

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Saad Dahleb -BLIDA 1-

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN

Option :Génie des polymères

Influences des paramètres opératoires sur les propriétés du Polyéthylène Haute Densité et les performances de réacteur de polymérisation

Présenté par :

AIT IDIR Réda

LATTER Abdenour

Encadreur :

DR.BOUTEMAK Khalida

Année universitaire : 2019/2020

Remerciement

Nos remerciements vont en premier à Dieu tout puissant pour la volonté, la patience et surtout la santé qu'il nous a donné pour terminer notre mémoire.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier vivement notre encadreur madame Boutemak pour son soutien sans faille à tout moment. Ses précieux conseils tout au long de notre travail nous ont été d'un précieux apport durant toute cette période.

Nos vifs remerciements s'adressent aux membres de jurés et tous les enseignants du département de génie des procédés et aux travailleurs de complexe CP2K surtout aux ingénieurs de production pour leur amabilité, leurs conseils et l'aide qu'ils nous ont apportés tout au long notre séjour.

الملخص :

في هذا العمل، قمنا بدراسة تأثير معلمات التشغيل على خصائص البولي إيثيلين عالي الكثافة باستخدام عملية فيليبس. يعتبر البولي إيثيلين عالي الكثافة متوافق إذا كان لديه فهرس معين من التدفق والكثافة والحد الأدنى من محتوى الرماد، يتم اختبار هذه الخصائص تجريبياً على الدرجات المختلفة من البولي إيثيلين عالي الكثافة باستخدام طرق القياس، ويتم الحصول على هذه الخصائص من خلال التعامل مع المتغيرات الأخرى التي تعتمد على المتبادل مثل تركيز الإيثيلين ودرجة الحرارة وإنتاجية العامل المحفز وتركيز الهيدروجين والهكسان.

النتائج التي تم الحصول عليها في هذا العمل تندرج ضمن معايير البولي إيثيلين عالي الكثافة المتوافقة.

كلمات مفتاحية: عملية فيليبس، البولي إيثيلين عالي الكثافة، تركيز الإيثيلين، الكثافة.

Résumé :

Dans ce travail on a étudié l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés du polyéthylène haute densité en utilisant le procédé PHILIPS (PF).

Un PEHD est considéré conforme s'il possède un certain indice de fluidité, densité et un minimum de teneur en cendre, Le contrôle de ces propriétés se fait expérimentalement par des méthodes de mesure, ces caractéristiques sont obtenues par la manipulation d'autres variables interdépendantes telles que la concentration de l'éthylène, la température, la productivité du catalyseur, de l'hexène.

Les résultats obtenus dans ce travail sont dans les normes d'un PEHD conforme.

Mots clés : Procédé PHILIPS (PF), PEHD, la concentration de l'éthylène, indice de fluidité, densité.

Abstract:

In this work we studied the influence of the operating parameters on the properties of high density polyethylene using the PHILIPS process (PF).

An HDPE is considered compliant if it has a certain melt index, density and minimum ash content. These properties are tested experimentally using measurement methods, these characteristics are obtained by handling other interdependent variables such as ethylene concentration, temperature, catalyst productivity, hexene concentration.

The results obtained in this work are within the standards of a compliant HDPE.

Key words: PHILIPS process (PF), HDPE, ethylene concentration, melt index, density.

Liste des tableaux

Tableau III.1 : La variation du MI en fonction de la concentration d'éthylène.....	21
Tableau III.2 : La variation du MI en fonction de la température du réacteur.....	23
Tableau III.3 : La variation du MI en fonction du taux des solides.....	25
Tableau III.4 : La variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène.....	28
Tableau III.5 : La variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur.....	31

Liste des figures

Figure I-1: Demande global de polymères en Millions Metric Tons.....	4
Figure I-2: Consommation mondiale de PEHD 2014.....	5
Figure I.3: Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal.....	6
Figure I.4: Mécanisme de polymérisation par catalyse d'oxyde de chrome.....	6
Figure I.5: Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta.....	7
Figure I.6: Mécanisme de polymérisation par catalyse Ziegler-Natta.....	7
Figure II.1: Position géographique du CP2K.....	8
Figure II.2: Traitement de l'éthylène dans la série des traiteurs.....	11
Figure II.3: Le système de dégazage d'hexène.....	12
Figure II.4: Le Système de dégazage de l'isobutane frais.....	13
Figure II.5: Activateur du catalyseur.....	14
Figure II.6: Activation du catalyseur.....	14
Figure II.7: Réacteur de polymérisation.....	15
Figure II.8: Purification et récupération des gaz de purge et de recyclage.....	17
Figure II.9: Colonne de purification de l'isobutane.....	17
Figure II.10 : Système de finition et d'ensachage de PEHD.....	18
Figure III.1: Photo de plastomère utilisé dans l'analyse l'indice de fluidité.....	20
Figure III.2 : Variation du MI en fonction de la concentration de l'éthylène.....	22
Figure III.3 : Variation du MI en fonction de la température du réacteur.....	24
Figure III.4 : Variation du MI en fonction du taux de solides.....	26
Figure III.5: Séries des photos du dispositif utilisé dans l'analyse de densité.....	27
Figure III.6 : Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène.....	29
Figure III.7: Séries des photos du dispositif utilisé dans l'analyse de la teneur en cendre.....	30
Figure III.8: la variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur.....	31
Figure III.9 : Les signes d'encrassement.....	33
Figure III.10 : Courbe d'encrassement.....	34

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de Saad Dahleb BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Présenté par :

LATTER Abdenour

AIT IDIR Réda

ABSTRACT of

**Influences of Operating Parameters on
HDPE Properties and Polymerization
Reactor Performance**

Encadreur :

DR. BOUTEMAK Khalida

Année universitaire : 2019/2020

Polymed's high-density polyethylene unit located in Skikda ALGERIA uses a single line to produce 130,000 tons per year of homopolymer or copolymer resin using the PHILLIPS process.

The polymers produced have a density of 0.935 to 0.965 and a melt index of 0.10 to 36 and more.

The diluent, isobutane after purification and drying is used firstly to transport and maintain pressure in the catalyst system (fresh isobutane) and secondly to transport the polymer in suspension in the reactor (recycling isobutane).

Hexene-1 is degassed, dried and then added to the reactor feed stream. It is used in small quantities to produce copolymers with specific properties for specific uses.

Reaction-grade ethylene is treated to remove any poison (such as water, acetylene, oxygen, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen sulfide, methanol, and organic compounds containing sulfur, oxygen, or halogens) and then fed to the reactor.

Ethylene and hexene-1 for copolymers react in a closed-loop reactor full of liquid (isobutane) in the presence of a polymerization catalyst.

The polymer is produced as discrete particles in an isobutane/polymer slurry circulating at high speed. The polymer particles are decanted and extracted periodically to maintain a constant concentration of polymer in the reactor.

When the unit produces XPF resins, the rate of H_2/C_2H_4 molar concentration and the rate of hexene-1/ C_2H_4 mass concentration in the reactor are closely monitored and are indicators of the desired reactor control.

The polymer slurry is decanted from the reactor discharges by the settling lugs and heated in the flash lines on its way to the flash chamber.

In the flash chamber, most of the isobutane is separated from the polymer.

The flashed gas vapor passes through entrained polymer retention equipment (cyclones, bag filters and guard filters).

The polymer from the bottom of the flash chamber, passes through two sequential valves to the purge column.

The steam from the hydrocarbon gases is entrained to the top by the recycle purge gas flowing upward through the polymer bed.

These vapors are recovered and recycled to the process via the purge gas compressor and the purge gas recovery system.

Nitrogen is also recovered for recycling to the system.

The polymer level in the purge column is automatically controlled by a gamma ray level controller which, depending on the level, varies the speed of the rotary valve installed at the bottom of the purge column.

The polymer is conveyed through a closed loop nitrogen system to one of the fluff silos where additional nitrogen purges are provided.

The polymer can be alternatively conveyed to the extruder by bypassing the fluff storage silos.

The polymer entrained with the hydrocarbon vapor is recovered from the cyclones and bag filters.

Guard filters are used as a safety device in case the bag filters break.

The hydrocarbon vapour is compressed and then recycled to the recycling isobutane purification system.

The isobutane stream is fed to the recycled isobutane column. Hexene-1 and heavy metals (polymers, oils, hexane) are removed from the bottom and sent to the dehexanizer (hexene-1 recovery column).

The isobutane is recovered as an overhead stream and returned to the recycling isobutane storage tank, which will be used to feed the reactor.

The heavy stream from the bottom of the dehexanizer is sent to the flare.

The top stream is sent to the recycle gas compressor.

The light compounds with ethylene are taken from the head of the vent column installed on the accumulator of the isobutane recycle column.

To reduce diluent losses, the vapour from the recycle column head accumulator passes through the ethylene column vent and the refrigerated ethylene vent column condenser where the diluent condenses and returns to the column and the ethylene-rich light stream is returned to the ethylene unit at the Skikda plastics complex.

The polymer from the purge column can be stored as fluff in the fluff storage silos or sent directly to the extruder.

The fluff is normally extruded into granules and homogenized in batches.

The results of the analyses will determine the subsequent disposition of the batch. The lot may be bagged and shipped, bagged and stored, shipped directly in bulk in tanker trucks (cassettes) or mixed with another off-spec lot to bring it closer to commercial specifications.

The reaction temperature controls the MI of the polymer.

The addition rate of hexene-1 controls the density of the polymer.

Table des matières

Remerciement.....	
Résumé.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures.....	
Table des matières.....	
Introduction générale.....	1
Problématique.....	2
Chapitre I : Généralité sur les polyéthylènes.....	3
I.1 Les polymères.....	3
I.2 Les polyéthylènes.....	3
I.3 Le polyéthylène haute densité.....	4
I.3.1 Repères historique.....	4
I.3.2. La consommation mondiale de PEHD.....	4
I.3.3. Les voies de fabrication du polyéthylène haute densité.....	5
I.3.3.1. Polymérisation catalysée par un oxyde métallique (Phillips).....	5
I.3.3.2. Polymérisation de type Ziegler-Natta.....	7
Chapitre II : Présentation du complexe pétrochimique CP2K.....	8
II.1 Implantation de l'usine.....	8
II.2 Description de l'usine.....	9
II.3 Description générale du procédé.....	9
II.3.1 Traitement des matières premières et activation de catalyseur.....	10
II.3.2 Le réacteur et la zone de purification et de récupération.....	15
Chapitre III : Partie pratique.....	19
III.1 Introduction.....	19
III.2 Certificat d'analyse.....	19
III.3 Influence des paramètres opératoires sur les propriétés du PEHD.....	19
III.3.1. L'indice de fluidité (Melt index).....	20
III.3.1.1. Appareillage.....	20
III.3.1.2. Mode opératoire.....	21
III.3.1.3. Les paramètres influençant l'indice de fluidité.....	21
III.3.1.3.1. La concentration d'éthylène.....	21
III.3.1.3.2. La température du réacteur.....	23
III.3.1.3.3. Le taux des solides.....	25
III.3.2. La densité du PEHD.....	27
III.3.2.1. Mode opératoire.....	27
III.3.2.2. Les paramètres influençant la densité du PEHD.....	28

III.3.3. La teneur en cendre	30
III.3.3.1. Mode opératoire	30
III.3.3.2. Les paramètres influençant la teneur en cendre.....	31
III.4. L'encrassement du réacteur (le fouling)	32
III.4.1. Types d'encrassement.....	32
III.4.1.1. Encrassement copolymère.....	32
III.4.1.2. Encrassement homopolymère	32
III.4.1.3. Encrassement par les solides	32
III.4.2. Les signes d'encrassement.....	33
III.4.3. Les actions à prendre lors d'un encrassement.....	34
Conclusion générale	35
Bibliographie	36
Annexe A	37

Introduction générale

Depuis 1950, la production mondiale n'a cessé d'augmenter, mais c'est à partir de 1970 que cette augmentation est devenue plus sensible et ne cesse de le devenir d'avantage jusqu'à aujourd'hui. En 2010, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 265 millions de tonnes. Le polyéthylène à lui seul représente un quart de cette production en raison de son faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. De plus ce polymère permet une mise en forme généralement aisée telle que l'extrusion ou l'injection. Il possède également d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire). [2]

La demande en polyéthylène ne fait que croître à travers le monde et l'Algérie n'échappe pas à cette tendance. Ainsi, pour satisfaire le marché national, l'Algérie a acquis l'unité POLYMED qui se trouve au niveau du COMPLEXE POLYMERES 2SKIKDA(CP2K) afin de réduire ses importations en polyéthylène et essayer d'aller dans le sens de l'exportation.

Ce manuscrit s'articule en trois chapitres, le premier chapitre représente une généralité sur le polyéthylène, le deuxième chapitre est consacré à la présentation de l'usine de CP2K et la description du procédé de production du polyéthylène haute densité (PEHD). Le troisième chapitre décrira l'étude expérimentale effectuée au sein de CP2K ainsi que les résultats expérimentaux et leurs interprétations. Le travail est achevé par une conclusion générale.

Problématique

Le complexe POLYMED de production du PEHD connaît des difficultés à cause de certains problèmes liés à la commercialisation et l'approvisionnement en matières premières notamment le C_2H_4 et H_2 .

Ce travail consiste à trouver des solutions rapides et efficaces afin de :

1/ obtenir un produit de qualité avec une consommation minime.

2/ trouver une autre option pour remplacer L'H₂ et diversifier la production parce que l'installation d'une nouvelle unité de production d'H₂ ou de stockage aura un impact négative sur l'occupation du sol (distances de sécurité à respecter) .

3/ minimiser les couts et augmenter les gains.

CHAPITRE I : Généralités sur les polyéthylènes

I.1. Les polymères :

On appelle polymère une grande molécule c'est-à-dire de très longues chaînes constituées de plusieurs milliers d'unités fondamentales appelées monomères reliées bout à bout par des liaisons covalentes. [3]

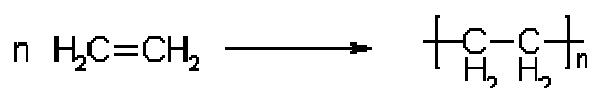
Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, les protéines

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, les polyestères et les polyamides.[3]

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.[4]

I.2. Les polyéthylènes :

Le polyéthylène, est la polyoléfine la plus anciennement préparée industriellement, il est issu de la polymérisation du monomère éthylène gazeux seul pour former un homopolymère.



Ou en présence d'un comonomère de type 1-alcène pour former un copolymère.

Les PE (polyéthylènes) font partie des thermoplastiques parmi toutes les matières plastiques. C'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible. Mais ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation :

- A partir d'une méthode à haute pression, on obtient un polymère très ramifié appelé PEBD (le polyéthylène basse-densité)

A l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir PEHD (le polyéthylène haute densité).

- Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEMD (moyenne densité), mais c'est en réalité un intermédiaire entre les 2 formes et n'a pas de caractéristiques particulières ou intéressantes qui méritent d'être développée. [4]

Pour ce qui est de sa caractérisation, le PE doit répondre à 2 exigences :

- ✓ être apte à subir des conditions industrielles qui le fait passer de granules à l'objet fini (film, bouteille)
- ✓ conférer à l'objet fini les propriétés nécessaires à son usage : transparence pour un film, stabilité dimensionnelle pour une pièce injectée, absence de "neck-in" pour une enduction. [4]

I.3. Le polyéthylène haute densité (PEHD) :

I.3.1. Repères historiques :

- 1951 : apparaissent les premiers brevets sur le PE linéaire de haute densité, le 28 avril, dépôt par la société Standard Oil avec un catalyseur à base d'oxyde de molybdène, et le 2 août, dépôt par la société DUPONT.
- 1953 : brevet PHILLIPS (catalyseur à oxyde de chrome) et brevet ZIEGLER (catalyseur Ziegler-Natta).
- 1955 : production industrielle de PE haute densité par catalyse Ziegler.
- 1956 : production industrielle par PHILLIPS. [4]

I.3.2. La consommation mondiale de PEHD :

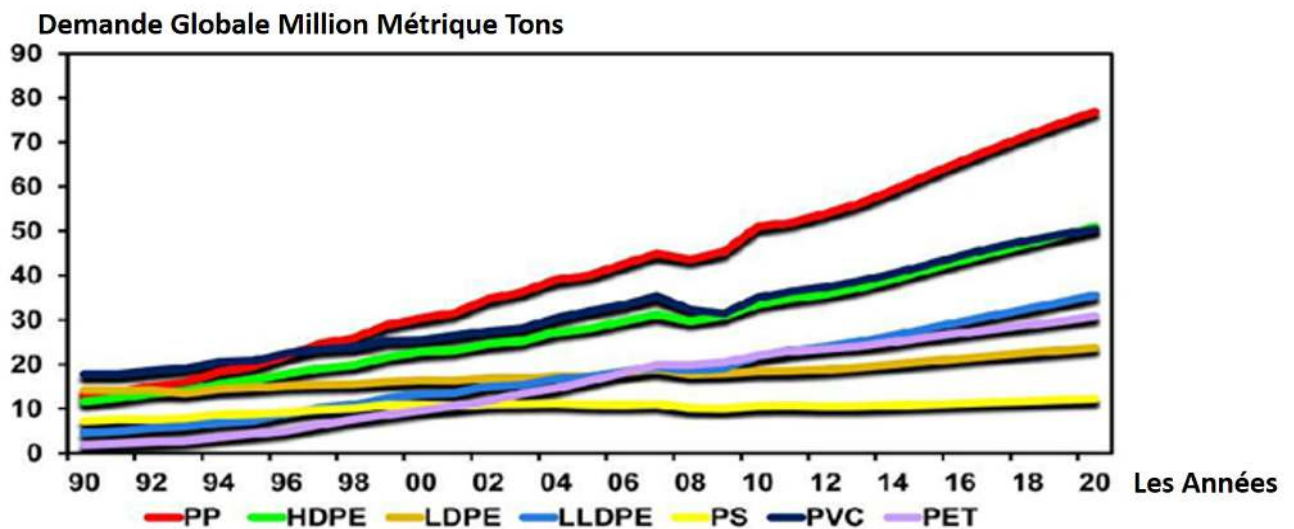


Figure I-1: Demande global de polymères en million Métrique Tons

La figure I-1 représente en termes de volume le classement des matériaux plastique , le PEHD est le troisième matériau plastique des produits de base dans le monde après le polychlorure de vinyle et le polypropylène entre 1990 jusqu'au 2020.

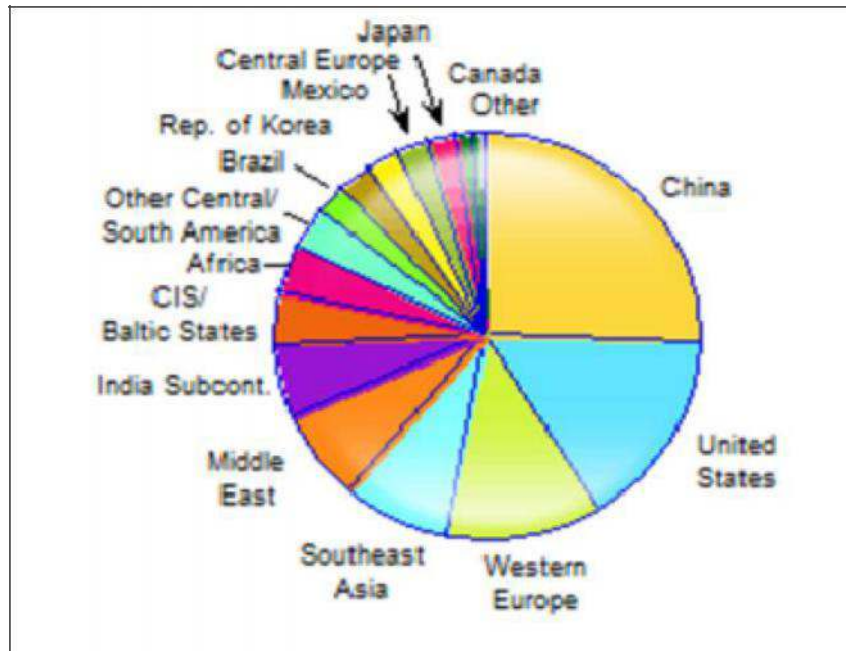


Figure I-2: Consommation mondiale de PEHD 2014

La consommation mondiale de HDPE est tirée par la demande chinoise, qui représente **23.5%** du total du monde. Les États-Unis suivent, avec environ **20.5%** du total en 2014. La production du Moyen-Orient est envoyée principalement en Chine, mais dans la prochaine décennie, la Chine va devenir beaucoup plus autonome. Au cours des cinq prochaines années, la consommation de PEHD mondiale devrait croître à environ **4,5%** par an.[5]

I.3.3. Les voies de fabrication du polyéthylène haute densité :

Les deux voies essentielles pour la fabrication du PEHD sont:

I.3.3.1. Polymérisation catalysée par un oxyde métallique (Phillips):

Ce type de polymérisation a lieu dans des conditions de température et de pression moyennes.

La méthode la plus couramment employée vient du procédé Phillips. Les oxydes de chrome (Figure I.1) 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. [6-8]

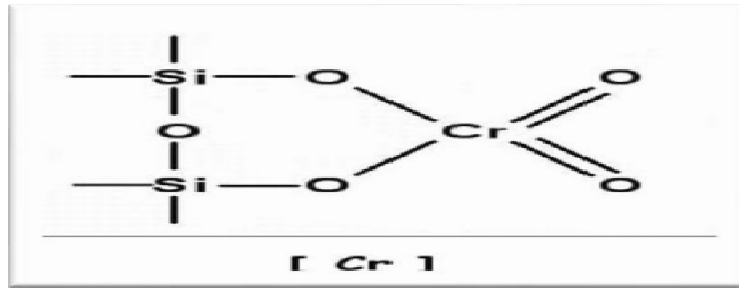


Figure I.3: Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal. [11]

Un mécanisme probable est proposé en Figure I.2. 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 selon les mécanismes. La polymérisation prend alors place à partir du site actif comprenant une liaison

Cr-C qui complexe une molécule d'éthylène. Cette molécule s'insère alors entre les atomes de chrome et de carbone, l'opération se répète pour former la chaîne polymère. [6-8]

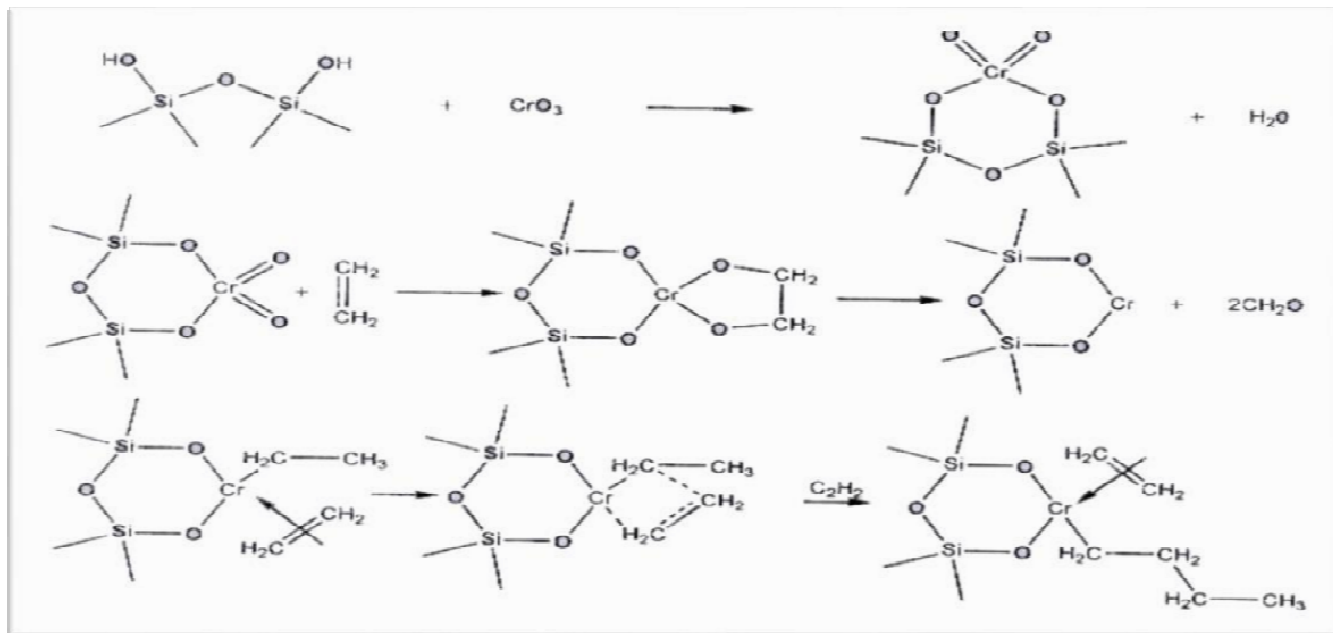


Figure I.4: Mécanisme de polymérisation par catalyse d'oxyde de chrome. [11]

I.3.3.2. 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. De manière générale, ils consistent en un complexe entre un organométallique, avec un sel de métal de transition, L'exemple le plus typique pour la synthèse de PEHD, présenté en Figure I.3, est le cas du chlorure de triéthyl aluminium (AlEt_3) avec le tétrachlorure de titane (TiCl_4).[6-10]

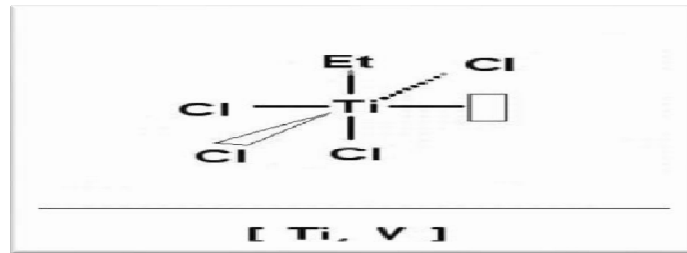


Figure I.5: Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta.[11]

Le site actif de cette polymérisation comprend un atome de titane complexe 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. [6-10]

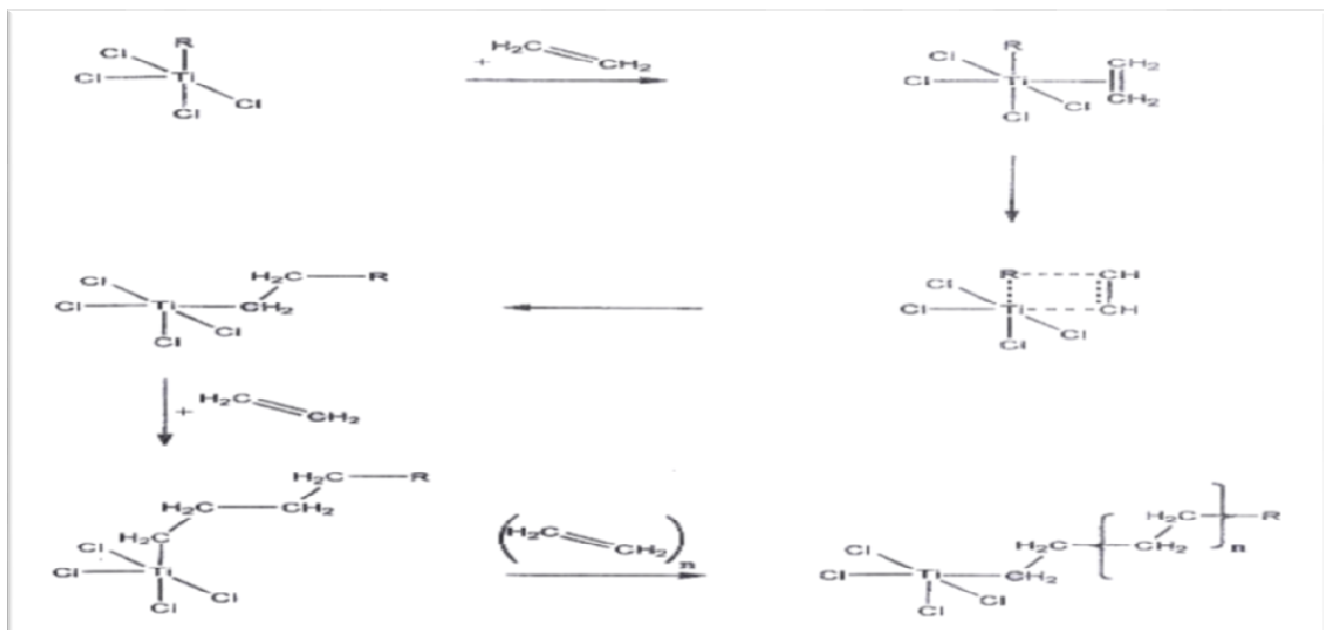


Figure I.6: Mécanisme de polymérisation par catalyse Ziegler-Natta. [11]

CHAPITRE II : Présentation du complexe pétrochimique CP2K

II.1. Implantation de l'usine :

Le complexe pétrochimique CP2K est implanté à l'intérieure 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 du niveau 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 pétrochimique 1 de SKIKDA).

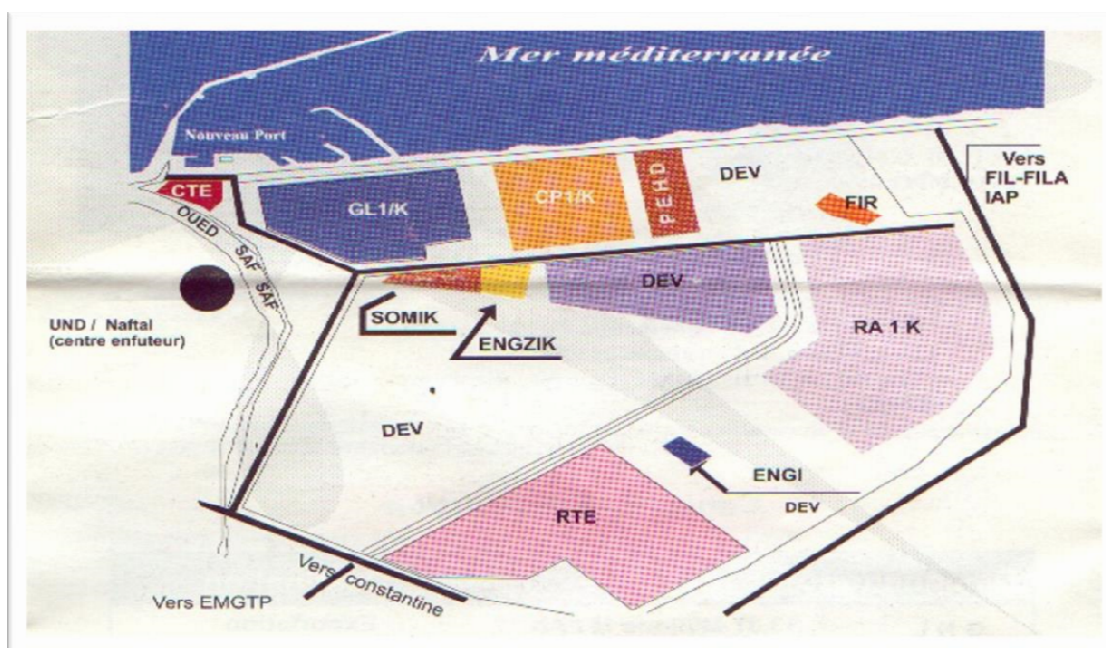


Figure II.1: Position géographique du CP2K

II.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. Le complexe est composé de quatre 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 au réacteur 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), ensachage.

□ **Zone bâtiment** : Comme son nom l'indique, c'est dans cette zone qu'on trouve : le bloc administratif et des finances, la cantine et les vestiaires, le bloc sécurité et infirmerie, le magasin des pièces de rechanges et l'atelier de maintenance, la sous station haute et basse tension ainsi que la salle de contrôle et le laboratoire.

II.3. Description générale du procédé :

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

Procédé Phillips (PF)

Procédé Ziegler-Natta (XPF)

Mais depuis son premier démarrage, elle n'utilise que le procédé Phillips, car le catalyseur utilisé dans le procédé Ziegler est cher comparé à celui utilisé dans le 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 : la charge principale.
- l'isobutane en phase liquide : 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 entre 93 et 110°C, selon le grade à produire.

La pression : entre 42 et 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.

II.3.1. Traitement des matières premières et activation du catalyseur :

- L'éthylène est le principal réactif du procédé, il est reçu à l'Usine, moyennant une tuyauterie provenant de l'Installation d'éthylène adjacente à celle-ci, à 16,9 kg/cm²g et à température ambiante.

En ligne générale, le courant d'éthylène passe en premier lieu par le réacteur d'élimination d'acétylène. Du fond de celui-ci, il s'écoule vers le Séparateur d'aspiration du compresseur d'éthylène où la pression s'élève. L'éthylène entre par la tête dans le réacteur d'élimination d'oxygène, d'où il se dirige vers le Réacteur d'élimination du monoxyde de carbone en traversant les deux dans le sens descendant. De celui-ci l'éthylène traverse dans le sens ascendant le réacteur d'élimination de dioxyde de carbone, d'où il est dirigé vers le sécheur d'éthylène. [11] [12]

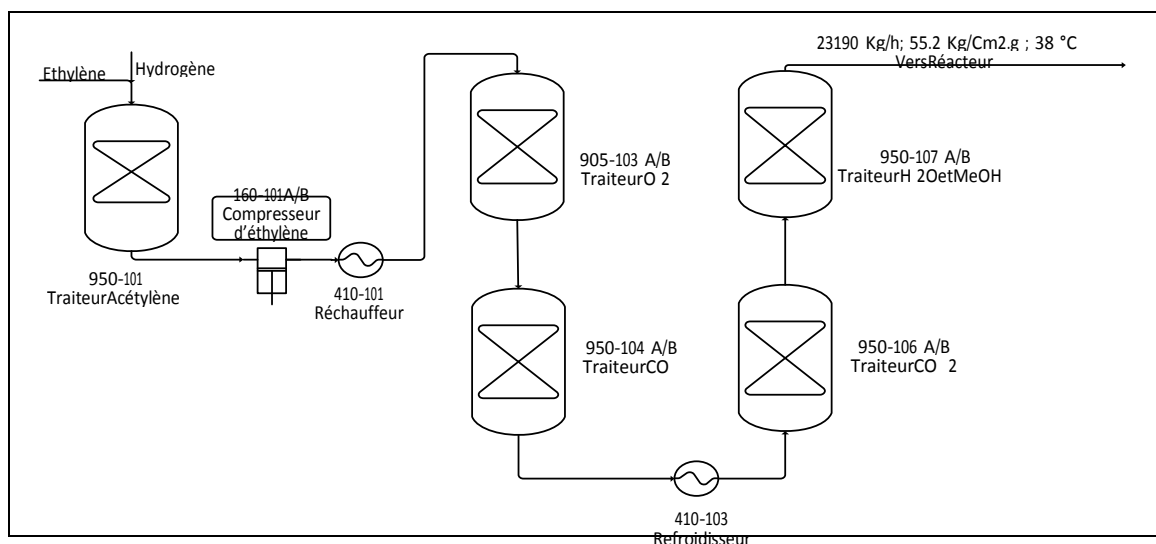


Figure II.2: Traitement de l'éthylène dans la série des traiteurs. [11]

- L'hexène est un comonomère qui s'additionne au réacteur pour la production de copolymères. Les comonomères en petites quantités altèrent la structure moléculaire du polymère et changent donc ses propriétés physiques. La densité du produit est contrôlée par l'addition d'hexène, ainsi c'est dans l'hexène que se trouve l'antistatique (produit qui empêche l'encrassement des parois) au sein du pot d'addition de l'antistatique.

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 une colonne de dégazage. Celle-ci est composée de deux lits de 0,50 m chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable, pour l'élimination de l'eau et d'autres composés légers présents dans le courant d'hexène.

La colonne dispose en tête d'un plateau de cheminée, avec extraction latérale pour, 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, qui fonctionne par l'adsorption de celle-ci dans les tamis moléculaire. [11] [12]

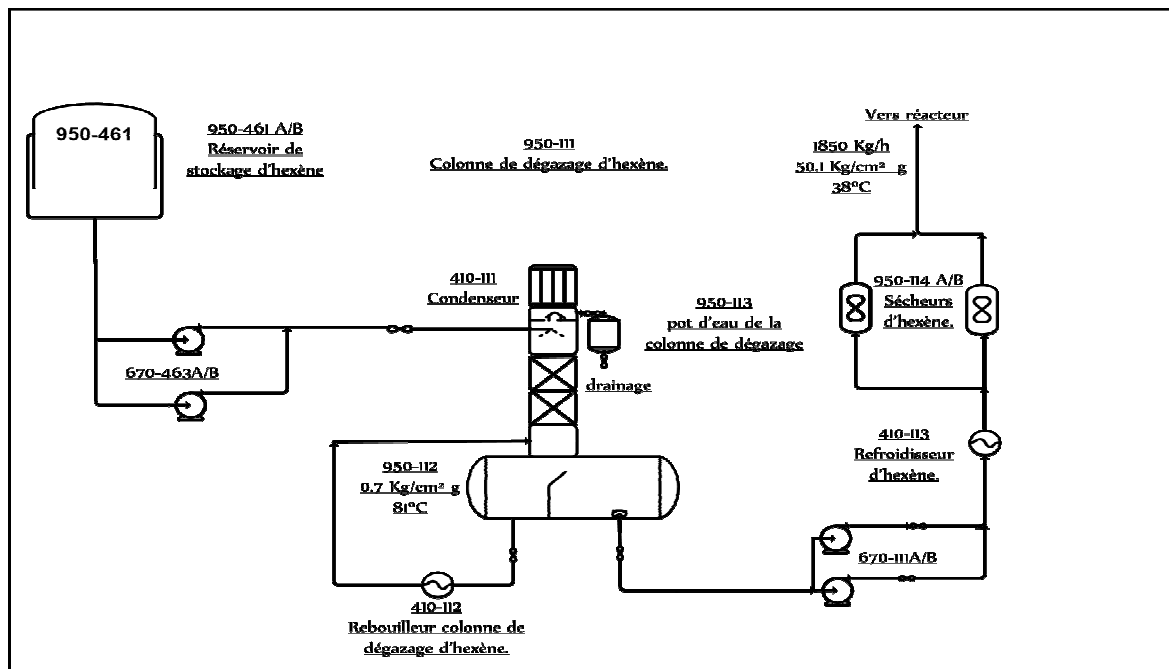


Figure II.3: Le système de dégazage d'hexène

L'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 du catalyseur, dans le système d'addition de co-catalyseur, 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 une colonne de dégazage, à une pression de design de $10,7 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ et une température de design de 90°C . Elle est composée de deux lits de $0,40 \text{ m}^3$ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable d'un diamètre de 25mm , pour l'élimination de l'eau et d'autres matières légères du courant d'isobutane. La colonne dispose en tête d'une cheminée et d'un plateau de soutirage pour recueillir l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête.

A la sortie de la colonne, l'isobutane est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau, qui fonctionne par adsorption à l'aide de tamis moléculaires.[11] [12]

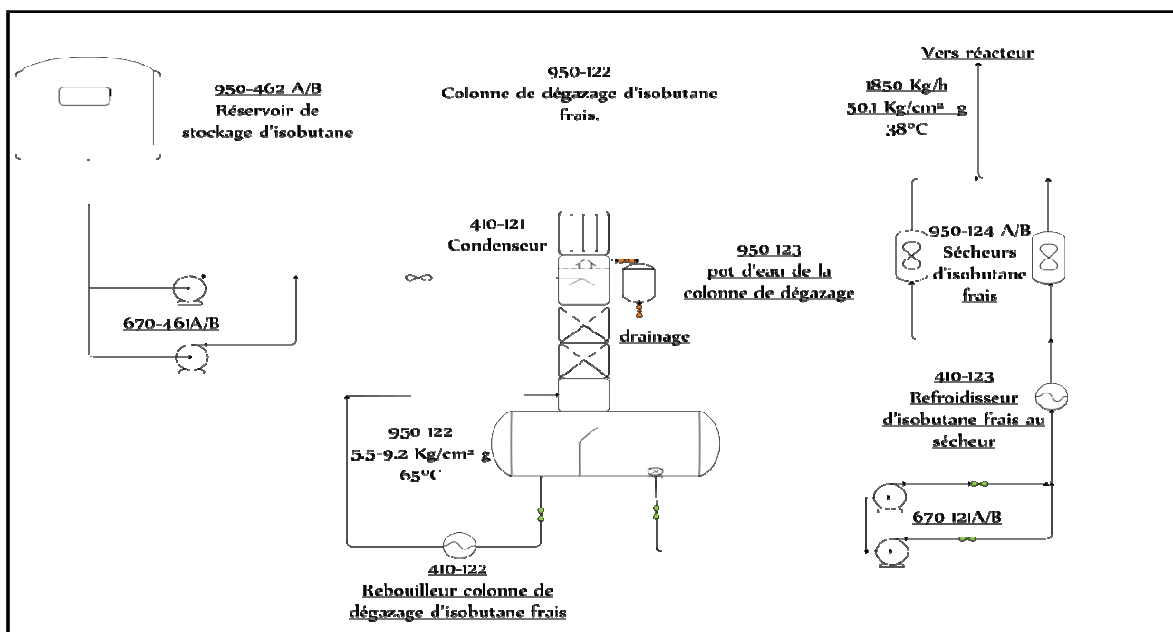


Figure II.4: Le Système de dégazage de l'isobutane frais

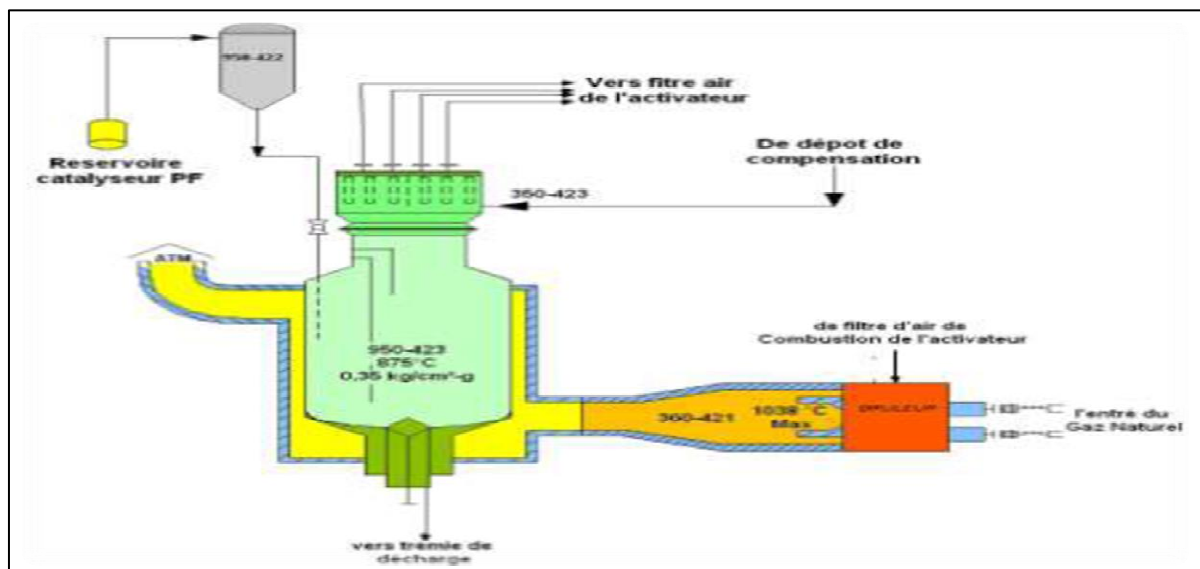
-**L'isobutane de recyclage :** est l'essentiel de l'isobutane utilisé dans l'unité car il est récupéré dans presque sa totalité. Il est pompé du réservoir de stockage vers les sécheurs d'isobutane de recyclage. Il alimente les sécheurs à travers le refroidisseur, dans lequel la

chaleur générée lors du pompage est éliminée. Après le refroidisseur, l'eau est éliminée du courant d'isobutane après condensation par extraction latérale et reste retenue dans un lit de tamis moléculaires (drainage). L'isobutane de recyclage, sec et purifié, est utilisé comme solvant (milieu réactionnel) dans le réacteur. [11] [12]

- Le catalyseur de la réaction de polymérisation de type PF (PHILLIPS) exige un processus préalable d'oxydation sur lit fluidisé moyennant de l'air chaud sec, à des températures qui atteignent 982°C. Le principal objectif de l'activation du catalyseur est d'éliminer l'eau et les volatiles par le contact avec de l'air sec et chaud dans un lit fluidisé. En plus de l'élimination de l'eau du catalyseur, a lieu le changement de l'état d'oxydation du chrome, de Cr⁺³ à Cr⁺⁶.

Dans le réacteur, en contact avec l'éthylène, la valence du chrome passe de Cr⁺⁶ à Cr⁺². Le Cr⁺² polymérise l'éthylène en polyéthylène.

Le catalyseur PHILIPS est ajouté au réacteur sous forme d'une solution de catalyseur en isobutane frais (boue de catalyseur). Le catalyseur de chrome (PF) déjà activé, est additionné comme une poudre sèche, depuis les trémies de décharge du catalyseur, jusqu'aux Dépôts du catalyseur où il est mélangé avec de l'isobutane frais qui est alimenté par le fond du dépôt. L'Alimentation du catalyseur au réacteur s'effectue moyennant les alimentateurs de catalyseur PF, avec un volume de dosage de 35cm³. [11] [12]



FigureII.5: Activateur du catalyseur

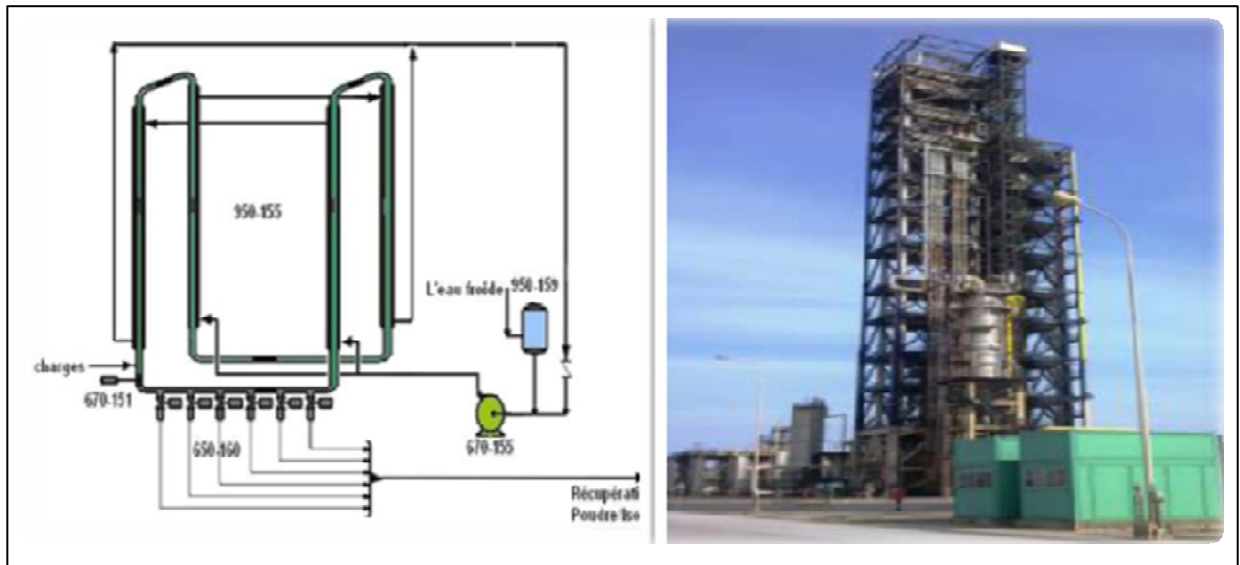


FigureII.6: Activation du catalyseur

II.3.2. Le réacteur et la zone de purification et de récupération :

- Le réacteur est une tuyauterie de diamètre interne de 560 mm en forme de boucle, composé de quatre tronçons verticaux, unis par des tronçons horizontaux. 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.

Le réacteur dispose de six pattes de décantation, de tuyauteries longues de 2210mm et de diamètre extérieur de 27,3 mm . 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. [4]



FigureII.7: Réacteur de polymérisation

- Le mélange déchargé du réacteur par l'intermédiaire des vannes de décharge de produit, PTO, réduit sa pression de $42,2 \text{ kg/cm}^2\text{g}$, pression normale d'opération dans le réacteur, à $0,37 \text{ kg/cm}^2\text{g}$, pression normale d'opération dans la chambre de flash. Il est transporté du réacteur jusqu'à la chambre de flash au moyen des lignes de flash. Dans celles-ci, le mélange est réchauffé par de l'eau chaude et on favorise la vaporisation de l'isobutane, l'éthylène, l'hexène et l'hexane présents. Les vapeurs d'hydrocarbure sortent par la tête de la Chambre de flash et se dirigent au système de purification et de récupération du solvant du gaz de recyclage. Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la Chambre de flash vers la Colonne de purge[4].

L'hydrocarbure présent dans les pores de polymère, est éliminé dans la colonne de purge. A la base de celle-ci, on injecte de l'azote pour séparer les traces d'hydrocarbure. Le polymère déjà sec se décharge par le fond de celle-ci vers les silos de poudre au moyen de transport pneumatique. La vapeur du gaz de purge, qui sort par la tête de la Colonne de purge, 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. [11] [12]

- On a prévu un dispositif de secours pour le réacteur, la Chambre de flash alternative .En cas de feu, de défaillance de la pompe du réacteur , d'obstructions dans les lignes entre les pattes de décantation du réacteur et la Chambre de flash, le contenu du réacteur est envoyé à la Chambre de flash alternative. La vapeur du réservoir de

décharge, se dirige par la tête de ce dernier vers Cyclone de fines de la Chambre de flash, pour s'incorporer au système de purification et de récupération du solvant de gaz de recyclage. Le polymère, depuis le réservoir de décharge, se décharge par le fond de ce dernier au sol ou est transféré par transport pneumatique aux silos de poudre. [11] [12]

- Le gaz de flash provenant de la tête de la chambre de flash ou de la chambre de flash alternative va être soumis à un système d'élimination de solides et de purification et récupération du solvant. Pour cela, le gaz de flash, après avoir traversé le Cyclone de fines de la Chambre de flash, est envoyé au filtre à manches de la chambre de flash et au Filtre de garde de gaz de recyclage, pour récupérer les solides qu'entraîne le courant. Une fois les solides récupérés, le gaz est envoyé vers un système de purification du gaz à travers le Compresseur de gaz de recyclage. Après la compression, le courant entre dans la colonne d'isobutane de recyclage pour séparer l'isobutane des composants comme l'éthylène, l'hexène, l'hexane et autres matières lourdes qu'il comporte. Le produit d'extraction latérale de la colonne est de l'isobutane de recyclage récupéré qui est envoyé au stockage. Le courant du fond de la colonne d'isobutane de recyclage est envoyé à la Colonne deshexaniseuse d'où l'hexène/hexane récupéré par le fond de cette dernière, est envoyé à la torche. [11] [12]

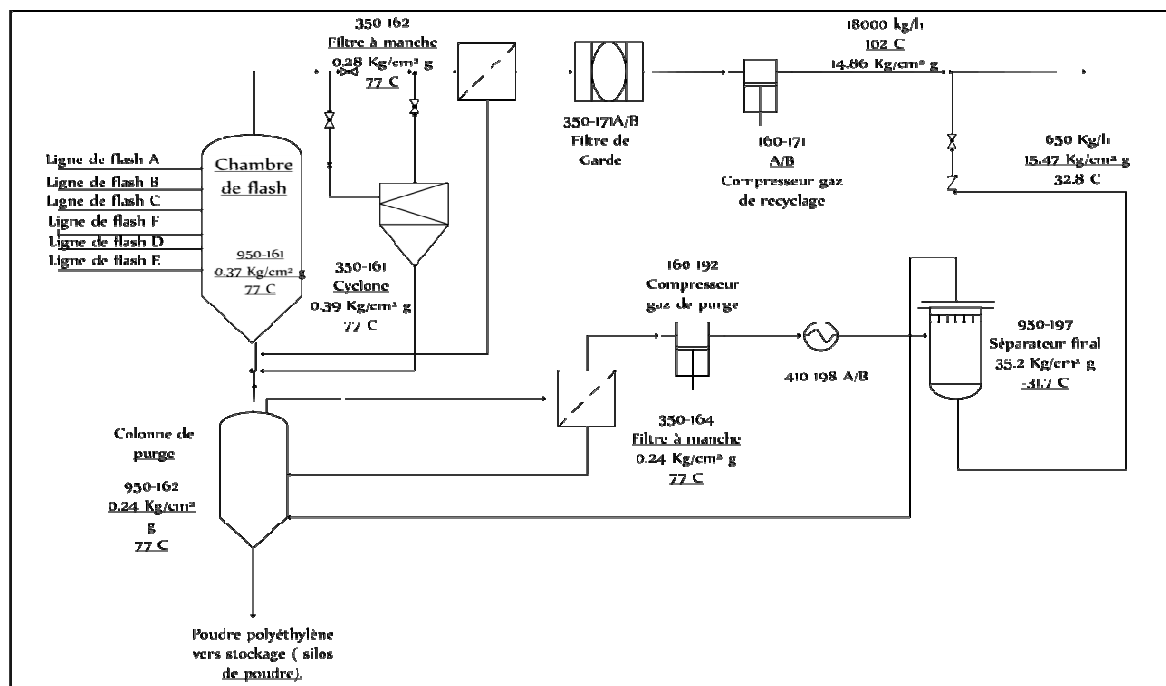


Figure II.8: Purification et récupération des gaz de purge et de recyclage

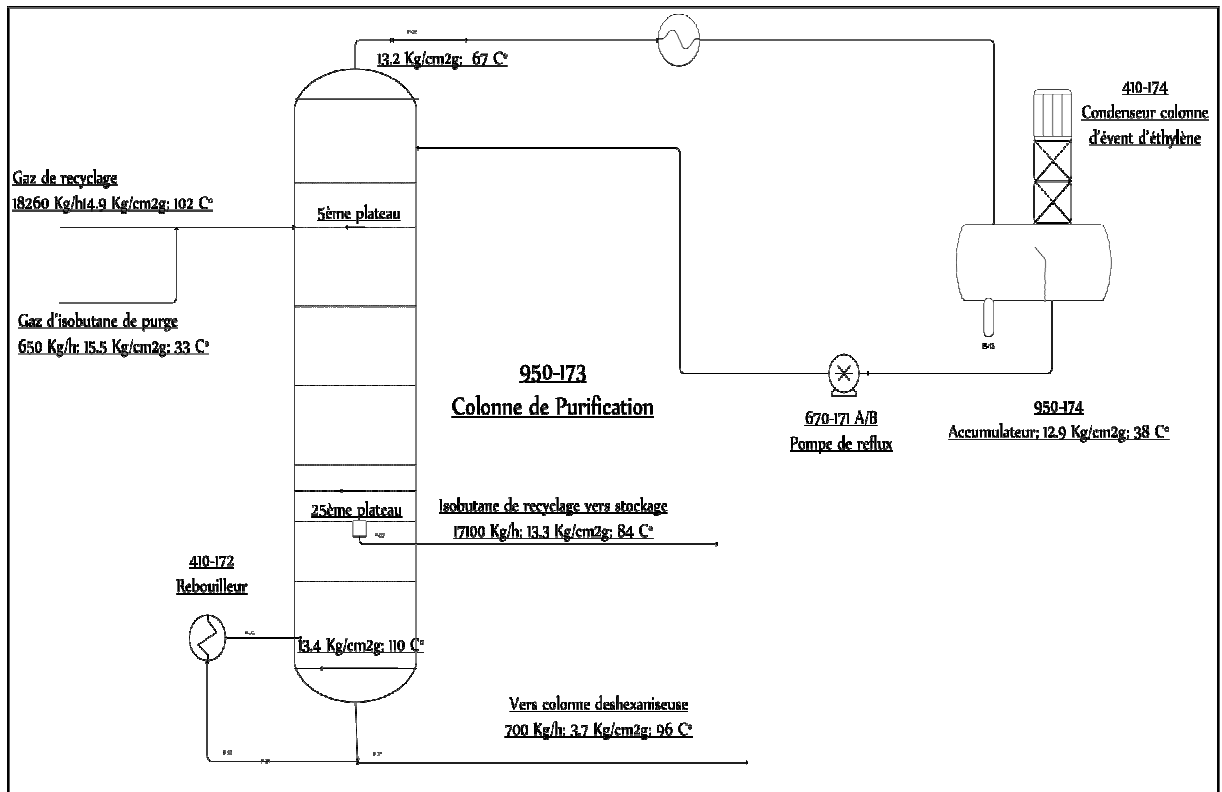


Figure II.9: Colonne de purification de l'isobutane

- Le polyéthylène produit est transporté sous forme de poudre à partir de la décharge de la colonne de purge jusqu'aux silos de stockage ou au réservoir d'alimentation de l'extrudeuse. Cela s'effectue au moyen d'un système de transport pneumatique en circuit fermé d'azote, à pression positive.

Le polyéthylène sous forme de poudre, après l'ajout d'additifs spécifiques pour chaque grade, est soumis dans l'extrudeuse à un procédé de finition qui consiste essentiellement à lui donner la forme finale pour la vente du produit. Dans cette installation d'extrusion s'effectue la fusion et granulation de polymère ajouté. La température de fusion du produit est de l'ordre de 250-275°C et elle est obtenue par réchauffement électrique. La granulation se réalise en circuit fermé d'eau sous pression.

Le polyéthylène produit est pneumatiquement transporté vers les silos mélangeurs pour leur homogénéisation, sous pression positive. A partir de là, il peut être transféré vers

les silos de chargement de camions, vers les silos de stockage ou vers les silos d'alimentation aux lignes d'ensachage et palettisation. [11] [12]



Figure II.10 : Système de finition et d'ensachage de PEHD

II.4. L'encrassement du réacteur :

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 cendre. 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.

II.4.1. Types d'encrassement :

II.4.1.1. 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 III.9 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. [13]

II.4.1.2. 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 réduit et le transfert de chaleur du réacteur dans le système de réfrigération devient inefficace. [13]

II.4.1.3. Encrassement par les solides :

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

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 qu'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 circulation, et le bouchage du réacteur. [13]

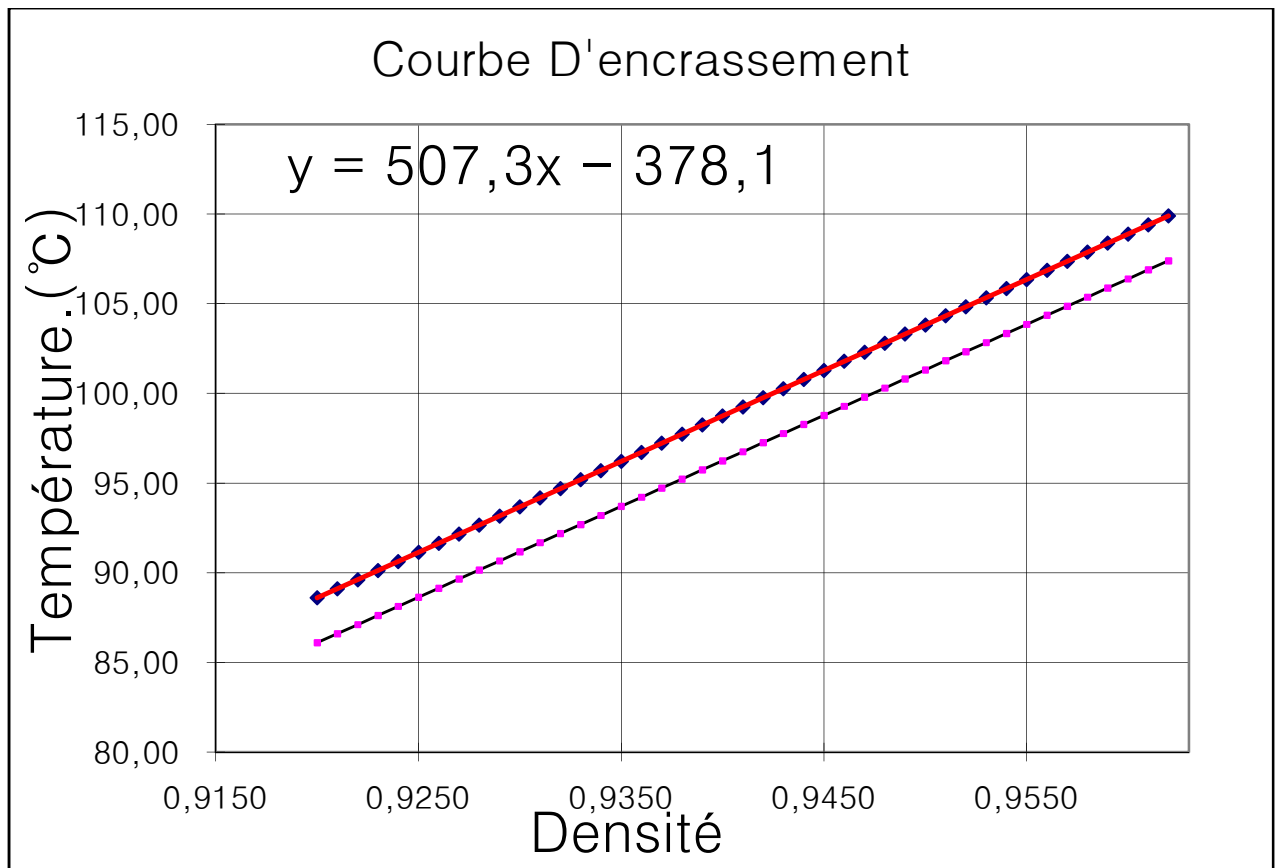


Figure II.11 : Courbe d'encrassement.

II.5. Laboratoire et analyses :

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

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 ainsi que le déroulement de l'opération sans problèmes.

II.5.1. 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 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 cendre (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.

II.5.2. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés du PEHD :

II.5.3. 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 de 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 une bonne valeur de traitabilité, un indice de fluidité bas indique au contraire des polymères à haute résistance mécanique.

II.5.3.1. Appareillage :

Pour réaliser cet essai, nous avons besoin d'un plastomètre, 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 II.12: Photo de plastomère utilisé dans l'analyse l'indice de fluidité

II.5.4. 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.

II.5.4.1. 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:

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

Ou:

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

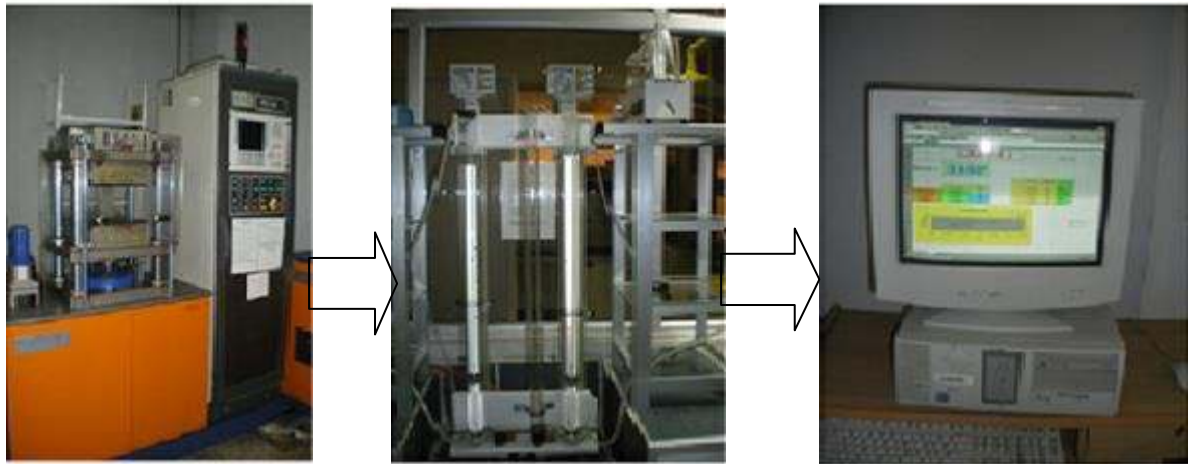
z = distance entre les deux billes standards

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 de verre de l'eau et de l'isopropanol de manière à former un gradient de densité.



Préparation des échantillons

Détermination de la hauteur

Détermination de la densité

Figure II.13: Séries des photos du dispositif utilisé dans l'analyse de densité

II.5.4.2. 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 incorporée au polymère. En générale, l'incorporation d'hexène au polymère est proportionnelle au rapport hexène/éthylène dans le courant d'alimentation du réacteur.

II.5.5. La teneur en cendre :

La teneur en cendre 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.

II.5.5.1. Mode opératoire :

- Calciner un creuset en porcelaine dans un four à moufle à 800 C° pendant 2 heures.
- Sortir du four, le refroidir sur la paillasse puis le mettre dans un dessiccateur à la température ambiante pendant 1 heure -Peser le creuset vide puis noter le poids (P1)
- Peser 10 g d'échantillon dans le creuset vide. Noter le poids (P2)
- Mettre le creuset dans la hotte, calciner l'échantillon avec la flamme du brûleur.
- Introduire le creuset avec le reste d'échantillon à calciner dans le four à moufle pendant 2h. -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

$$\text{Cendres \% pds} = \frac{P3 - P1}{P2 - P1} \times 100$$



Four à moufle



Brûleur à gaz



Dessiccateur

Figure II.14: Séries des photos du dispositif utilisé dans l'analyse de la teneur en cendre

CHAPIRE III: Partie pratique

III.1. Introduction :

Le contrôle de la densité, de l'indice de fluidité, et la teneur en cendre se fait expérimentalement sur les différents grades de PEHD par des méthodes de mesure qu'on va les présentées avec leurs résultats dans ce qui suit.

III.2. L'indice de fluidité (Melt index) :

III.2.1. Les paramètres influençant l'indice de fluidité sont :

- La concentration d'éthylène
- La température du réacteur
- Le taux des solides

III.2.1.1. La concentration d'éthylène :

Pour étudier l'influence de la concentration d'éthylène sur l'indice de fluidité nous avons analysé plusieurs échantillons de PEHD pris dans des différentes concentrations d'éthylène. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant.

Ethylène mol %	2,5	2,7	3,1	3,5	3,8	4,1	4,5	5,0
MI moyen	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
MI moyen	0.61	0.59	0.55	0.49	0.52	0.50	0.48	0.45

Tableau III.1 : Variation de MI en fonction de la concentration de l'éthylène

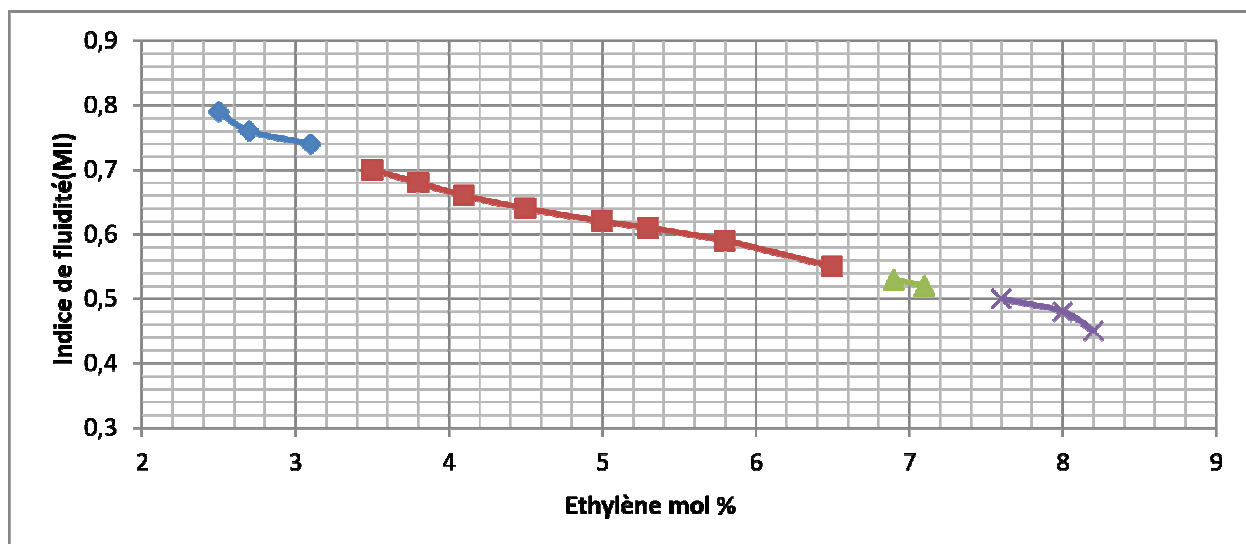


Figure III.1 : Variation du MI en fonction de la concentration de l'éthylène

Le graphe III.1 représente la variation de l'indice de fluidité en fonction de la concentration d'éthylène, on remarque que la concentration d'éthylène a un effet inverse sur l'indice de fluidité, l'indice de fluidité diminue avec l'augmentation de la concentration d'éthylène.

La concentration d'éthylène 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 mol%- 6,5 mol%** ».

❖ 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 de grandes quantités de « cottage cheese ». Cela est dû au fait que le solvant devient meilleur 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 du 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 la saturation du réacteur

Si la pression de saturation augmente encore, on perd la condition « plein liquide ». Dans ce cas des mesures correctrices sont recommandées

a) Si l'alimentation d'éthylène se contrôle en cascade, passer le contrôle en mode manuel et réduire le débit d'alimentation d'éthylène. En même temps, augmenter rapidement de 20% le débit d'isobutane pour parvenir à la condition "plein liquide" dans le réacteur.

b) Quand l'alimentation d'éthylène se réduit, la pression du réacteur tombe au-dessous de la pression de consigne et la vanne PTO ne se mettra pas sous cycle tant que la condition de réacteur "plein liquide" ne s'est pas rétablie. Dans cet intervalle de temps, les vannes PTO qui se trouvent en service, doivent être mises sous cycle manuel au moins toutes les trois minutes pour éviter des bouchons.

c) Augmenter l'alimentation du catalyseur pendant 15 ou 20 minutes. Une fois les conditions du réacteur "plein liquide" rétablies, réduire l'isobutane de recyclage au débit normal et remettre le réacteur en opération normale.

III.2.1.2. La température du réacteur :

Pour étudier l'influence de la température du réacteur sur l'indice de fluidité nous avons analysé plusieurs échantillons pris à des températures différentes.

Les résultats obtenus sont représenté dans le tableau suivant :

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

Tableau III.2 : Variation de MI en fonction de la température du réacteur

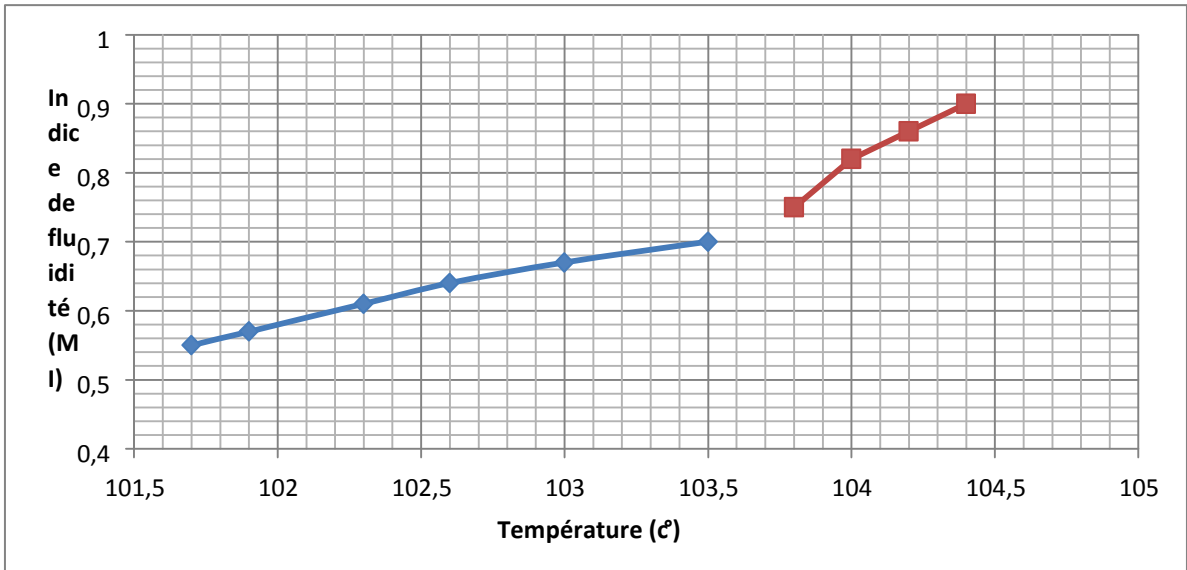


Figure III.2 : Variation du MI en fonction de la température du réacteur

Le graphe III.2 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 augmente. Le changement de la température a un effet direct sur l'indice de fluidité.

La température du réacteur est la variable qui donne la deuxième rapide réponse pour changer l'indice de fluidité 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** ».

La température dans le réacteur peut dépasser la température maximale d'opération « **103.5 C°** » à cause de :

- Perte de réfrigérant.
- Le système de contrôle en cascade n'est pas correctement synchronisé. - Réaction incontrôlée.
- Du polymère s'est déposé dans le thermocouple de contrôle du réacteur

Dans ce cas 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.

Mesures correctrices :

- a) Vérifier la pompe de réfrigération et le contrôleur du débit.
- b) Faire ajuster le système de contrôle par un instrumentiste qualifié. Passer le contrôle sur manuel.
- c) Modérer la réaction en augmentant le débit d'antistatique pour amortir la réaction.
- d) Changer le contrôle avec un autre le thermocouple.
- e) Si la réaction est incontrôlable il vaut mieux inhiber la réaction que de boucher le réacteur. La réaction de polymérisation après l'inhibition ne peut reprendre qu'après 24 heures, mais si le réacteur est bouché l'unité s'arrête pendant 02 mois et l'impacte sur le manque à produire est considérable.

III.2.1.3. 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 de solides dans le réacteur.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Taux de solide	32	33	34	35	36	37
MI moyen	0,71	0,67	0,64	0,60	0,57	0,55

Tableau III.3 : Variation de MI en fonction du taux de solides

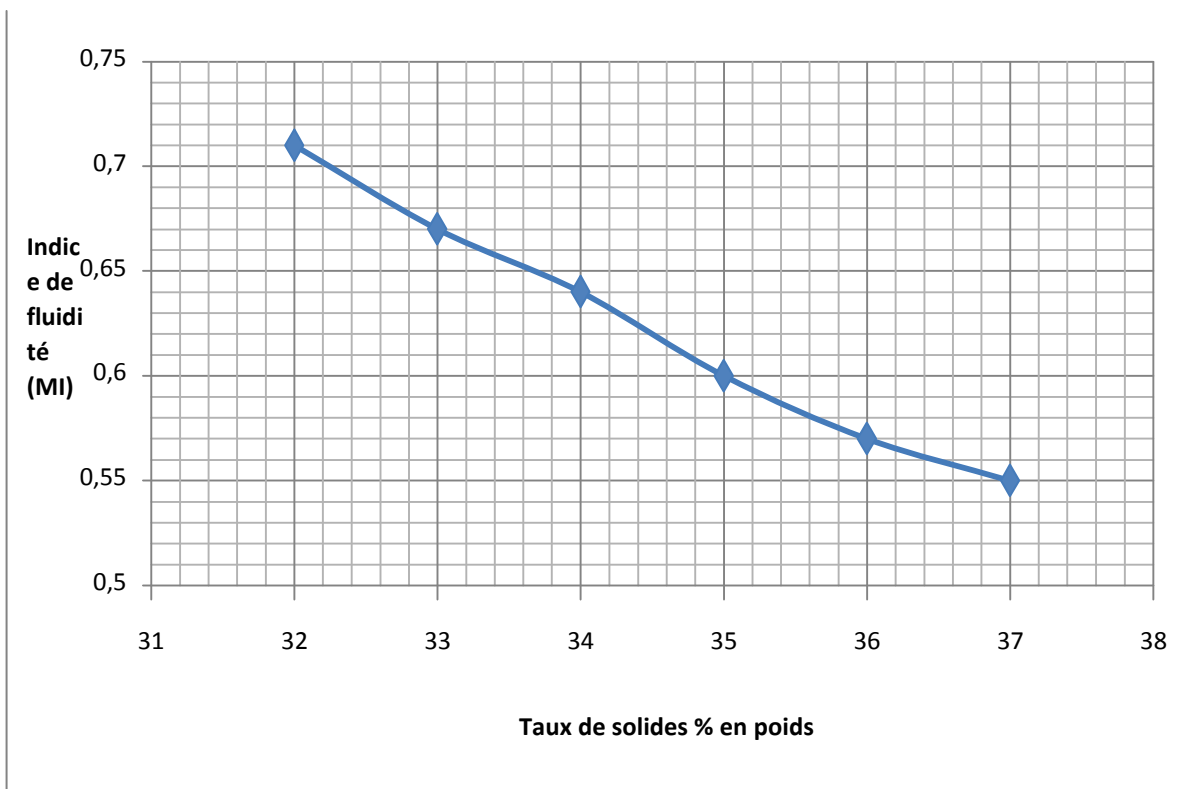


Figure III.3 : Variation du MI en fonction du taux de solides

Le graphe III.3 représente la variation de l'indice de fluidité en fonction du taux des 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 du polymère dans le réacteur.

L'augmentation de ce dernier conduit à l'obtention des longues chaînes de polyéthylène qui possède un bas indice de fluidité.

III.3. La densité du PEHD :

III.3.1. 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 incorporée au polymère. En générale, 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 différents rapports d'hexène/éthylène dans le réacteur en fixant les autres paramètres dans les limites d'opération.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Hexène/éthylène	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
Densité	0,9590	0,9583	0,9579	0,9776	0,9570	0,9565	0,9563
Hexène/éthylène	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4.0
Densité	0.9559	0.9554	0.9551	0.9548	0.9547	0.9538	0.9525

Tableau III.4 : Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène

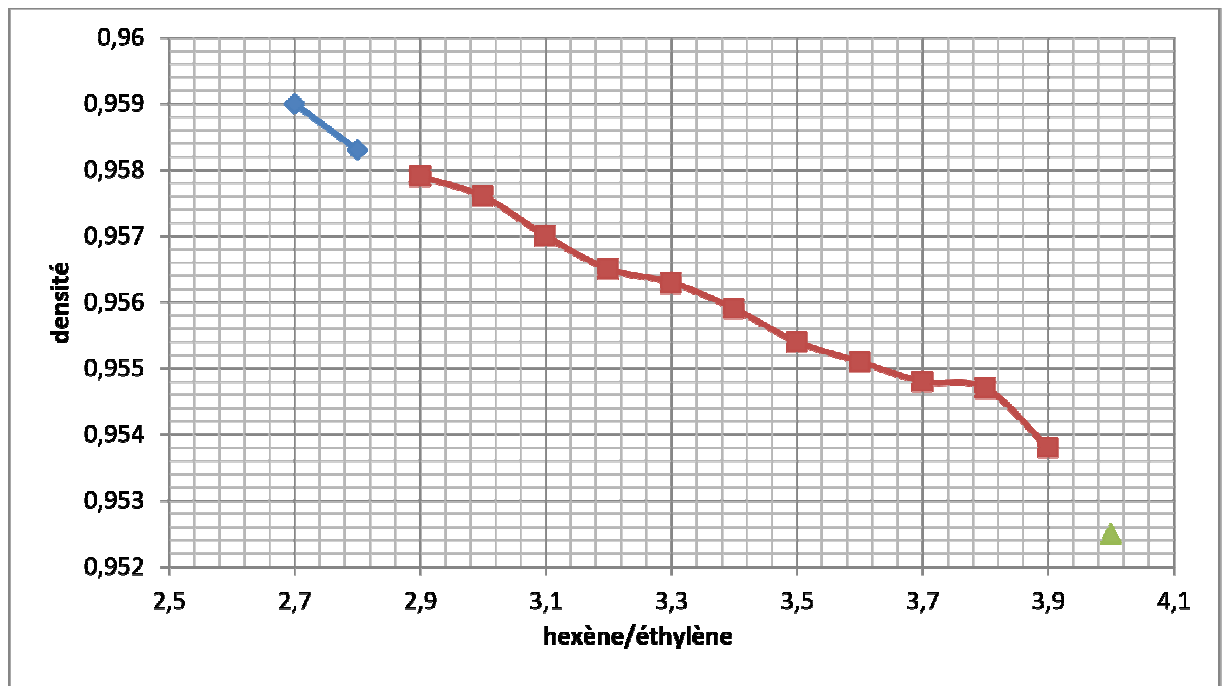


Figure III.4 : Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène

A partir du graphe III.6 on remarque qu'au fur et à mesure que le rapport hexène/éthylène augmente, la densité du polymère diminue et vice versa (puisque l'hexène diminue les ramifications dans la chaîne moléculaire du polymère).

Pour l'obtention d'un polymère dans les normes dont sa densité est comprise entre **(0.95300.9580)**, 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.

III.4. La teneur en cendre :

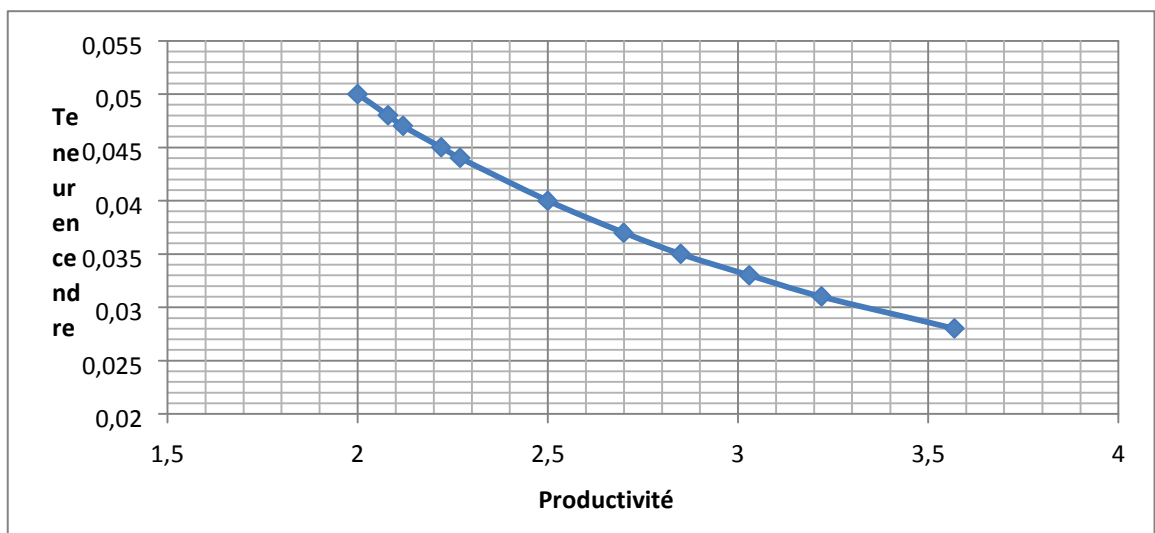
III.4.1. Les paramètres influençant la teneur en cendre :

Généralement la teneur en cendre est en fonction de la productivité du catalyseur. Les facteurs qui affectent la teneur en cendre 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 cendre en fonction de la productivité :

Tableau III.5 : La variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur.

Productivité	2,0	2,08	2,12	2,22	2,27	2,5
Teneur en cendre (%)	0,050	0,048	0,047	0,045	0,044	0,040
Productivité	2,7	2,85	3,03	3,22	3,57	
Teneur en cendre (%)	0,037	0,035	0,033	0,031	0,028	



III.5: la variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur

A partir du graphe III.55 on remarque qu'au fur et à mesure que la productivité augmente, la teneur en cendre du polymère diminue et vice versa

III.5. L'encrassement du réacteur :

III.5.1. 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 assurer 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.

III.5.2. Les actions à prendre lors d'un encrassement :

- Réduire la température du réacteur de 2 C°.
- Augmenter le débit d'isobutane pour chasser les solides.
- Augmenter le débit d'ASA.
- Diminuer le débit du catalyseur
- Changer le silo de stockage après 2h.

Conclusion générale

Toute la production du 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 conforme lorsque les valeurs de ces paramètres sont dans les intervalles définies sur la feuille de « manufacturing control sheets (MCS) » pour chaque grade.

Suite au résultat obtenu après l'étude de l'influence des paramètres opératoires par la manipulation d'autres variables telle que : la concentration d'éthylène, la température du réacteur, la productivité du catalyseur, la concentration d'hexène sur la qualité de PEHD , nous a permis de remplacer le rôle de la charge d'hydrogène utilisé pour le contrôle de l'indice de fluidité de polyéthylène vu que la charge cause de gros problèmes et risques de bouchage et encrassement de réacteur.

Bibliographie

- [1] : <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/PEhd/>
- [2] : <https://fr.statista.com/infographie/20457/evolution-de-la-production-mondiale-de-plastique/>
- [3] : P.WEISS, « La Chimie des polymère », Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.
- [4] :Nathalie SCHULTZ, « Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEHD et PEBD », mars 2000.
- [5] : IHS 2014
- [6] : J.P. Mercier, E Maréchal, chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations, Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993) ,16
- [7]:A.J. Peacock, « Handbook of Polyethylene: Structure, Properties, and Applications », New York, Marcel Dekker, 2001.
- [8]:McDaniel M.P., A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization, Adv. Catal., 2010, 53, p. 123.
- [9]:Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin. H., Das MülheimerNormaldruck-Polyäthylen-Verfahren, Angew. Chem., 1955, 67, p. 541
- [10]:G.Natta, I.Pasquon, The Kinetics of Stereospecific Polymerization of α -olefins, Advances in Catalysis, 11, N.Y., Academic Press (1959).
- [11]:Manuel opératoire, CP2K, INTEDRA
- [12]: Techniques of reactor operation.
- [13]: CHEVRON PHILIPS CHEMICAL CAMPANY.

Annexes

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

Annexe A : Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations

Conclusion générale

Toute la production du 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 conforme lorsque les valeurs de ces paramètres sont les intervalles définies sur la feuille de « manufacturing control sheets (MCS) » pour chaque grade.

Suite au résultat obtenu après l'étude de l'influence des paramètres opératoires par la manipulation d'autres variables telle que : la concentration d'éthylène, la température du réacteur, la productivité du catalyseur, la concentration d'hexène sur la qualité de PEHD , nous a permis de remplacer le rôle de la charge d'hydrogène utilisé pour le contrôle de l'indice de fluidité de polyéthylène vu que la charge cause de gros problèmes et risques environnementaux et des problèmes de bouchage et encrassement de réacteur.