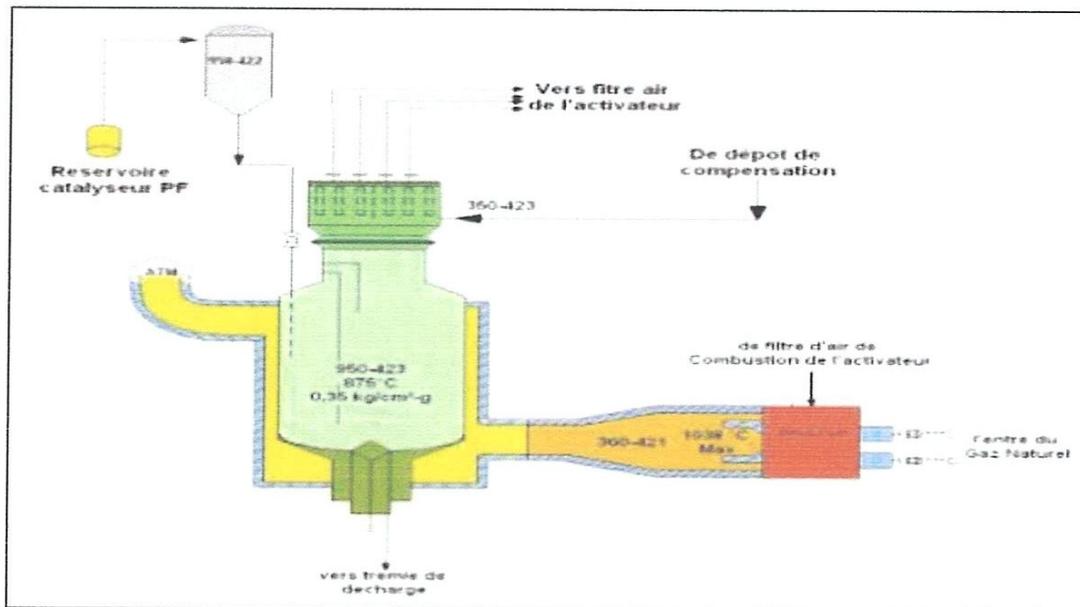


Figure 2.6 : Activateur du catalyseur

2.4. Description du procédé

2.4.1. Le réacteur et son alimentation

Le réacteur **950-155** (Figure 2.7) est une tuyauterie de diamètre interne de 560 mm en forme de boucle, composé de quatre tronçons verticaux, unis par des tronçons horizontaux. Les tronçons verticaux disposent de chemises calorifugées pour la réfrigération. Celles-ci, de 760 mm de diamètre extérieur, ont des conditions de design qui sont une pression de 15 kg/cm^2 et une température de 142°C .

Le réacteur, d'une capacité de $78,3 \text{ m}^3$ et d'une longueur de 304 m, construit en acier au carbone, possède des conditions de design de $56,3 \text{ kg/cm}^2$ et 142°C pour la pression et la température respectivement.

Pendant le fonctionnement, les conditions opératoires sont de $42,2 \text{ kg/cm}^2$ et de 85 à 110°C .

Le réacteur dispose de six pattes de décantation, **950-160 A/B/C/D/E/F**, de tuyauteries longues de 2210 mm et de diamètre extérieur de 27,3 mm, qui partent d'un des tronçons horizontaux du réacteur **950-155**. La fonction de la patte de décantation est de concentrer le polymère solide contenu dans le mélange polyéthylène-isobutane par décantation, avant que le produit soit déchargé dans la chambre de flash **950-161** [5].



Figure 2.7 : Réacteur du procédé

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

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

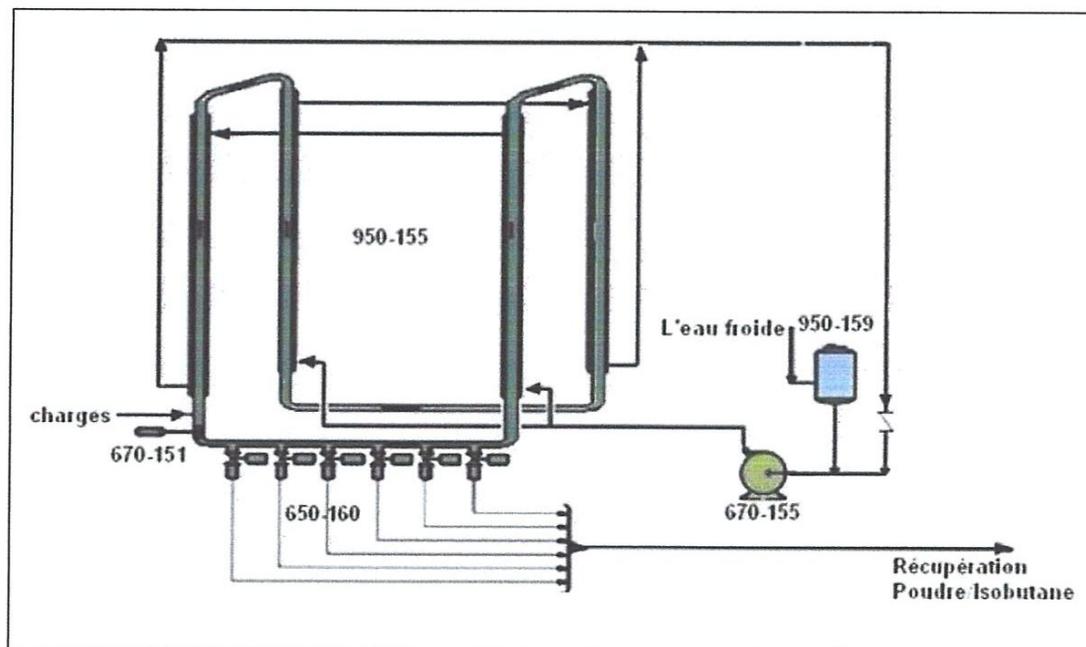


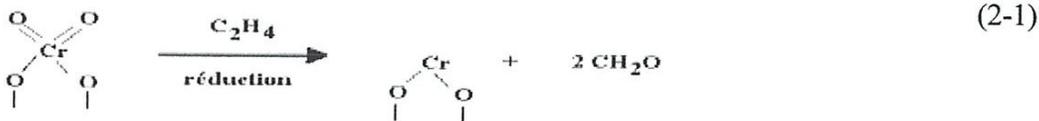
Figure 2.8 : Schéma montrant le réacteur du procédé

Le liquide contenu dans le réacteur circule à 8,6 m/s approximativement, au moyen d'une pompe spéciale du réacteur (elle peut entraîner les 3 phases en même temps). La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine au moyen du système de réfrigération du réacteur; celui-ci est conçu tant pour le chauffage que pour le refroidissement. Le réfrigérant circule dans les chemises des quatre pattes verticales du réacteur [5].

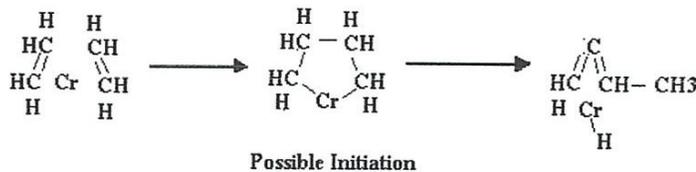
2.4.2. Mécanisme réactionnel

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

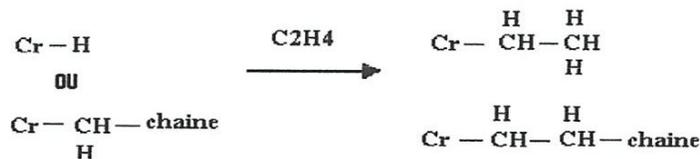
Le catalyseur passe d'abord par son état de réduction selon la réaction:



➤ **Initiation:** dans cette étape, il ya formation de fragment libre



➤ **Propagation**



➤ **Terminaison par dismutation**



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

Pendant une heure de résidence des réactifs dans le réacteur, il y a une production continue du polymère sous forme de poudre. La poudre circule avec les réactifs dans l'isobutane [5].

2.4.3. Pattes de décantation de la poudre

Comme illustré dans la figure 2.9, Le fond du réacteur comporte 6 pattes de décantation, chacune possédant 2 vannes en série, une vanne de blocage en tête et une vanne de décharge au fond, qui s'ouvrent et se referment alternativement pour récupérer la poudre.

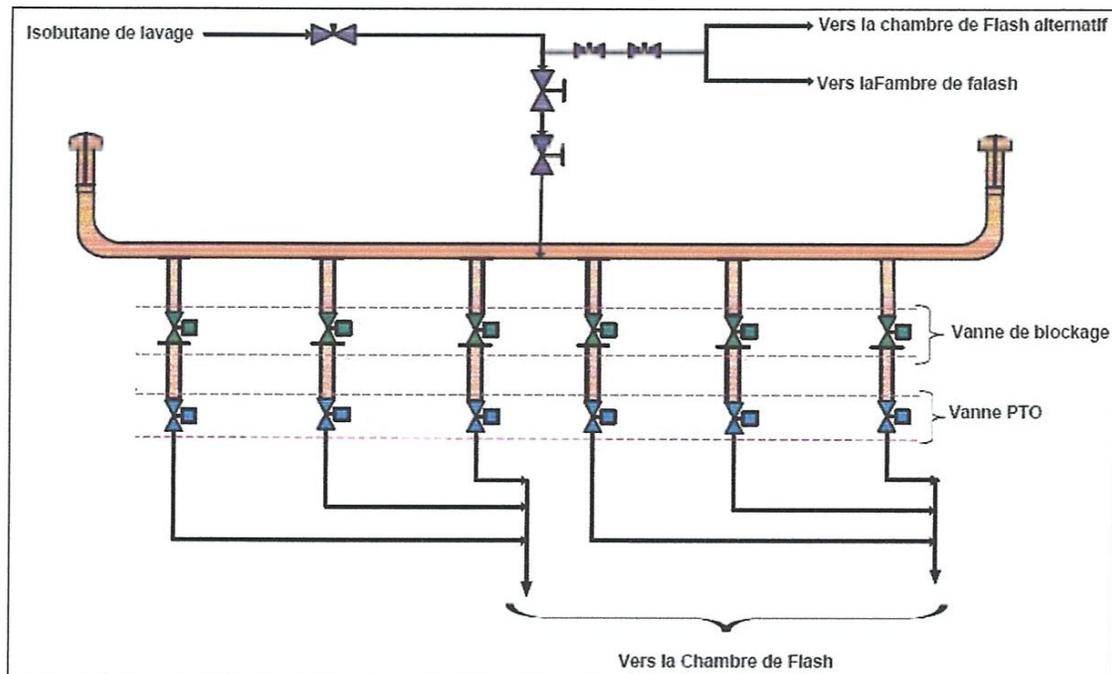


Figure 2.9 : Schéma montrant les pattes de décantation

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

Le mélange réduit sa pression de $42,2 \text{ kg/cm}^2\text{g}$, pression normale d'opération dans le réacteur, à $0,37 \text{ kg/cm}^2\text{g}$, (la pression normale d'opération dans la chambre de flash). Moyennant des lignes de flash, le mélange est réchauffé par de l'eau chaude pour favoriser la vaporisation de l'isobutane, l'éthylène, l'hexène et l'hexane présents [5].

2.4.4. Chemin du gaz de recyclage (Annexe B)

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

Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la chambre de flash à la colonne de purge [5].

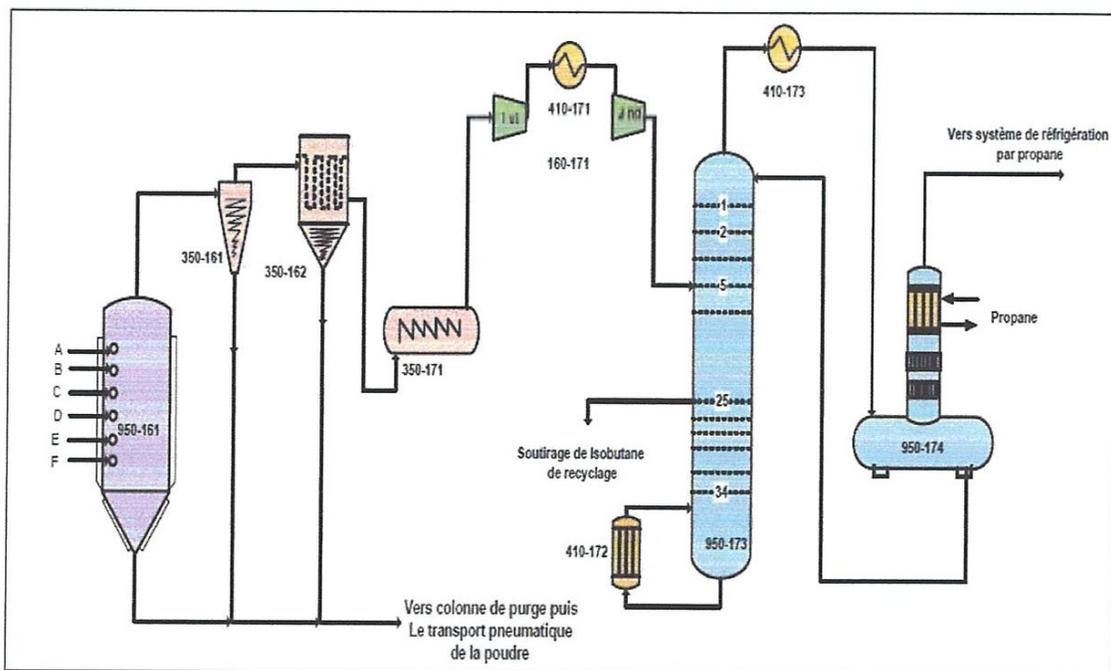


Figure 2.10 : Système de purification de gaz de recyclage

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

Le gaz de flash provenant de la tête de la chambre de flash est soumis à un système de récupération de solides, purification et récupération du solvant.

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

L'isobutane de recyclage venant de l'extraction latérale est récupéré et envoyé au réservoir de stockage d'isobutane de recyclage. Le courant de tête contenant l'isobutane riche en éthylène est envoyé à l'accumulateur à travers le condenseur de la colonne de recyclage. Les non condensables sont alimentés à la colonne d'évent d'éthylène pour la séparation de l'isobutane. Le courant du fond est envoyé à la colonne de deshexanisation. On récupère 100% de l'isobutane et 95 % de l'hexène envoyé. La vapeur de tête de cette colonne est envoyée à l'accumulateur de la deshexaniseuse, à travers le condenseur de la deshexaniseuse. Le liquide du fond, le courant d'hexène et d'hexane sont envoyés à la torche [5].

2.4.5. Chemin de la poudre (Transport pneumatique et de finition)

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

Une fois la poudre déchargée de la colonne de purge ou de la chambre de flash alternative, elle entre dans le système de transport pneumatique et de finition, dans l'aire sèche de l'usine [5].

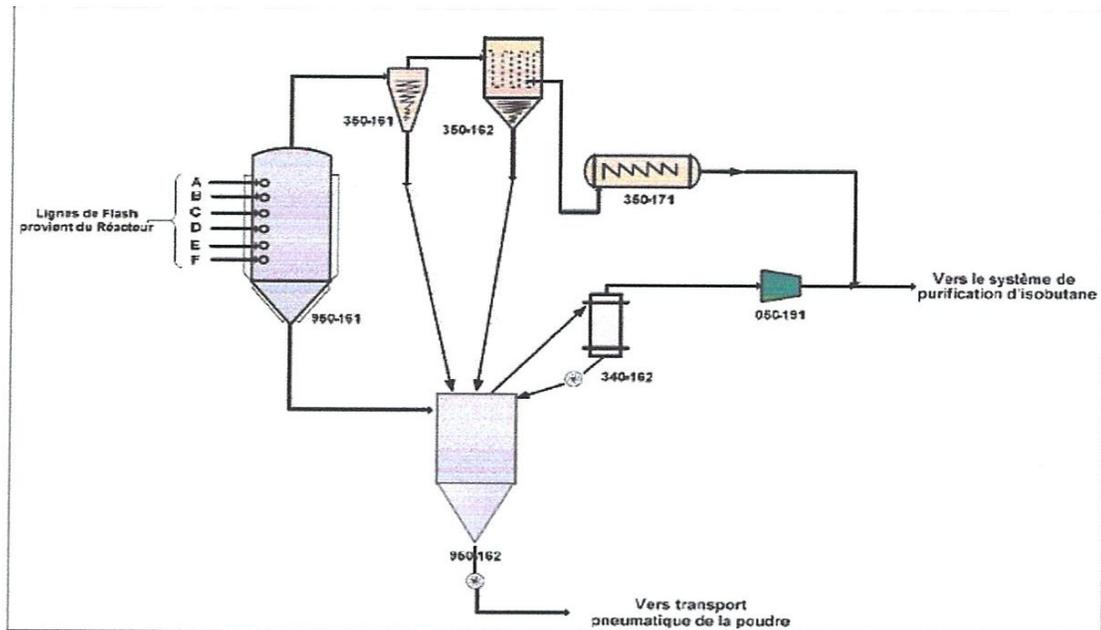


Figure 2.11: Système de récupération du polymère

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



Figure 2.12 : Silos de stockage de la poudre



Figure 2.13 : Silos de stockage des granules



Figure 2.14 : Silos de stockage de la poudre en vrac

Avant d'introduire de la poudre dans l'extrudeuse, elle passe par un système de dosage pour ajouter des additifs (antioxydant, des brillants, ...), le premier doseur est le doseur concentré, où il se mélange une faible quantité de la poudre vierge avec une grande quantité d'additifs, le deuxième doseur est le doseur de dilution, où on ajoute la poudre dosée à des grandes quantités de la poudre vierge. Puis le tout est envoyé vers l'extrudeuse.

La poudre est extrudée sous forme de pellets ou granulés dans l'extrudeuse. La poudre de polymère y est mélangée et fondue; la masse fondue est coupée en pellets d'environ 3,2 mm de diamètre et 2,1 mm de longueur. Le granulé de sortie de l'extrudeuse, après séchage, se décharge dans les silos mélangeurs, puis dans les silos de produit finis ou bien le silo hors spécification, moyennant le transport pneumatique avec de l'air.

Le granulé est envoyé des silos mélangeurs ou du silo de produit hors spécifications vers les silos de stockage de granulés pour être commercialisé en vrac ou vers les silos d'alimentation des lignes d'ensachage, moyennant le transport pneumatique avec de l'air [5].

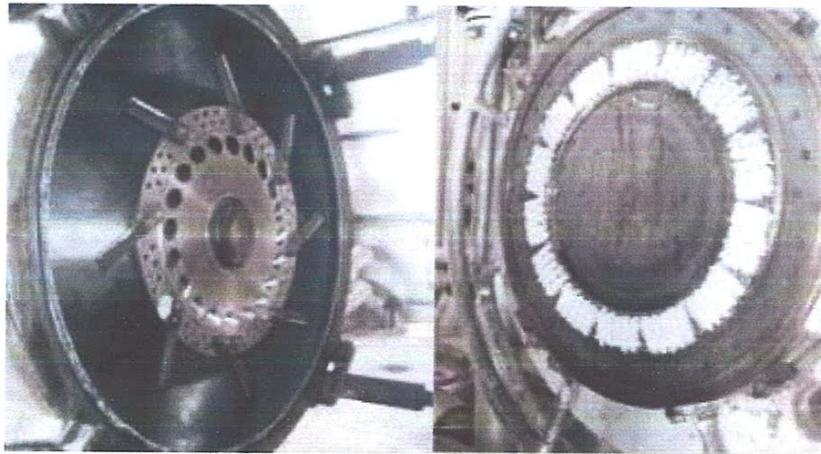


Figure 2.15: Principaux compartiments de l'extrudeuse



Figure 2.16: Stockage du produit fini

Chapitre 3

Le but du procédé Philips (PF) est de produire un PEHD désiré avec un certain indice de fluidité, une densité et une valeur minimale de teneur en cendres.

Ces caractéristiques désirées sont obtenues par la manipulation d'autres variables. Beaucoup de ces variables dans le procédé (PF) sont interdépendantes. Une compréhension complète de ces dernières et leurs relations est exigée pour le contrôle précis du réacteur et essentiellement pour une qualité uniforme du produit.

3.1. Certificat d'analyse

L'usine CP2K est conçue pour la fabrication de plusieurs grades de PEHD. A chaque grade correspond une fiche technique qui est soit remise au client soit réclamée par celui-ci. Cette fiche comprend tous les renseignements concernant le produit.

Chaque lot produit est soumis à une série d'analyses dont les résultats sont reportés sur un certificat d'analyse comprenant le grade, le numéro de lot, la date d'analyse et la date de certification. Ce certificat est signé par le responsable de l'analyse et est remis à la production qui peut alors procéder à l'emballage du lot.

Les analyses les plus déterminantes sont l'indice de fluidité, la densité et la teneur en cendres (qui sont des propriétés de base), le lot est dans les normes si ces trois paramètres sont dans les intervalles définies pour chaque grade. D'autres propriétés comme la densité apparente, le nombre de grains/g, la contamination sur granulés sont également recensées sur le certificat mais n'influent pas sur le classement du lot.

3.2. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés du PEHD

Le contrôle de la densité, de l'indice de fluidité, et la teneur en cendres se fait expérimentalement sur les différents grades de PEHD (dans ce travail toutes les analyses ont été effectuées sur le grade 5502) par des méthodes de mesure qu'on va présenter avec leurs résultats dans ce qui suit (Annexe C).

3.2.1. L'indice de fluidité (Melt index)

L'indice de fluidité est la quantité de polymère extrudée en 10 minutes à travers un orifice de 2.09 mm de diamètre à une température fixée à 190°C, sous un poids de 2.16 kg. Il est une indication importante du poids moléculaire du polymère, une haute valeur d'indice de fluidité correspond à de bonne valeur de traitabilité, un indice de fluidité bas indique au contraire des polymères à haute résistance mécanique.

3.2.1.1. Appareillage

Pour réaliser cet essai, nous avons besoin d'un plastomère (Figure 3.1), cet appareillage comporte les parties suivantes :

- Cylindre en acier, -Piston en acier, -Eléments chauffants et thermorégulateurs
- Thermomètre, -Filière en acier trempé, -Charge amovible
- Outillage pour le nettoyage et pour la mesure



Figure 3.1 : Photo de plastomère utilisé dans l'analyse de l'indice de fluidité

3.2.1.2. Mode opératoire

Porter l'appareil plastomère à une température de 190°C pendant au moins 15 minutes, puis nettoyer le cylindre avec du coton et installer la filière. Verser environ 4 grammes du produit à analyser dans le cylindre et introduire le piston avec une légère pression. Préchauffer le produit à analyser sans poids pendant 3 minutes puis avec poids pendant 3 minutes ensuite couper la partie extrudée qui contient des bulles d'air, laisser le produit s'écouler pendant 10 minutes et couper d'un seul coup la partie extrudée. Finalement peser cette masse qui correspond au MI de ce produit en gr/10 min.

3.2.1.3. Les paramètres influençant le MI

- La concentration d'éthylène
- La température du réacteur
- La productivité de catalyseur
- Le taux des solides
- La concentration d'hydrogène

- **La concentration d'éthylène**

Pour étudier l'influence de cette dernière sur l'indice de fluidité nous avons analysé plusieurs échantillons de PEHD pris avec différentes concentrations d'éthylène. Les résultats sont représentés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Variation de MI en fonction de la concentration de l'éthylène

Ethylène mol %	2,5	2,7	3,1	3,5	3,8	4,1	4,5	5,0
Indice de fluidité moy	0,79	0,77	0,74	0,70	0,68	0,66	0,64	0,62
Ethylène mol %	5,3	5,8	6,5	6,9	7,1	7,6	8,0	8,2
Indice de fluidité moy	0,61	0,59	0,55	0,49	0,52	0,50	0,48	0,45

Nous avons représenté dans la figure 3.2 la variation de l'indice de fluidité (MI) en fonction de la concentration de l'éthylène.

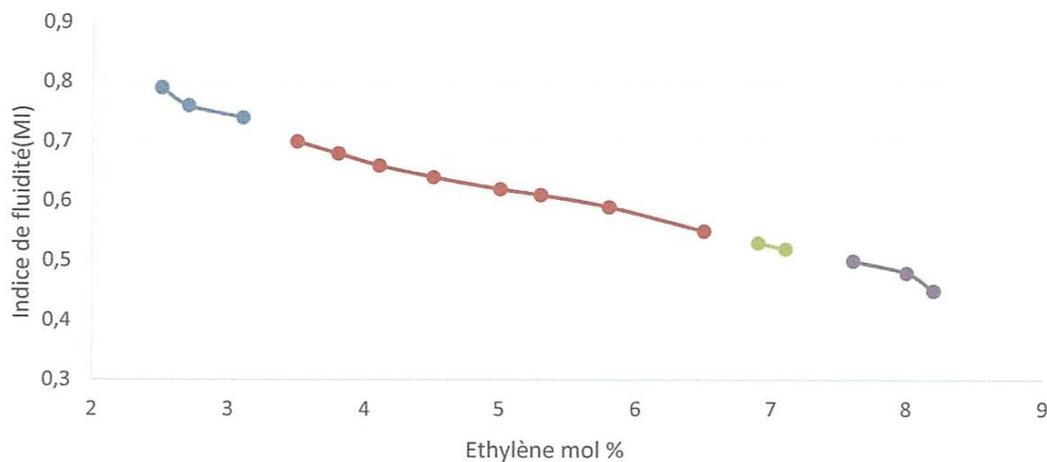


Figure 3.2 : Variation du MI en fonction de la concentration de l'éthylène

Interprétation des résultats

On remarque que la concentration d'éthylène a un effet inverse sur l'indice de fluidité, ce dernier diminue avec l'augmentation de la concentration d'éthylène. Donc la concentration d'éthylène c'est la variable qui donne la réponse la plus rapide pour le changement de l'indice de fluidité de la poudre dans le réacteur.

Pour l'obtention d'un PEHD dans les normes dont l'indice de fluidité est compris entre « **0,55-0,70** » il faut travailler avec des concentrations d'éthylène comprises entre « **3,5%- 6,5%** ».

Si la concentration d'éthylène dans l'isobutane est inférieure à 3,5% mol, on se trouve dans une condition d'épuisement de l'éthylène présent dans le réacteur, cela provoque une augmentation de l'indice de fluidité et si le réacteur fonctionne à une température maximum il y'aura une perte de l'aspect granulaire du polymère et il se forme des grandes quantités de « cottage cheese ». Cela est dû au fait que le solvant devient un meilleur solvant pour le polymère, au fur et à mesure que la concentration d'éthylène diminue. Pour résoudre ce problème il faut : Augmenter le débit d'alimentation d'éthylène. Si le débit de production se trouve au-dessus du nominal, réduire l'alimentation de catalyseur jusqu'à une quantité calculée.

Si la concentration d'éthylène est supérieure à 6,5% mol on obtient un polyéthylène hors spécification sous forme de filaments dans les lignes de flash parce que la réaction continue dans les pattes de décantation, il y'aura aussi un risque de bouchage de la grille de nettoyage de la chambre de flash à cause de la saturation du réacteur.

- **La température du réacteur**

Pour étudier l'influence de la température sur l'indice de fluidité nous avons analysé plusieurs échantillons pris à des températures différentes. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 3.2 Variation de MI en fonction de la température

Température (°C)	101,7	101,9	102,3	102,6	103,0	103,5	103,8	104,0	104,2	104,8
MI moy	0,55	0,57	0,61	0,64	0,67	0,70	0,75	0,82	0,86	0,90

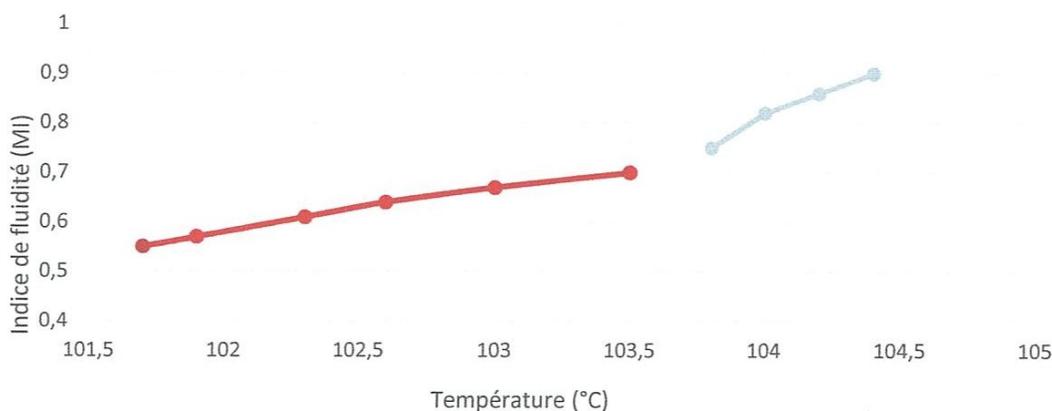


Figure 3.3 : Variation du MI en fonction de la température

Interprétation des résultats

Le graphe 3.3 représente la variation de l'indice de fluidité en fonction de la température, on remarque que l'indice de fluidité augmente quand la température du réacteur est augmentée, donc le changement de la température a un effet direct sur l'indice de fluidité.

La température du réacteur c'est la variable qui donne la deuxième réponse rapide pour changer l'indice de la poudre dans le réacteur.

Le produit obtenu est dans les normes, c'est-à-dire son indice de fluidité est compris entre « 0,55-0,70 » si on travaille dans des températures comprises entre «101,7°C-103,5°C».

Dans le cas où la température dans le réacteur dépasse la température maximale « 103.5 °C » ; le polymère gonfle de telle façon qu'il ne reste pas de volume libre dans le réacteur. Quand cela arrive, le comportement du contenu du réacteur simule à un lit en mouvement. Les particules ne trouvent pas d'espace libre pour se déplacer, ce qui rend difficile l'élimination de la chaleur. Cela provoque l'encrassement et l'obstruction du réacteur.

- **La productivité du catalyseur**

La productivité du catalyseur est définie comme étant le rapport entre le débit de production et le débit du catalyseur. Des recherches ont été faites au R&D (research and development), il a été trouvé que l'indice de fluidité de la poudre dépend énormément de la productivité du catalyseur

On a pris des valeurs de la productivité avec l'indice de fluidité correspondant et les résultats obtenus sont listés dans le tableau 3.3 et représentés graphiquement dans la figure 3.4.

Tableau 3.3 : Variation de MI en fonction de la productivité de catalyseur

La productivité	2	2,1	2,3	2,4	2,5	2,7	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3
MI moy	0,75	0,72	0,71	0,69	0,67	0,65	0,63	0,61	0,59	0,57	0,55

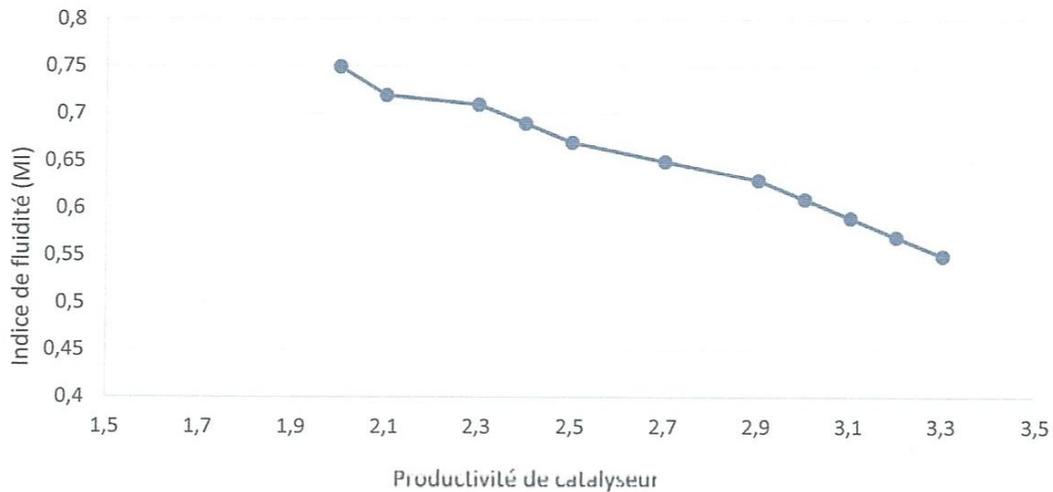


Figure 3.4: Variation du MI en fonction de la productivité de catalyseur

Interprétation des résultats

Le graphe 3.4 représente la variation de l'indice de fluidité en fonction de la productivité du catalyseur, on remarque que l'indice de fluidité diminue quand la productivité du catalyseur augmente. Il est préférable de travailler avec une productivité comprise entre « 2,3 – 3,3 » pour obtenir le polymère désiré.

La productivité du catalyseur est en fonction de:

- La concentration d'éthylène dans le réacteur
- La concentration des poisons dans les différentes alimentations
- Type de catalyseur
- La température d'activation de catalyseur

- **La concentration d'hydrogène**

Pour étudier la variation de l'indice de fluidité en fonction de la concentration d'hydrogène nous avons analysé quelques échantillons à des différentes concentrations d'hydrogène prises dans des conditions opératoires stables. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 3.4: Variation de MI en fonction de l'hydrogène

Concentration d'hydrogène	0,05	0,075	0,088	0,096	0,12	0,15
MI moy	0,55	0,60	0,63	0,65	0,68	0,71

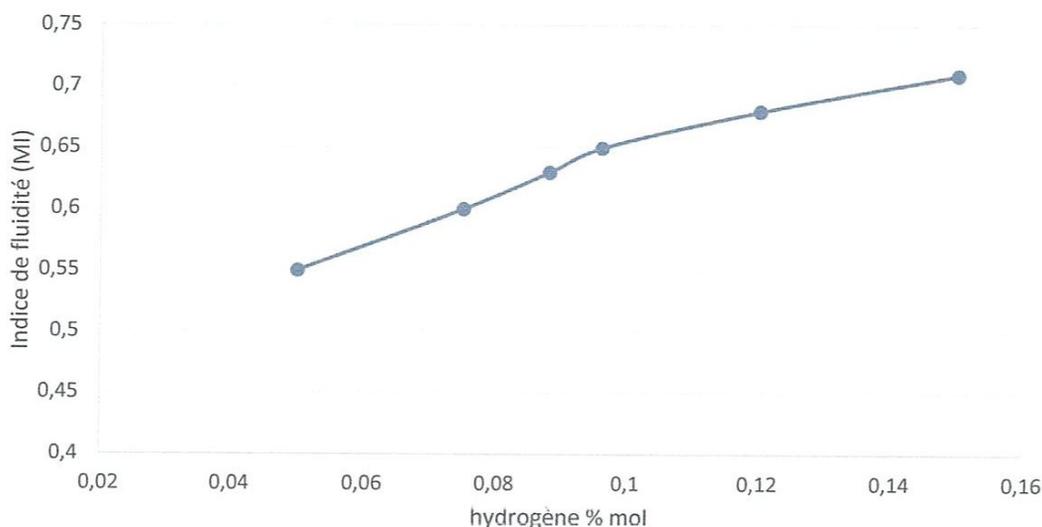


Figure 3.5 : Variation du MI en fonction du débit d'hydrogène

Interprétation des résultats

A partir de l'allure du graphe de la figure 3.5, nous avons remarqué qu'au fur et à mesure que la concentration d'hydrogène augmente, l'indice de fluidité du polymère augmente aussi.

La concentration d'hydrogène c'est une variable qui donne une réponse lente sur le changement de l'indice de fluidité, Il est utilisé comme dernier ressort pour augmenter l'indice de fluidité, parce qu'il génère trop de fines et réduit l'efficacité des pattes de décantation.

Pour l'obtention d'un polyéthylène dans les normes requises nous devons travailler avec des concentrations d'hydrogène comprises entre «0,05%-0,15%».

L'addition de l'hydrogène dans le réacteur termine la chaîne moléculaire du polyéthylène.

Une chaîne courte possède un haut indice de fluidité, donc l'hydrogène est un paramètre fiable pour le contrôle de MI.

- **Le taux des solides**

Le taux des solides a une influence sur l'indice de fluidité, pour étudier la variation de ce dernier en fonction de la concentration des solides dans le réacteur nous avons analysé quelques échantillons pris à des différentes concentrations en solides dans le réacteur.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 3.5 : Variation de MI en fonction du taux de solides

Taux de solide (% en poids)	32	33	34	35	36	37
Indice de fluidité	0,71	0,67	0,64	0,60	0,57	0,55

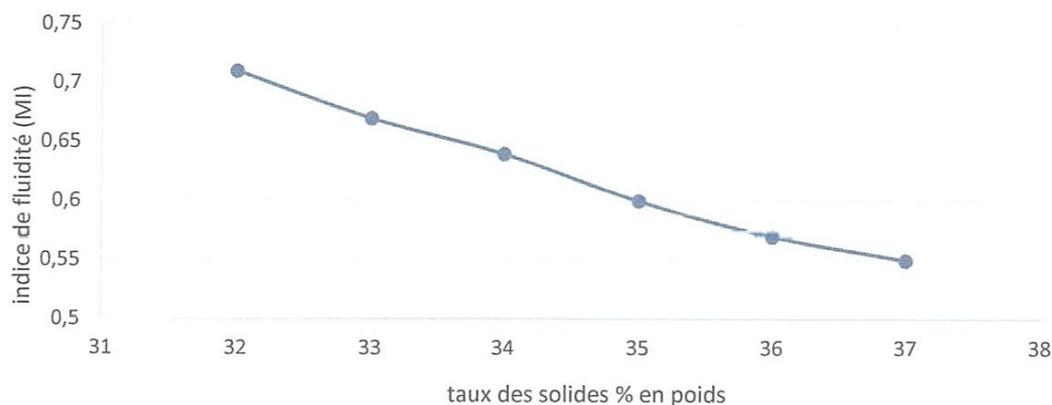


Figure 3.6 : Variation du MI en fonction du taux de solides

Interprétation des résultats

Le graphique 3.6 représente la variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de solides, on remarque que l'indice de fluidité diminue au fur et à mesure que le taux de solide augmente. Le taux de solide est proportionnel au temps de résidence, l'augmentation de ce dernier conduit à l'obtention de longues chaînes de polyéthylène qui possède un bas indice de fluidité.

3.2.2. La densité du PEHD

La densité est déterminée par repérage et comparaison du niveau de l'échantillon stabilisé par rapport aux niveaux des standards, à densité connue, se trouvant en permanence dans la colonne de liquide à gradients de densité.

3.2.2.1. Mode opératoire

Un petit échantillon est plongé dans la colonne à gradients, à l'équilibre (≈ 15 min), on relève les hauteurs du spécimen et celles des billes au-dessus et en dessous,

Le calcul de la densité se fait par l'équation:

$$\text{Densité (g/cm}^3\text{)} = (y/z) * (b-a) + a \quad (3-1)$$

Ou: y = distance entre le spécimen et le standard à basse densité.

z = distance entre les deux billes standards

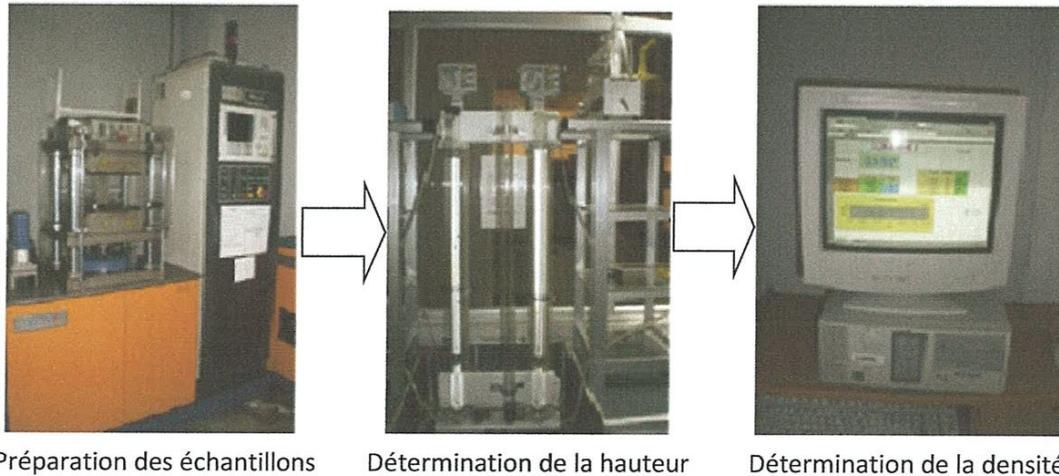
a = densité de la bille en dessous du spécimen (haute densité)

b = densité de la bille au-dessus du spécimen (basse densité)

Remarque :

- La préparation de l'échantillon se fait dans une presse hydraulique, par fusion et compression de la poudre à 177°C et 100 bars.

- le liquide formant la colonne de densité à gradients est obtenue par une procédure mélangeant dans une colonne en verre de l'eau et de l'isopropanol de manière à former un gradient de densités (Figure 3.7).



Préparation des échantillons

Détermination de la hauteur

Détermination de la densité

Figure 3.7: Série des photos du dispositif utilisé dans l'analyse de densité

3.2.2.2. Les paramètres influençant la densité du PEHD

La densité du polymère se contrôle moyennant la concentration d'hexène dans le réacteur. Le rapport hexène/éthylène dans l'alimentation du réacteur a de l'influence sur la quantité d'hexène qui est incorporé au polymère. En général, l'incorporation d'hexène au polymère est proportionnelle au rapport hexène/éthylène dans le courant d'alimentation du réacteur.

Pour pouvoir étudier comment le rapport hexène/éthylène influe sur la densité du PEHD, nous avons analysé des échantillons de la poudre pris à des différentes concentrations d'hexène dans le réacteur en fixant les autres paramètres dans les limites d'opération.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 3.6 : Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène

Hexène/éthylène	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4
Densité (g/cm³)	0,9590	0,9583	0,9579	0,9776	0,9570	0,9565	0,9563	0,9559
Hexène/éthylène	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4.0		
Densité (g/cm³)	0,9554	0,9551	0,9548	0,9547	0,9538	0,9525		

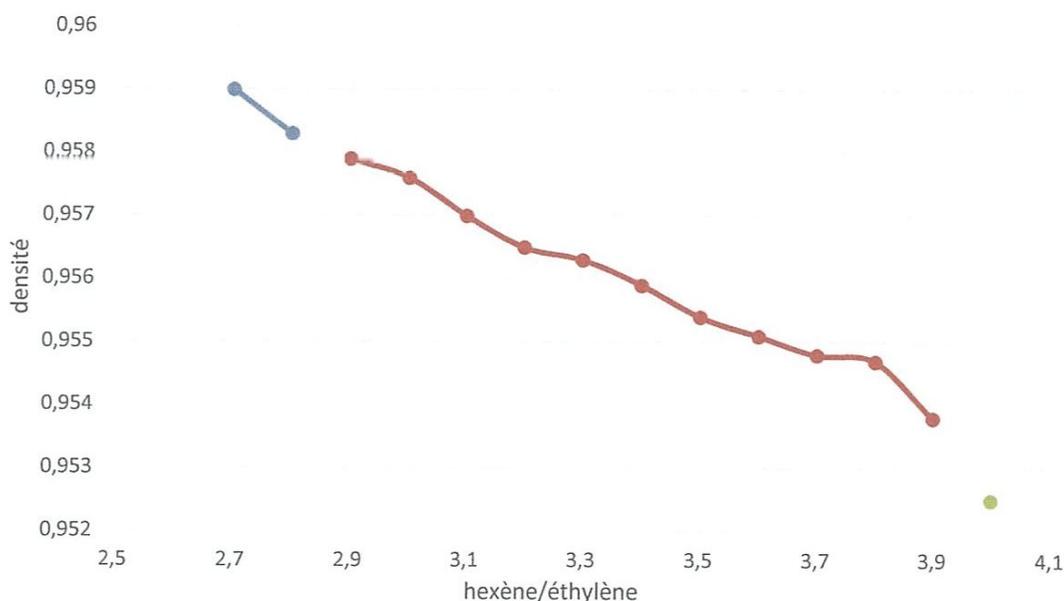


Figure 3.8 : Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène

Interprétation des résultats

A partir du graphe 3.8 nous avons remarqué qu'au fur et à mesure que le rapport hexène/éthylène augmente, la densité du polymère diminue et vice versa.

Pour l'obtention d'un polymère dans les normes dont la densité est comprise entre (0.9530-0.9580), nous devons travailler avec un rapport hexène/éthylène compris entre « 2.9-3.9 »Kg d'hexène/1T d'éthylène.

Le rapport en poids hexène/éthylène dans le réacteur doit rester constant pour maintenir une densité uniforme dans le polymère.

3.2.3. La teneur en cendres

La teneur en cendres est déterminée par incinération d'une petite quantité d'échantillon par la méthode de pesée dans le but de déterminer la quantité de matière inorganique contenue dans le polymère.

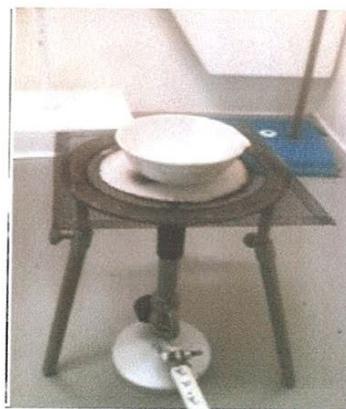
3.2.3.1. Mode opératoire

- Calciner un creuset en porcelaine dans un four à moufle à 800 °C pendant 2 heures.
- Faire sortir du four, le refroidir sur la paillasse puis le mettre dans un dessiccateur à la température ambiante pendant 1 heure (Figure 3.9).
- 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 flemme du brûleur.
- Introduire le creuset avec le reste d'échantillon à calciner dans le four à moufle pendant 2h.
- Faire sortir du four, puis le refroidir sur la paillasse avant de l'introduire dans le dessiccateur à la température ambiante pendant 1 heure
- Peser le creuset avec la cendre puis noter P3

$$\text{Cendres \% pds} = \frac{P3-P1}{P2-P1} \times 100 \quad (3-2)$$



Four à moufle



Brûleur à gaz



Dessiccateur

Figure 3.9 : Série de photos du dispositif utilisé dans l'analyse de la teneur en cendres

3.2.3.2. Les paramètres influençant la teneur en cendres

Généralement la teneur en cendres est en fonction de la productivité du catalyseur. Les facteurs qui affectent la teneur en cendres sont le niveau des poisons, la concentration d'éthylène, et le temps de résidence du catalyseur dans le réacteur.

Le tableau suivant représente la variation de la teneur en cendres en fonction de la productivité

Tableau 3.7 : La variation de la teneur en cendres 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	3,22	3,57
Teneur en cendre(%)	0,050	0,048	0,047	0,045	0,044	0,040	0,037	0,035	0,0033	0,0031	0,0028

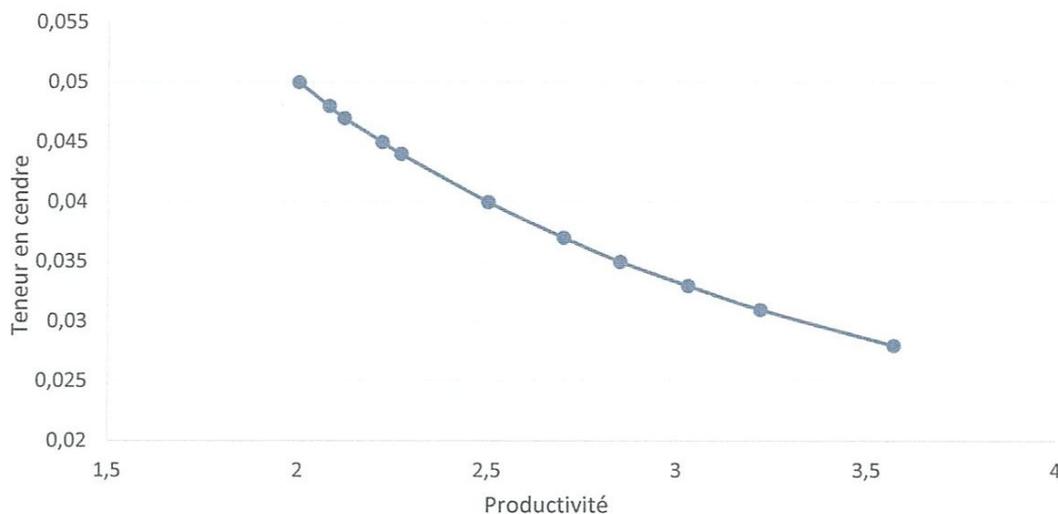


Figure 3.10 : la variation de la teneur en cendres en fonction de la productivité du catalyseur

Interprétation des résultats

A partir du graphique 3.10 on a remarqué qu'au fur et à mesure que la productivité augmente, la teneur en cendres du polymère diminue et vice versa.

3.3. L'encrassement du réacteur (le fouling)

Comme cités précédemment, les paramètres primaires qu'il faut contrôler pour obtenir les grades spécifiques du produit sont : La densité, l'indice de fluidité (MI), et la

teneur en cendres. Ces contrôles se réalisent par la manipulation d'autres variables telles que la température, le débit d'hexène, et la concentration d'éthylène dans le réacteur.

La manipulation et le suivi de ces variables nous permettraient aussi d'éviter tous risques qui pourraient se produire et provoquer l'encrassement du réacteur.

3.3.1. Types d'encrassement

3.3.1.1. Encrassement copolymère

Généralement c'est le résultat de la violation de la courbe d'encrassement $T=F(\text{densité})$. La température est très élevée pour la densité du polymère à produire ou bien la densité est basse pour la température du fonctionnement du réacteur.

A partir du graphe 3.10, la température maximale d'opération dans le réacteur est en fonction de la densité du polymère. Une diminution de la densité du polymère doit être accompagnée de la réduction correspondante de la température du réacteur.

3.3.1.2. Encrassement homopolymère

Généralement c'est le résultat de l'électricité statique qui résulte en des fines particules de la poudre ou de catalyseur qui se collent aux parois du réacteur et mènent à une réaction qui se produit sur la paroi du réacteur, et qui conduit à la formation d'un film qui se développe au cours du temps jusqu'à ce que le débit de circulation dans le réacteur se réduise et le transfert de chaleur du réacteur dans le système de réfrigération devient inefficace.

3.3.1.3. Encrassement par les solides

L'encrassement par les solides n'est pas un encrassement réel, ce pendant il a les mêmes indications que l'homopolymère et le copolymère foule.

Si le taux des solides dépasse 87% en volume dans le réacteur, le volume du polymère augmente. Cela provoque une diminution du débit de circulation parce que il y aura plus de résistance qui empêche la bonne circulation du mélange réactionnel.

Ce dernier devient un lit mouvant qui peut provoquer l'endommagement de la pompe de circulation, et le bouchage du réacteur.

3.3.2. Les signes d'encrassement:

- Une diminution du débit est accompagnée par une augmentation de la ΔP de la pompe, (pour l'opérateur ΔP de la pompe de circulation du réacteur et le débit de circulation sont mis sur le même enregistreur, si ces deux courbes se croisent alors le technicien DCS peut se rendre compte de la situation).

-L'augmentation de la puissance de la pompe de circulation se produit rapidement, parce que la pompe doit fournir plus d'effort pour assure la circulation du mélange réactionnel dans le réacteur.

- l'apparition des fluctuations dans les courbes de la température et la densité dans le réacteur.

- le coefficient de transfert de chaleur diminue, ceci est une indication que les parois intérieures du réacteur sont couvertes d'un film qui retarde le transfert de la chaleur entre les murs du réacteur et le système de réfrigération. Une vérification routinière du coefficient de transfert de chaleur rend possible la prise des mesures correctrices correspondantes avant que l'encrassement du réacteur soit tel qu'il faille interrompre l'opération dans celui-ci.

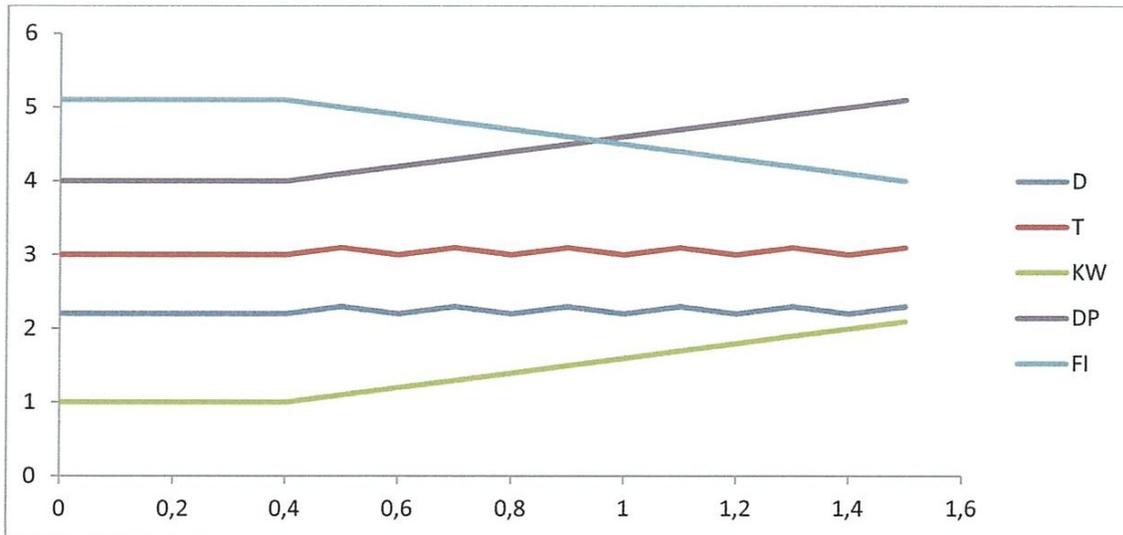


Figure 3.11 : Les signes d'encrassement

Les actions à prendre lors d'un encrassement

- Réduire la température du réacteur avec 2 °C.
- Augmenter le débit d'isobutane pour chasser les solides.
- Augmenter le débit d'Asa.
- Diminuer le débit du catalyseur
- Après 2h, il faut changer le silo de stockage

Chapitre 4

Malheureusement pour l'Algérie et plus précisément pour la Sonatrach, la quantité d'éthylène torchée est de 1127 kg/h de design. Vu son prix moyen qui est de 1000 Euro/tonne, nous pouvons donc dire que la récupération de l'éthylène est plus que nécessaire.

Dans ce chapitre, on a proposé deux solutions pour la récupération d'éthylène. La première, est basée sur la distillation cryogénique dans laquelle, on a simulé une colonne qui permet d'enlever l'azote de l'Off gas, aussi les cycles assurant les basses températures de la colonne ont été discutés.

La deuxième méthode, c'est la séparation membranaire, en se basant sur la littérature, on a pu proposer le schéma d'un système pour traiter l'Off gas. Il combine la compression- condensation avec la membrane.

4.1. Présentation du logiciel HYSYS

Le logiciel HYSYS est un logiciel de simulateur de conception orientée-objets. Tout changement spécifié sur un élément sera répercuté sur tout le modèle. C'est un logiciel de simulation interactif intégrant la gestion d'événements (Event driven): c'est-à-dire qu'à tout moment, un accès instantané à l'information est possible, de même que toute nouvelle information est traitée sur demande et que les calculs qui en découlent s'effectuent de manière automatique. Non seulement toute nouvelle information est traitée dès son arrivée mais elle est propagée tout au long du Flowsheet [8].

4.2. Le choix du modèle thermodynamique

Le choix de l'équation d'état est dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique et l'étendue du domaine d'application et de la précision souhaitée. Le tableau 4-1 résume les domaines d'application des modèles PR et SRK.

Tableau 4-1 : Domaine d'application de modèles PR et SRK [9]

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

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

D'après le tableau 4-1, l'équation de Peng-Robinson (PR) a le domaine le plus large en température et pression, c'est le modèle adapté pour la simulation du mélange considéré.

4.3. Validation du modèle

La validation du modèle thermodynamique passe par la comparaison de valeurs simulées du design avec les données du concepteur. Le tableau 4-2 illustre les données du design utilisées pour la simulation.

Tableau 4-2 : Compositions et Conditions du gaz de recyclage et gaz de purge.

Constituant	Gaz de recyclage débit (Kg/h) :18260 T = 102,9 °C ; P = 1359 kPa	Gaz de purge débit (Kg/h) :1650 T = 35 °C ; P = 1618 kPa
	Composition en (%mol)	
Hydrogène	0.003815	0.000000
Méthane	0.000399	0.000000
Ethane	0.002486	0.005740
Ethylène	0.117556	0.019431
Propane	0.001501	0.000874
i-butane	0.845289	0.892686
n-butane	0.024615	0.031210
1-Hexène	0.002279	0.010168
n-Hexane	0.000708	0.003652
Azote	0.001352	0.036238

Résultats

Le tableau 4-3 résume les résultats du HYSYS et les données du design.

Tableau 4-3 : Conditions de la colonne de purification (950-173).

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

D'après le tableau 4-3, les erreurs relatives pour les trois paramètres sont acceptables, donc le modèle de Peng-Robinson est valide.

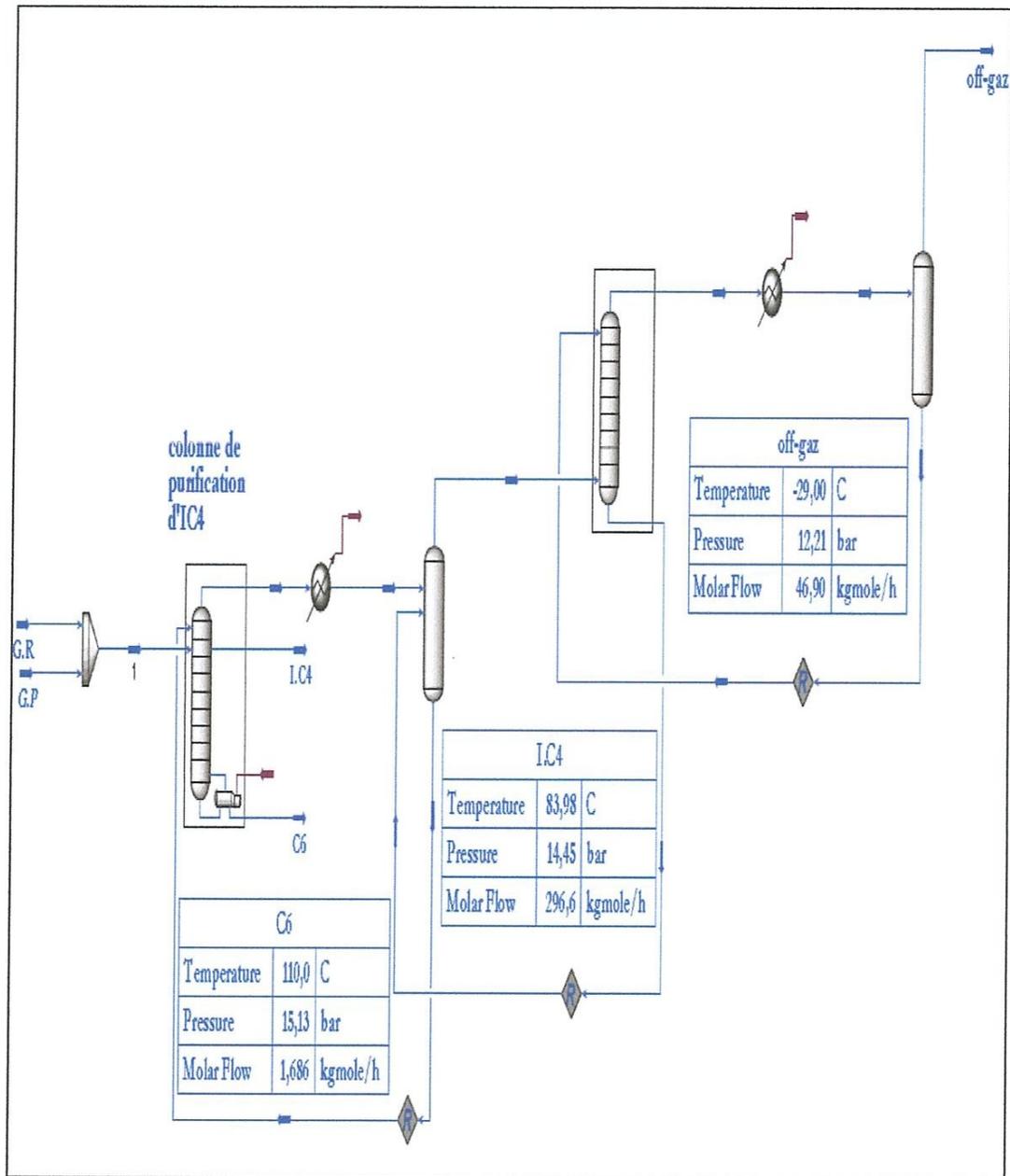


Figure 4.1 : Schéma du système de purification.

4.4. Récupération par distillation cryogénique (Annexe D)

La séparation et la purification des gaz font appel souvent à la distillation cryogénique, un domaine qui se développe encore, et sa technologie s'avère bien maîtrisée. Le principe de la séparation, c'est de créer le froid avec des cycles de réfrigération et d'utiliser ce froid par la suite, pour condenser un ou des constituants dont on cherche à séparer, tandis que les autres constituants restent à l'état gazeux.

4.4.1. Simulation de la colonne

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

- Une pression de 24 bars ;
- Une température dans le condenseur permettant de récupérer le maximum d'éthylène, allant jusqu'à -99°C , la température la plus basse qu'on peut atteindre en installant un cycle de réfrigération d'éthylène ;
- Le produit de fond, principalement de l'éthylène, ne doit pas contenir les légers qui sont le méthane, l'hydrogène, et l'azote.
- L'efficacité de chaque plateau est de 70%.

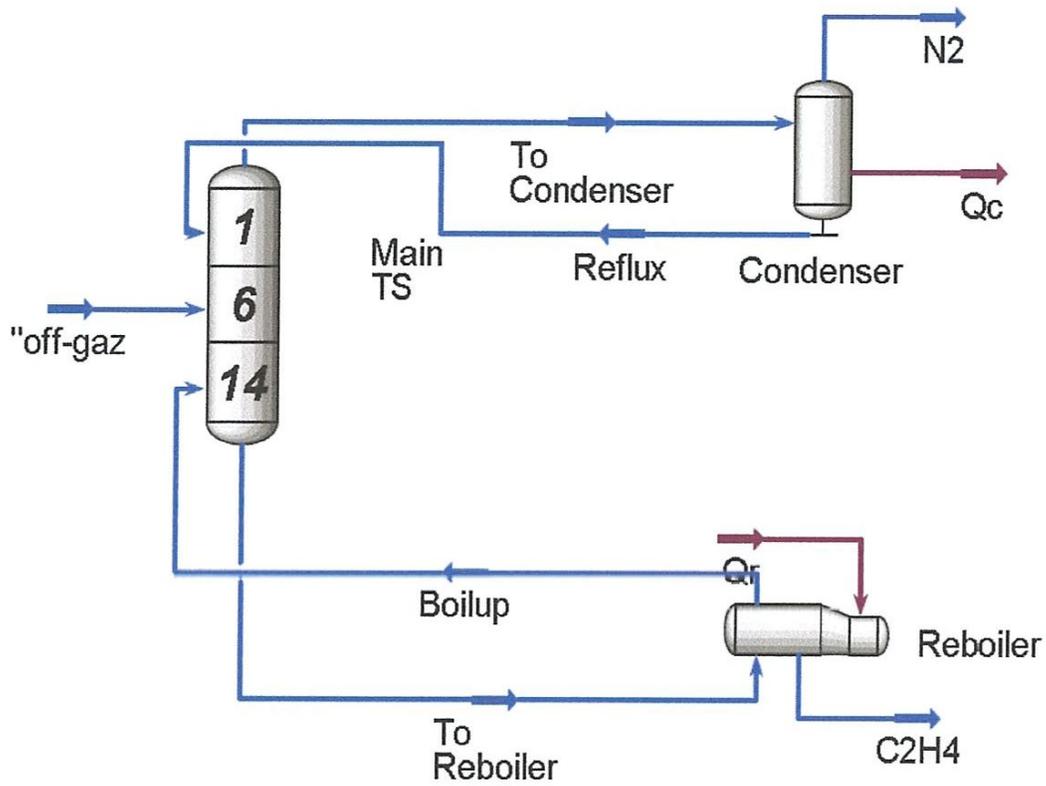


Figure 4.2 : Simulation d'une colonne de purification d'éthylène.

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

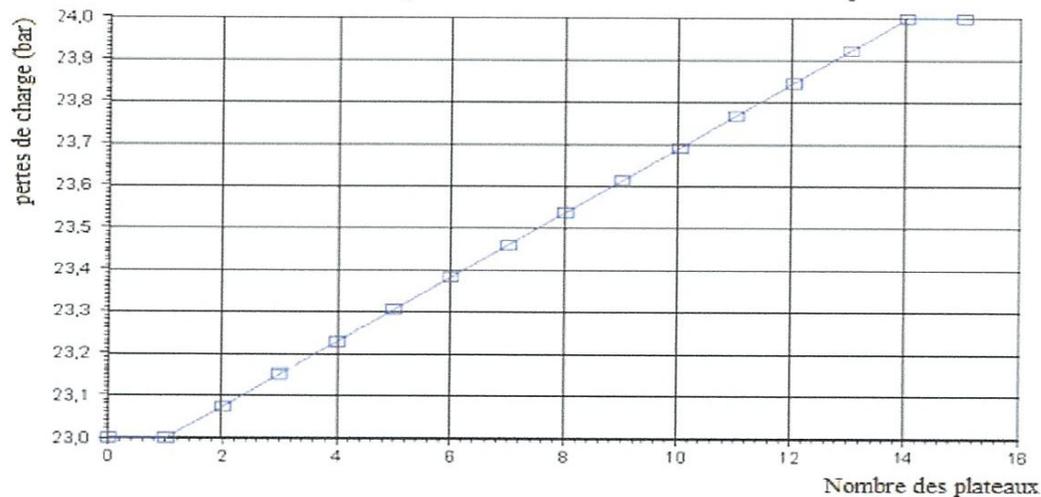


Figure 4.3 : Profil des pertes de charge (bar), le long de la colonne.

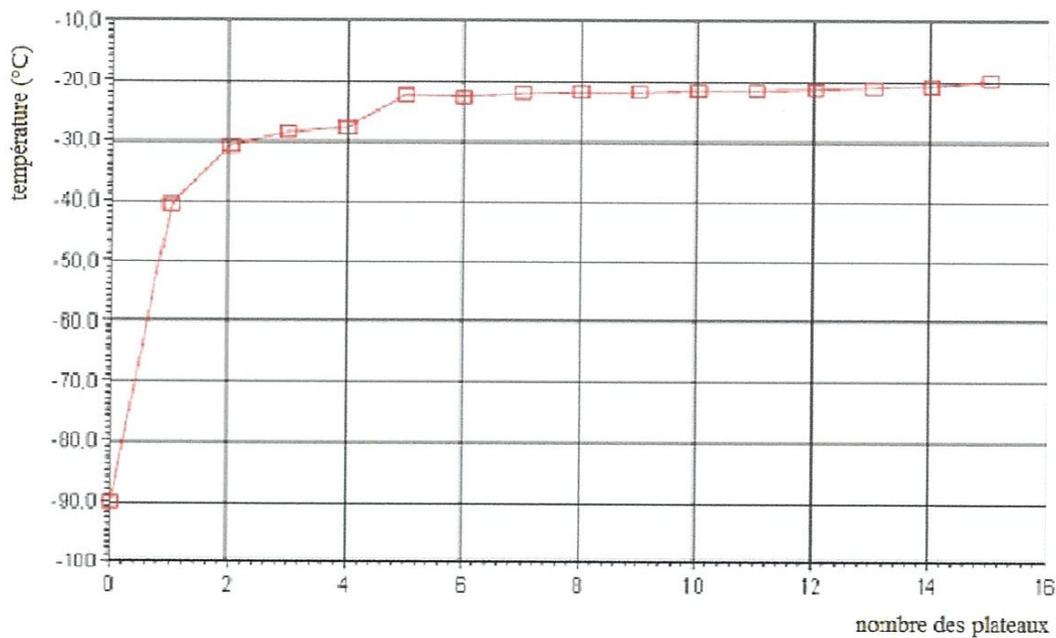


Figure 4.4 : Profil de température (°C), en fonction du numéro de plateau.

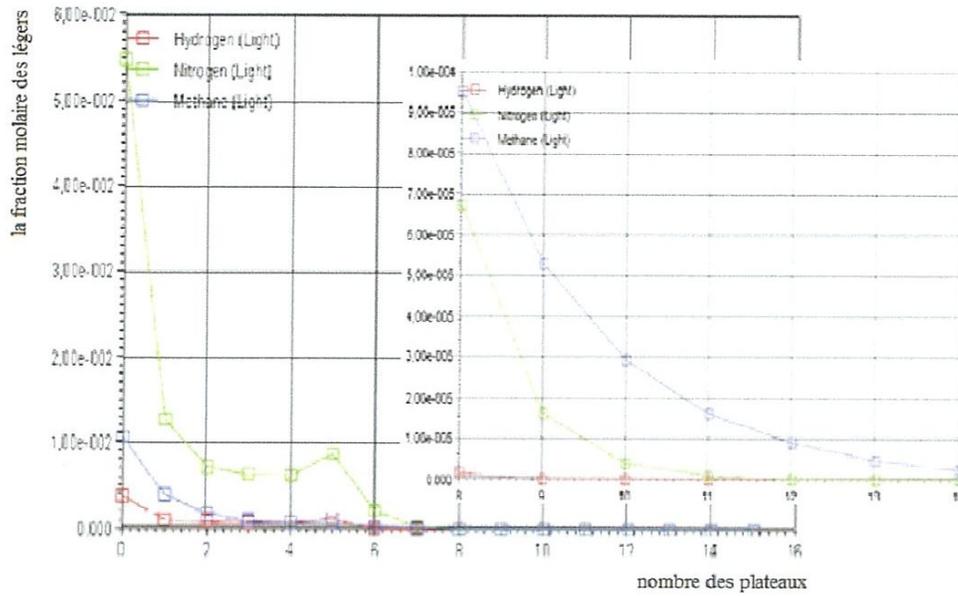


Figure 4.5 : Profil de la fraction molaire des légers, H₂, N₂, C₁, le long de la colonne.

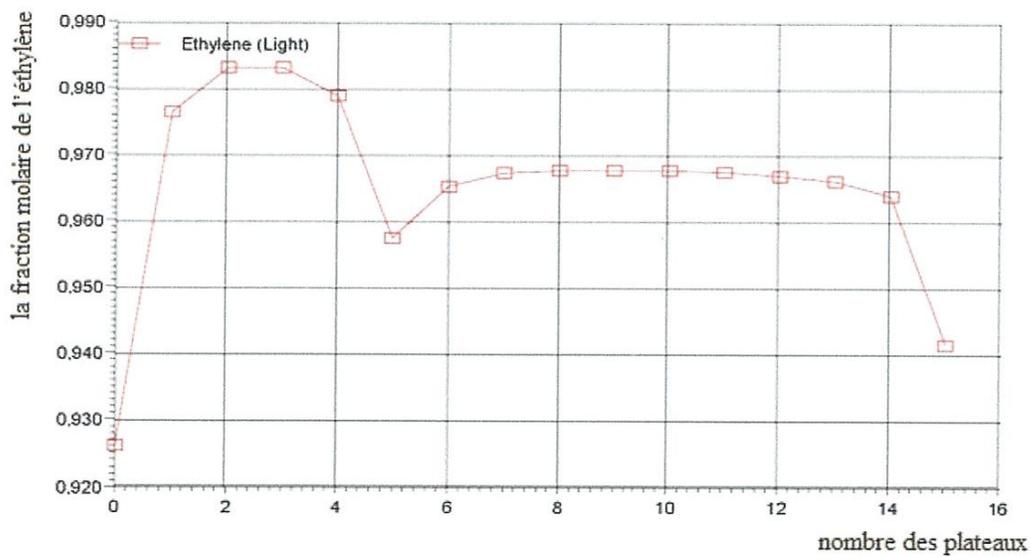


Figure 4.6 : Profil de la fraction molaire de l'éthylène dans les deux phases liquides et les vapeurs le long de la colonne.

Interprétation des profils de la colonne:

La Figure 4.3 représentant le profil des pertes de charge (bar) le long de la colonne montre bien que l'intervalle de variation de la pression est compris entre 23 et 24 bars le long des quatorze plateaux ce qui confirme le respect des conditions proposées dans la colonne de distillation.

La figure 4.4 représente le profil de température, l'intervalle de température du premier plateau jusqu'au quatorzième est de -90 jusqu'à -20°C, mais le changement de température est très important dans les cinq premiers plateaux, ce qui explique qu'une bonne partie de la séparation s'effectue dans ces cinq premiers plateaux, ce qui est prouvé dans la figure 4.5 où l'éthylène liquide s'appauvrit de légers dans ces plateaux, sans négliger, bien sûr, l'importance des autres plateaux où la température ne connaît pas un grand changement or qu'ils permettent d'échapper les légers de l'éthylène.

La figure 4.6 montre que la fraction de l'éthylène dans la phase liquide est presque stable le long de la colonne, ce qui nous laisse penser à un soutirage latéral de l'éthylène, une telle possibilité est rejetée par la non-conformité de l'éthylène, pourtant prépondérant, à la spécification de la pureté. Les résultats de la simulation sont résumés dans les tableaux suivants :

Tableau 4-4 : La composition de l'éthylène récupéré.

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

Tableau 4-5 : Composition des incondensables de la colonne de purification d'éthylène.

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

Tableau 4-6 : Pourcentage de récupération des constituants dans l'éthylène purifié.

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

Interprétation des tableaux

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

La difficulté, qui surgira par la suite, concerne l'obtention d'une aussi basse température dans le condenseur, ce qui nécessite l'installation d'un cycle de réfrigération,

La difficulté, qui surgira par la suite, concerne l'obtention d'une aussi basse température dans le condenseur, ce qui nécessite l'installation d'un cycle de réfrigération, mais le choix du type de cycle et le type de réfrigérant font l'objet de toute une étude, que l'on n'a pas le temps suffisant de réaliser dans le présent travail.

Après avoir simulé cette colonne avec des conditions de pression et de température bien déterminées, le taux de récupération d'éthylène, au sein de la colonne, est de plus de 97% avec moins de 1ppm d'impuretés.

4.5. Récupération par membrane [6]

La séparation d'un mélange gazeux par un procédé membranaire est rendue possible par une perméation sélective des différents constituants du mélange à travers une membrane. Dans un tel procédé, un flux d'alimentation, généralement à haute pression, est mis en contact avec une membrane pour permettre à la partie la plus perméable de ce flux de traverser la membrane jusqu'à l'autre côté, maintenu en basse pression (figure 4.7). Le flux du gaz perméé, appelé perméat, est enrichi en constituants les plus perméables (constituants rapides) tandis que le flux du gaz non perméé, appelé rétentat ou encore du résidu est concentré en constituants les moins perméables (constituants lents).

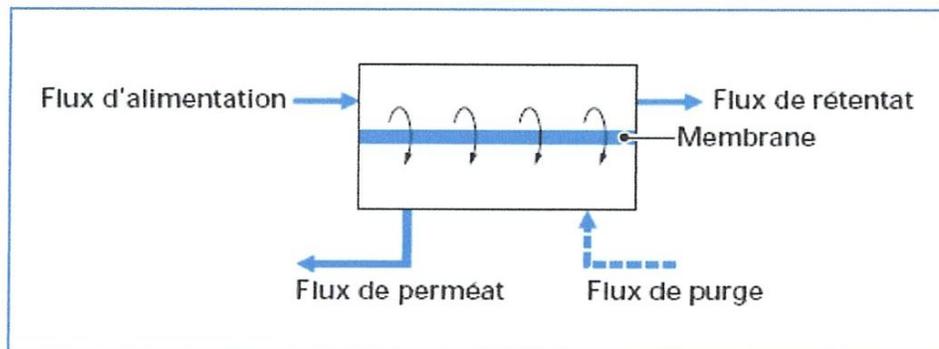


Figure 4.7 : Principe de séparation par membrane

Les solutions membranaires qu'on va présenter sont proposées par la société MTR (Membrane Technology & Research). La membrane utilisée qui est de type film composite est plus perméable aux hydrocarbures (éthylène ; 1-butène ; isobutane ; hexène ; ...) que l'azote de 10 à 100 fois. La figure 4.8 schématise les trois couches de la membrane [7].

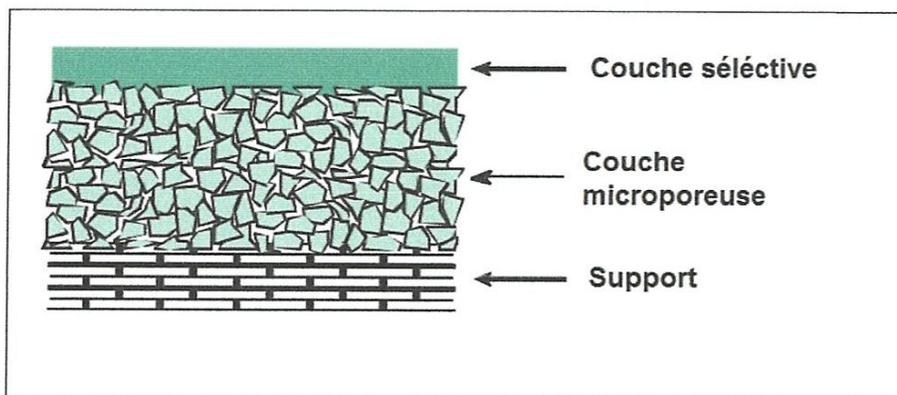


Figure 4.8 : Membrane utilisée pour la séparation.

Dans le procédé original de Phillips, la seule source d'azote est la colonne de purge qui l'utilise chaud pour purifier la poudre du polymère, dans ce cas un système membranaire de purification pourrait être fait car le débit de gaz de purge est faible (650 Kg/h) par rapport aux gaz de flash (18260 Kg/h) [10].

Au Complexe Pétrochimique CP2K, en outre, les gaz qui viennent de la chambre de flash contiennent une quantité d'azote. De ce fait, l'élimination d'azote de la charge avant son passage dans la colonne de purification (950-173) serait impossible par séparation membranaire, vu le débit élevé (18910 Kg/h).

Le débit maximal dans un système membranaire ne dépasse pas 13608 Kg/h [7]. On préfère traiter l'Off gas qui a un débit de 1409 Kg/h (design).

On propose le système suivant pour traiter l'Off gas.

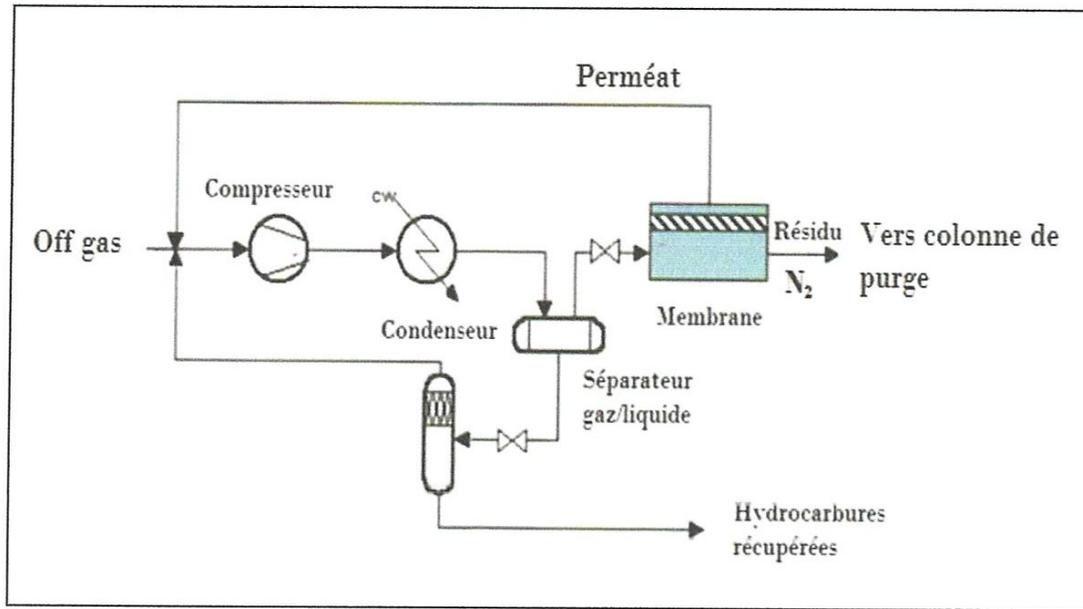


Figure 4.9 : Schéma du système membranaire proposé.

L'Off gas est comprimé par un compresseur de type « oil flooded rfscrew » ensuite envoyé vers un condenseur faisceaux-calandres afin de diminuer le taux de vapeur. Les deux phases liquide/vapeur passent par un séparateur. La phase vapeur du séparateur (azote+vapeurs d'hydrocarbures) entre dans une membrane dont laquelle deux flux seront produits. Un perméat riche en hydrocarbures qui sera recyclé vers l'entrée du compresseur, et un résidu qui contient l'azote pur (99,99% vol) sera envoyé vers la colonne de purge. Les hydrocarbures récupérés (éthylène + isobutane + hexène) seront envoyés vers le réacteur.

Les membranes ont été appliquées avec succès dans les unités de polyéthylène [11] pour récupérer les monomères dans les sections où ils sont typiquement perdus. Les systèmes membranaires offrent de nombreux avantages importants, parmi lesquels, on cite:

- Un taux de récupération qui peut atteindre 99% pour l'éthylène, et 95% pour l'azote.
- Azote purifié (99,99 vol%) qui peut être réutilisé dans la colonne de purge.
- Procédé simple, et facile durant l'opération.
- Longue durée de vie pour la membrane.
- Coût de maintenance faible.
- Ne génère pas de flux de déchets secondaires.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Malgré l'essor de la production de nouvelles matières plastiques, le PEHD occupe une bonne part de la production globale des polymères, car il constitue une matière de base pour l'industrie de transformation des polymères et des plastiques. Il a pu remplacer un grand nombre de matériaux à divers usages durant le siècle passé et ne cesse de le faire encore aujourd'hui.

La demande en polyéthylène ne fait que croître à travers le monde et l'Algérie n'échappe pas à cette tendance, pour ce là elle a acquis l'unité « **POLYMED** » qui se trouve dans le complexe CP2K qui a pour objectif de produire des différents grades de polyéthylène haute densité. Certains grades de PEHD sont produits plus que d'autres, et cela est dû au fait que CP2K est tenu de suivre la tendance du marché en essayant de répondre à la demande formulée par ses clients. Toute la production de CP2K est soumise à des tests de conformité qui garantissent une bonne qualité nécessaire à la confection des produits finis.

Les principaux paramètres qu'il faut contrôler dans la qualité du produit sont la densité, l'indice de fluidité(MI), et la teneur en cendre. Le produit est considéré comme acceptable lorsque les valeurs de ces paramètres sont les intervalles définies sur la feuille de « manufacturing control sheets (MCS) » pour chaque grade.

Les paramètres désirées du PEHD sont obtenues par la manipulation d'autres variables telles que : la concentration d'éthylène, la température du réacteur, la productivité du catalyseur, la concentration d'hydrogène et celle de l'hexène. Par le contrôle efficace de ces variables non seulement on obtient un PEHD d'excellente qualité mais aussi on évite d'avoir les problèmes de bouchage et d'encrassement du réacteur.

L'autre objectif de mon projet de fin d'études consiste à trouver une solution pratique pour la récupération de la quantité d'éthylène non réagit dans l'unité de synthèse de polyéthylène haute densité CP2K Skikda. Rappelons que la quantité d'éthylène torchée est de 1127 kg/h de design, et vu son prix moyen qui est de 1000 Euro/tonne, nous pouvons donc dire que la récupération de l'éthylène est plus que nécessaire.

Dans cette étude, on a choisies deux méthodes pour la récupération de l'éthylène : la distillation cryogénique et la séparation membranaire.

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

La deuxième méthode proposée est la séparation membranaire. Elle combine la compression- condensation avec la membrane. En se basant sur la littérature, on a pu proposer un système membranaire pour purifier l'Off gas. Ce système offre de nombreux avantages à savoir :

- un taux de récupération qui peut atteindre 99% pour l'éthylène, et 95% pour l'azote.
- azote purifié (99,99 vol%) qui peut être réutilisé dans la colonne de purge.

Bien que la période de stage n'a pas été suffisante, elle nous a permis de remarquer deux choses l'une est l'importance de la partie théorique dont on doit comprendre l'explication scientifique du problème et l'autre l'importance de la pratique dont on doit gérer les problèmes de leur côté expérimental.

Recommandations :

La période de stage n'a pas été suffisante pour mener à terme ce modeste travail et comme suite, on recommande :

- De faire une étude de conception d'une boucle de réfrigération à propane, du fait de la nécessité d'un refroidissement important au niveau de l'échangeur.
- D'achever cette étude, en faisant un dimensionnement de la colonne de distillation cryogénique, plus une étude plus approfondie, des cycles de réfrigérations ;
- Etude technico-économique des deux propositions renforce plus ce travail, et aide à mieux choisir le procédé à adopter.
- Suite à une limitation du logiciel HYSYS, la simulation de la partie de séparation membranaire n'a pas pu être réalisée et donc nous recommandons comme suite à notre travail d'utiliser un logiciel autre que le HYSYS, qui est l'ASPEN PLUS, car au moyen de ce dernier, des programmes pour les membranes (Fortran ; C++) pourront être importés afin de faire la simulation comme le HYSYS.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] A.J. Peacock: "Handbook of Polyethylene: Structure, Properties, and Applications", New York: Marcel Dekker, 2001.
- [2] C.Vasile, M.Pascu: " Practical Guide to Polyethylene", Shropshire, 2005.
- [3] W. Kamminsky, A. Laban: "Metallocene catalysis, Applied catalysis A: General, 2001, 222(1-2), p. 47-61.
- [4] J. Scheirs, W. Kamminsky: "Metallocene-based polyolefins", vol 1, UK, Wiley, 2000, 526 p.
- [5] Manuel d'opération, CP2K, INTEDRA.
- [6] L-M Sun ; J-Y Thonnellier : « Perméation gazeuse ». Techniques de l'ingénieur, 2004, j2810.
- [7] M. Jacobs; D. Gottschlich; F. Buehner: "Monomer recovery in polyolefin plants using membranes - An update" Membrane Technology & Research, Inc. 1999.
- [8] A.Miles : « Optimisation des cycles de liquéfaction du gaz naturel », Univ Constantine, 2009.
- [9] N.Rebai : « Simulation des procédés, initiation au simulateur HYSYS », IAP, 2008.
- [10] Polyethylene Information Exchange Meeting, PHILLIPS PROCESS; 2006.
- [11] « Polyethylene production »; fiche technique de vaporsep systems ; Membrane Technology & Research, Inc; 2009; site internet: www.mtrinc.com.

Annexe

A.1. Définition de polyéthylène haut densité

Les polyéthylènes sont des plastiques semi-cristallins présente une structure moléculaire simple. Les segments CH₂ sont alignés selon une disposition simple. La longueur des chaînes détermine principalement les propriétés du polyéthylène.

Le matériau PE-HD

se distingue par une résistance élevée pour une bonne rigidité, ainsi que par une transformation sans complication. La plage de température d'utilisation va de -50°C à +80°C.

Le PE-HD possède une bonne résistance chimique et une grande résistance au fendillement par contrainte envers de nombreux fluides organiques et inorganiques.

L'usage définit le PEHD500 comme PEHD HMW (high molecular weight) et le PEHD 1000 comme PE-UHMW (ultra high molecular weight).

Ce sont des matériaux inerte et donc très utilisé dans l'industrie agro-alimentaire :

- Masse volumique peu élevée < 1 g/cm³ ;
- Excellente résistance à la fatigue ;
- Très faible coefficient de frottement ;
- Grande ténacité ;
- Excellente résistance aux chocs même à basse température ;
- Excellente résistance chimique ;
- Très faible absorption d'eau (hydrofuge) ;
- Très bon isolant électrique ;
- Alimentaire forte dilatation thermique linéaire (une pièce en 100MM lors d'une variation de 25°C passe 100,5MM) ;
- Température maximale d'emploi : 105 °C ;
- Température de fragilisation : -50 °C ;
- Aptitude à la micro-onde : oui ;
- Flexibilité : bonne ;
- Très bonne résistance aux acides, aux alcools aliphatiques, aux aldéhydes, aux hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ;
- Faible résistance aux agents oxydants ;

Il est régénéré et recyclé sous forme de granulés.

A.2. Propriétés chimiques

Formule brute C_2H_4 [isomère].

Masse molaire : $8,0532 \pm 0,0019Z \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

C 85,63 %, H 14,37 %.

A.3. Propriétés physiques

Masse volumique $0,941\text{--}0,965 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Conductivité thermique $0,46\text{--}0,51 \text{ W/m}$.

A.4. Propriétés électroniques

Constante diélectrique 2,3 (60 Hz) .

A.5. Propriétés optiques

Indice de réfraction n_D^{20} 1,54

Transparence translucide.

B.1. Photo de l'accumulateur



Figure B.1 : L'accumulateur de l'isobutane



Figure B.2 : Colonne à garnissage de l'accumulateur de l'isobutane



Figure B.3 : Tête de l'accumulateur

B.2. Photos de l'unité

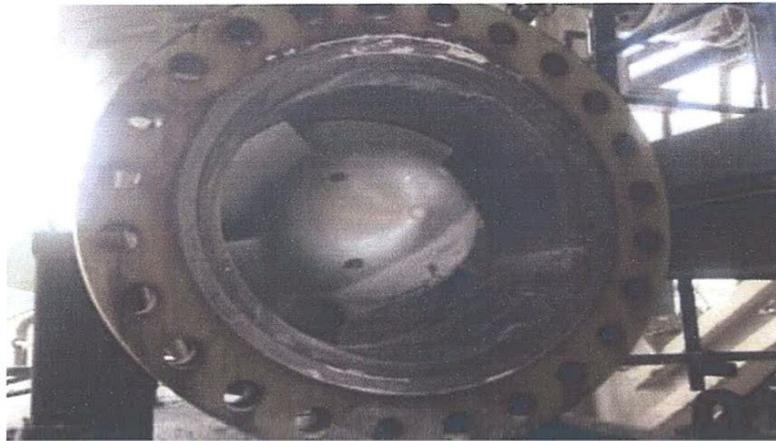


Figure B.4 : la pompe du réacteur

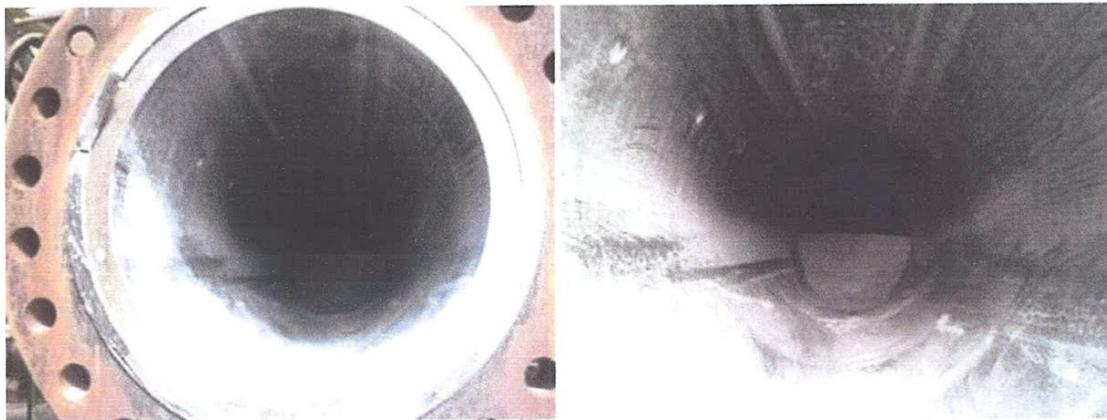


Figure B.5 : L'intérieur du réacteur



Figure B.6 : Spoil



Figure B.7 : Zone de purification de l'éthylène



Figure B.8: la chambre de flash alternative

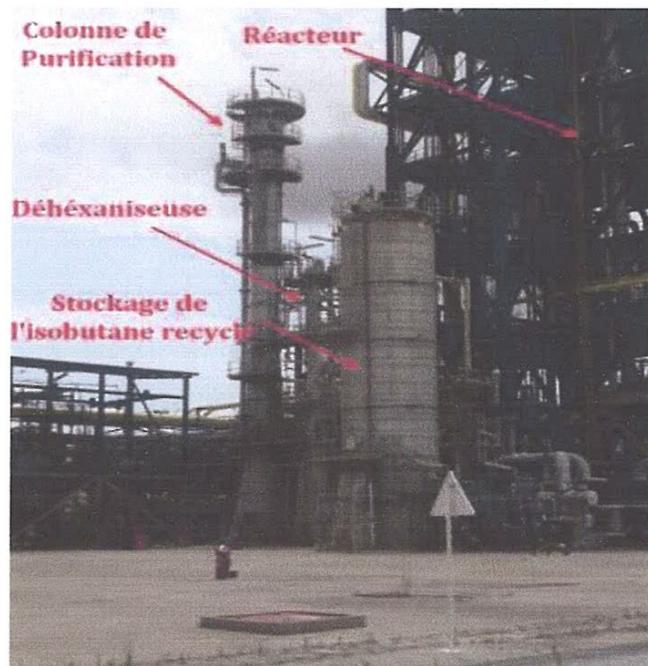


Figure B.9 : Zone de purification de l'isobutane

MANUFACTURING RECIPE 5502			
Revision No.	5	Issue	Application
Revision Date	2006-MAY-20		Blow molding
SPECIFICATION (Fluff)			
Fluff MIE	0.58 ~ 0.68 (0.55 ~ 0.70)		
Fluff density	0.9540 ~ 0.9570 (0.9530 ~ 0.9580)		
REACTOR CONDITIONS			
Reactor temperature	103.0 °C	100.0 ~ 103.5 °C	
Fouling temperature	105.3 °C	105.3°C (At density 0.9530)	
Reactor solids	35.0 wt%	32.0 ~ 37.0 wt%	
Reactor slurry density	0.545 g/cm ³	0.530 ~ 0.550 g/cm ³	
Ethylene in flash gas	4 Mol%	3.0 ~ 6.0M%	
Hexene-1 in flash gas	0.1 Mol%	0.05 ~ 0.17 M%	
Hexene-1 addition ratio	3.5 kg/1MT·C2-	1.0 ~ 6.0 Kg/1MT·C2-	
Hydrogen in flash gas	0.1 Mol%	0.05 ~ 0.015 M%	
Saturation pressure	24.5 ~ 25.5 Kg/ cm ³ g	23.5 ~ 28.2 Kg/cm ³ g	
Catalyst	969 MPI 788 °C		
SPECIFICATION (Pellet)			
MIE (Pellet)	0.30 ~ 0.40 (Blend limit : 0.27 ~ 0.43)		
Density	0.9540 ~ 0.9570 (Blend limit : 0.9530 ~ 0.9580)		
Color (CNP)	185 Min		
Pellet count	30 ~ 40 EA/gr		
Speck count	5 EA / 250cm ³ Max		
Volatile content	0.04 wt% Max		
ADDITIVE			
BB-021	0.0560 ~ 0.0640 (0.0600) wt%		



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\MCHABANE\BUREAU\LOULOO

Unit Set: SI

Date/Time: Wed Jun 04 15:29:44 2008

Distillation: T-100 @Main

CONNECTIONS

Inlet Stream

STREAM NAME	Stage	FROM UNIT OPERATION
q reb	Reboiler	
1	6 Main TS	

Outlet Stream

STREAM NAME	Stage	TO UNIT OPERATION
qcond	Condenser	
up	Condenser	
out	Reboiler	

MONITOR

Specifications Summary

	Specified Value	Current Value	Wt. Error	Wt. Tol.	Abs. Tol.	Active	Estimate	Used
23 Reflux Ratio	10.00 *	10.00	6.630e-005	1.000e-002 *	1.000e-002 *	On	On	On
25 Ovhd Vap Rate	---	5.401 kgmole/h	---	1.000e-002 *	1.000 kgmole/h *	Off	On	Off
26 Reflux Rate	---	54.01 kmole/h	---	1.000e-002 *	1.000 kgmole/h *	Off	On	Off
27 Btms Prod Rate	---	02.20 kgmole/h	---	1.000e-002 *	1.000 kgmole/h *	Off	On	Off
28 Temperature	-20.00 C *	-20.80 C	-1.596e-003	1.000e-002 *	1.000 C *	Off	On	Off
29 Temperature - 2	-90.00 C *	-90.00 C	7.232e-006	1.000e-002 *	1.000 C *	On	On	On

SPECS

Column Specification Parameters

Reflux Ratio

35 Fixed / Ranged:	Fixed	Primary / Alternate:	Primary	Lower Bound:	---	Upper Bound:	---
36 Stage:	Condenser	Flow Basis:	Molar	Liquid Specification:	---		

Ovhd Vap Rate

39 Fixed / Ranged:	Fixed	Primary / Alternate:	Primary	Lower Bound:	---	Upper Bound:	---
40 Stream:	up	Flow Basis:	Molar				

Reflux Rate

43 Fixed / Ranged:	Fixed	Primary / Alternate:	Primary	Lower Bound:	---	Upper Bound:	---
44 Stage:	Condenser	Flow Basis:	Molar	Liquid Specification:	---		

Btms Prod Rate

47 Fixed / Ranged:	Fixed	Primary / Alternate:	Primary	Lower Bound:	---	Upper Bound:	---
48 Stream:	out	Flow Basis:	Molar				

Temperature

51 Fixed / Ranged:	Fixed	Primary / Alternate:	Primary	Lower Bound:	---	Upper Bound:	---
52 Stage:	Reboiler						

Temperature - 2

55 Fixed / Ranged:	Fixed	Primary / Alternate:	Primary	Lower Bound:	---	Upper Bound:	---
56 Stage:	Condenser						

SUBCOOLING

59	Condenser		
60 Degrees of Subcooling		---	
61 Subcool to		---	

User Variables

PROFILES

General Parameters

67 Sub-Flow Sheet:	T-100 (COL1)	Number of Stages:	14 *
--------------------	--------------	-------------------	------



TEAM LND
 Calgary, Alberta
 CANADA

Case Name: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\MCHABANE\BUREAU\LOULOO

Unit Set: SI

Date/Time: Wed Jun 04 15:29:44 2008

Distillation: T-100 @Main (continued)

Profile Estimates

		Temperature (C)	Net Liquid (kgmole/h)	Net Vapour (kgmole/h)
12	Condenser	-90.00	54.01	5.401
13	1_Main TS	-39.60	69.11	59.41
14	2_Main TS	-29.82	74.43	74.51
15	3_Main TS	-27.54	75.84	79.83
16	4_Main TS	-26.78	75.80	81.24
17	5_Main TS	-25.57	72.59	81.20
18	6_Main TS	-17.30	80.88	77.99
19	7_Main TS	-20.84	76.21	48.68
20	8_Main TS	-21.82	75.15	44.02
21	9_Main TS	-22.05	74.91	42.95
22	10_Main TS	-22.06	74.89	42.72
23	11_Main TS	-22.02	74.92	42.69
24	12_Main TS	-21.95	74.96	42.72
25	13_Main TS	-21.85	74.98	42.77
26	14_Main TS	-21.63	74.85	42.79
27	Reboiler	-20.80	32.20	42.65

EFFICIENCIES

Stage Efficiencies

Stages	Overall Efficiency	Hydrogen	Nitrogen	Methane	Ethylene	Ethane
32	Condenser	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
33	1_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
34	2_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
35	3_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
36	4_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
37	5_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
38	6_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
39	7_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
40	8_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
41	9_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
42	10_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
43	11_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
44	12_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
45	13_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
46	14_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000	0.7000	0.7000
47	Reboiler	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Stages	Overall Efficiency	Propane	i-Butane	n-Butane
49	Condenser	1.000	1.000	1.000
50	1_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
51	2_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
52	3_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
53	4_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
54	5_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
55	6_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
56	7_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
57	8_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
58	9_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
59	10_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
60	11_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
61	12_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
62	13_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
63	14_Main TS	0.7000 *	0.7000	0.7000
64	Reboiler	1.000	1.000	1.000

SOLVER

Column Solving Algorithm: HYSIM Inside-Out

Solving Options

Acceleration Parameters

69	Maximum Iterations:	10000	Accelerate K Value & H Model Parameters:	Off
70	Equilibrium Error Tolerance:	1.000e-05		



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\MCHABANE\BUREAU\LOULOO
Unit Set: SI
Date/Time: Wed Jun 04 15:29:44 2008

Distillation: T-100 @Main (continued)

Column Solving Algorithm: HYSIM Inside-Out

10	Heat/Spec Error Tolerance:	5.000e-004	
11	Save Solutions as Initial Estimate:	On	
12	Super Critical Handling Model:	Simple K	
13	Trace Level:	Low	
14	Init from Ideal K's:	Off	
15	Initial Estimate Generator Parameters		Damping Parameters
16	Iterative IEG (Good for Chemicals):	Off	Azeotrope Check: Off
17			Fixed Damping Factor: 1

SIDE STRIPPERS

SIDE RECTIFIERS

PUMP AROUNDS

VAP BYPASSES

RATING

Tray Sections

Tray Section	Main TS			
Tray Diameter (m)	1.500	*		
Weir Height (m)	5.000e-002	*		
Weir Length (m)	1.200	*		
Tray Space (m)	0.5500	*		
Tray Volume (m3)	0.9719			
Disable Heat Loss Calculations	No			
Heat Model	None			
Rating Calculations	No			
Tray Hold Up (m3)	8.836e-002			

Vessels

Vessel	Condenser	Reboiler		
Diameter (m)	1.193	1.193		
Length (m)	1.789	1.789		
Volume (m3)	2.000	2.000	*	*
Orientation	Horizontal	Horizontal		
Vessel has a Boot	No	No		
Boot Diameter (m)	---	---		
Boot Length (m)	---	---		
Hold Up (m3)	1.000	1.000		

Other Equipment In Column Flowsheet

Pressure Profile

	Pressure (kPa)	Pressure Drop (kPa)
Condenser	2305 kPa	0.0000 kPa
1_Main TS	2305 kPa	3.772 kPa
2_Main TS	2308 kPa	3.772 kPa
3_Main TS	2312 kPa	3.772 kPa
4_Main TS	2316 kPa	3.772 kPa
5_Main TS	2320 kPa	3.772 kPa
6_Main TS	2323 kPa	3.772 kPa
7_Main TS	2327 kPa	3.772 kPa
8_Main TS	2331 kPa	3.772 kPa
9_Main TS	2335 kPa	3.772 kPa
10_Main TS	2339 kPa	3.772 kPa
11_Main TS	2342 kPa	3.772 kPa
12_Main TS	2346 kPa	3.772 kPa

1	 TEAM LND Calgary, Alberta CANADA		Case Name: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\MCHABANE\BUREAU\LOULOO	
2			Unit Set: SI	
3			Date/Time: Wed Jun 04 15:29:44 2008	
4				
5				
6	Distillation: T-100 @Main (continued)			
7				
8				
9	13_Main TS		2350 kPa	3.772 kPa
10	14_Main TS		2354 kPa	---
11	Reboiler		2354 kPa	0.0000 kPa
12	Pressure Solving Options			
13	Pressure Tolerance	1.000e-004 *	Pressure Drop Tolerance	1.000e-004 *
14	Damping Factor	1.000 *	Max Press Iterations	100 *
15	PROPERTIES			
16	Properties : 1			
17		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase
18	Vapour/Phase Fraction	0.9986	0.9986	0.0014
19	Temperature: (C)	-28.89	-28.89	-28.89
20	Pressure: (kPa)	1348	1348	1348
21	Molar Flow (kgmole/h)	37.60	37.55	5.212e-002
22	Mass Flow (kg/h)	1087	1086	2.041
23	Std Ideal Liq Vol Flow (m ³ /h)	2.002	2.598	4.396e-003
24	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	1.520e+004	1.600e+004	3.050e+004
25	Mass Enthalpy (kJ/kg)	145.6	145.6	91.95
26	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	5.180	5.186	2.349
27	Mass Entropy (kJ/kg-C)	5.180	5.186	2.349
28	Heat Flow (kJ/h)	1.323e+006	1.325e+006	-2027
29	Molar Density (kgmole/m ³)	0.7773	0.7763	13.75
30	Mass Density (kg/m ³)	21.84	21.80	538.4
31	Std Ideal Liq Mass Density (kg/m ³)	406.0	405.9	464.2
32	Liq Mass Density @Std Cond (kg/m ³)	---	---	461.3
33	Molar Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	46.21	46.14	93.86
34	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	1.644	1.643	2.397
35	Thermal Conductivity (W/m-K)	---	1.973e-002	0.1067
36	Viscosity (cP)	---	9.389e-003	0.1406
37	Surface Tension (dyne/cm)	8.712	---	8.712
38	Molecular Weight	28.10	28.09	39.15
39	Z Factor	---	0.8553	4.826e-002
40	Properties : out			
41		Overall	Vapour Phase	Liquid Phase
42	Vapour/Phase Fraction	0.0000	0.0000	1.0000
43	Temperature: (C)	-20.80	-20.80	-20.80
44	Pressure: (kPa)	2354	2354	2354
45	Molar Flow (kgmole/h)	32.20	0.0000	32.20
46	Mass Flow (kg/h)	932.7	0.0000	932.7
47	Std Ideal Liq Vol Flow (m ³ /h)	2.392	0.0000	2.392
48	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	3.123e+004	4.576e+004	3.123e+004
49	Mass Enthalpy (kJ/kg)	1078	1624	1078
50	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	105.5	139.1	105.5
51	Mass Entropy (kJ/kg-C)	3.643	4.937	3.643
52	Heat Flow (kJ/h)	1.006e+006	0.0000	1.006e+006
53	Molar Density (kgmole/m ³)	14.84	1.617	14.84
54	Mass Density (kg/m ³)	430.0	45.56	430.0
55	Std Ideal Liq Mass Density (kg/m ³)	389.9	383.5	389.9
56	Liq Mass Density @Std Cond (kg/m ³)	---	---	---
57	Molar Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	106.4	63.14	106.4
58	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	3.673	2.241	3.673
59	Thermal Conductivity (W/m-K)	0.1012	2.067e-002	0.1012
60	Viscosity (cP)	6.283e-002	9.800e-003	6.283e-002
61	Surface Tension (dyne/cm)	3.548	---	3.548
62	Molecular Weight	28.97	28.18	28.97
63	Z Factor	7.557e-002	0.6938	7.557e-002
64	Properties : up			
65		Overall	Vapour Phase	
66	Vapour/Phase Fraction	1.0000	1.0000	
67	Temperature: (C)	-90.00	-90.00	
68	Pressure: (kPa)	2305	2305	
69	Molar Flow (kgmole/h)	5.401	5.401	
70	Hyprotech Ltd.			
71	Licensed to: TEAM LND		HYSYS v3.2 (Build 5029)	



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\MCHABANE\BUREAU\LOULOO

Unit Set: SI

Date/Time: Wed Jun 04 15:29:44 2008

Distillation: T-100 @Main (continued)

Properties : up

		Overall	Vapour Phase		
11	Mass Flow (kg/h)	123.9	123.9		
12	Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	0.2101	0.2101		
13	Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	1206	1206		
14	Mass Enthalpy (kJ/kg)	52.57	52.57		
15	Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	112.9	112.9		
16	Mass Entropy (kJ/kg-C)	4.924	4.924		
17	Heat Flow (kJ/h)	6512	6512		
18	Molar Density (kgmole/m3)	1.668	1.668		
19	Mass Density (kg/m3)	38.26	38.26		
20	Std Ideal Liq Mass Density (kg/m3)	589.7	589.7		
21	Liq Mass Density @Std Cond (kg/m3)	---	---		
22	Molar Heat Capacity (kJ/kgmole-C)	34.07	34.07		
23	Mass Heat Capacity (kJ/kg-C)	1.485	1.485		
24	Thermal Conductivity (W/m-K)	2.724e-002	2.724e-002		
25	Viscosity (cP)	1.123e-002	1.123e-002		
26	Surface Tension (dyne/cm)	---	---		
27	Molecular Weight	22.94	22.94		
28	Z Factor	0.9074	0.9074		

SUMMARY

Flow Basis: Molar The composition option is selected

Feed Composition

	1				
34	Flow Rate (kgmole/h)	37.5984			
35		---			
36	Hydrogen	0.0268			
37	Nitrogen	0.0958			
38	Methane	0.0028			
39	Ethylene	0.8303			
40	Ethane	0.0176			
41	Propane	0.0039			
42	i-Butane	0.0226			
43	n-Butane	0.0002			

Flow Basis: Molar The composition option is selected

Feed Flows

	1				
47	Flow Rate (kgmole/h)	37.5984			
48		---			
49	Hydrogen (kgmole/h)	1.0069			
50	Nitrogen (kgmole/h)	3.6026			
51	Methane (kgmole/h)	0.1053			
52	Ethylene (kgmole/h)	31.2197			
53	Ethane (kgmole/h)	0.6611			
54	Propane (kgmole/h)	0.1469			
55	i-Butane (kgmole/h)	0.8490			
56	n-Butane (kgmole/h)	0.0067			

Products

Flow Basis: Molar The composition option is selected

Product Compositions

	up	out			
61	Flow Rate (kgmole/h)	5.4007	32.1976		
62		---	---		
63	Hydrogen	0.1864	0.0000		
64	Nitrogen	0.6671	0.0000		
65	Methane	0.0195	0.0000		
66	Ethylene	0.1267	0.9484		
67	Ethane	0.0003	0.0205		
68	Propane	0.0000	0.0046		
69	i-Butane	0.0000	0.0264		
70	n-Butane	0.0000	0.0002		



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\MCHABANE\BUREAU\LOULOO
Unit Set: SI
Date/Time: Wed Jun 04 15:29:44 2008

Distillation: T-100 @Main (continued)

SUMMARY

Flow Basis: Molar The composition option is selected

Product Flows

	up	out
Flow Rate (kgmole/h)	5.4007	32.1976
Hydrogen (kgmole/h)	1.0069	0.0000
Nitrogen (kgmole/h)	3.6026	0.0000
Methane (kgmole/h)	0.1053	0.0001
Ethylene (kgmole/h)	0.6843	30.5354
Ethane (kgmole/h)	0.0016	0.6595
Propane (kgmole/h)	0.0000	0.1469
i-Butane (kgmole/h)	0.0000	0.0490
n-Butane (kgmole/h)	0.0000	0.0007

Flow Basis: Molar The composition option is selected

Product Recoveries

	up	out
Flow Rate (kgmole/h)	5.4007	32.1976
Hydrogen (%)	100.0000	0.0000
Nitrogen (%)	100.0000	0.0000
Methane (%)	99.9295	0.0705
Ethylene (%)	2.1919	97.8081
Ethane (%)	0.2455	99.7545
Propane (%)	0.0002	99.9998
i-Butane (%)	0.0000	100.0000
n-Butane (%)	0.0001	99.9999

COLUMN PROFILES

Reflux Ratio: 10.00 Reboil Ratio: 1.325 The Flows Option is Selected Flow Basis: Molar

Column Profiles Flows

	Temperature (C)	Pressure (kPa)	Net Liq (kgmole/h)	Net Vap (kgmole/h)	Net Feed (kgmole/h)	Net Draws (kgmole/h)
Condenser	-90.00	2305	54.01	---	---	5.401
1_Main TS	-39.60	2305	69.11	59.41	---	---
2_Main TS	-29.82	2308	74.43	74.51	---	---
3_Main TS	-27.54	2312	75.84	79.83	---	---
4_Main TS	-26.78	2316	75.80	81.24	---	---
5_Main TS	-25.57	2320	72.59	81.20	---	---
6_Main TS	-17.30	2323	80.88	77.99	37.60	---
7_Main TS	-20.84	2327	76.21	48.68	---	---
8_Main TS	-21.82	2331	75.15	44.02	---	---
9_Main TS	-22.05	2335	74.91	42.95	---	---
10_Main TS	-22.06	2339	74.89	42.72	---	---
11_Main TS	-22.02	2342	74.92	42.69	---	---
12_Main TS	-21.95	2346	74.96	42.72	---	---
13_Main TS	-21.85	2350	74.98	42.77	---	---
14_Main TS	-21.63	2354	74.85	42.79	---	---
Reboiler	-20.80	2354	---	42.65	---	32.20

Column Profiles Energy

	Temperature (C)	Liquid Enthalpy (kJ/kgmole)	Vapour Enthalpy (kJ/kgmole)	Heat Loss (kJ/h)
Condenser	-90.00	3.061e+004	1206	---
1_Main TS	-39.60	3.680e+004	3.931e+004	---
2_Main TS	-29.82	3.801e+004	4.328e+004	---
3_Main TS	-27.54	3.814e+004	4.398e+004	---
4_Main TS	-26.78	3.794e+004	4.400e+004	---
5_Main TS	-25.57	3.757e+004	4.381e+004	---
6_Main TS	-17.30	3.557e+004	4.371e+004	---
7_Main TS	-20.84	3.522e+004	4.591e+004	---
8_Main TS	-21.82	3.513e+004	4.641e+004	---
9_Main TS	-22.05	3.510e+004	4.652e+004	---
10_Main TS	-22.06	3.509e+004	4.654e+004	---



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\MCHABANE\BUREAU\LOULOO
Unit Set: SI
Date/Time: Wed Jun 04 15:29:44 2008

Distillation: T-100 @Main (continued)

COLUMN PROFILES

	Temperature (C)	Liquid Enthalpy (kJ/kgmole)	Vapour Enthalpy (kJ/kgmole)	Heat Loss (kJ/h)
11_ Main TS	-22.02	3.506e+004	4.653e+004	---
12_ Main TS	-21.95	3.501e+004	4.647e+004	---
13_ Main TS	-21.85	3.490e+004	4.637e+004	---
14_ Main TS	-21.63	3.465e+004	4.616e+004	---
Reboiler	-20.80	3.123e+004	4.576e+004	---

FEEDS / PRODUCTS

Flow Basis:		Molar							
	Stream	Type	Duty (kJ/h)	State	Flows (kgmole/h)	Enthalpy (kJ/kgmole)	Temp (C)		
21	qcond	Energy	6.756e+005						
	up	Draw	---	Vapour	5.401	1206	-90.00		
23	1_ Main TS								
24	2_ Main TS								
25	3_ Main TS								
26	4_ Main TS								
27	5_ Main TS								
28	6_ Main TS	1	Feed	Mixed	37.60	3.520e+004	-28.89		
29	7_ Main TS								
30	8_ Main TS								
31	9_ Main TS								
32	10_ Main TS								
33	11_ Main TS								
34	12_ Main TS								
35	13_ Main TS								
36	14_ Main TS								
37	q reb	Energy	3.641e+005						
	out	Draw	---	Liquid	32.20	3.123e+004	-20.80		

SETUP

Sub-Flowsheet

Feed Streams			Product Streams		
Internal Stream	External Stream	Transfer Basis	Internal Stream	External Stream	Transfer Basis
q reb	q reb @Main	None Req'd	qcond	qcond @Main	None Req'd
1	1 @Main	P-H Flash	up	up @Main	P-H Flash
			out	out @Main	P-H Flash

VARIABLES

Column Flowsheet Vars Available as Parameters

Data Source	Variable	Component	Description

COMPONENT MAPS

Feed Streams

Feed Name	In to SubFlowSheet	Out of SubFlowSheet
q reb		
1		

Product Stream

Product Name	In to SubFlowSheet	Out of SubFlowSheet
qcond		
up		
out		

DYNAMICS

Vessel Dynamic Specifications

Vessel	Condenser	Reboiler
Diameter (m)	1.193	1.193
Height.0 (m)	1.789	1.789



TEAM LND
Calgary, Alberta
CANADA

Case Name: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\MCHABANE\BUREAU\LOULOO

Unit Set: SI

Date/Time: Wed Jun 04 15:29:44 2008

Distillation: T-100 @Main (continued)

9	Volume.0	(m3)	2.000 *	2.000 *
10	Liquid Volume Percent	(%)	50.00 *	50.00 *
11	Level Calculator		Horizontal cylinder	Horizontal cylinder
12	Fraction Calculator		Use levels and nozzles	Use levels and nozzles
13	Vessel Delta P	(kPa)	0.0000 *	0.0000 *
14	Fixed Vessel P Spec	(kPa)	2305	2354
15	Fixed P Spec Active		Not Active	Not Active

Other Equipment in Column Flowsheet

Holdup Details

	Pressure (kPa)	Volume (m3)	Bulk Liquid Volume (m3)
23 Condenser	0.0000	0.0000 *	---
24 1_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
25 2_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
26 3_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
27 4_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
28 5_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
29 6_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
30 7_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
31 8_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
32 9_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
33 10_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
34 11_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
35 12_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
36 13_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
37 14_Main TS	0.0000	0.0000 *	---
38 Reboiler	0.0000	0.0000 *	---

NOTES

41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70