

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER CONSTANTINE 3



FACULTE DE GENIE DES PROCEDES

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

Mémoire de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

OPTIMISATION D'UN RÉACTEUR TUBULAIRE POUR LA
POLYMÉRISATION DE L'ÉTHYLÈNE À HAUTE PRESSION
POUR UNE PRODUCTION DE 300000 TONNES/AN DE
POLYÉTHYLÈNE

Dirigé par:

Dr.TALHI Abdelhafid

Présenté par :

BOUCHLOUKH Zakaria

BESTANDJI Karim

Année Universitaire 2016/2017.

Session : (juin)

Remerciements

Le plus grand merci revient tout d'abord à « Dieu » le tout puissant qui, lui seul, nous a guidés dans le bon chemin durant notre vie et qui nous a donnés le courage, la volonté, et la force pour élaborer ce travail.

Nous tenons à remercier le Dr. TALHI ABDELHAFID, l'encadreur de ce mémoire, pour le soutien qu'il nous a accordés durant notre recherche.

Nous tenons à remercier également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions l'ensemble des enseignants du département de Génie des Procédés pour la qualité de l'enseignement qu'ils nous ont inculqués durant toute notre formation.

Nous remercions aussi tous ceux qui nous ont aidés dans notre recherche.

Enfin, nous tenons à remercier tous les membres de nos familles respectives pour leur encouragement et leur soutien inconditionnels, ainsi que tous nos amis qui nous ont apporté un grand soutien le long de ce travail.

BOUCHLOUKH ZAKARIA

BESTANDJI KARIM

DEDICACE

Je dédie ce mémoire

*A mes très chers parents pour leur patience, leur soutien et
leurs encouragements.*

À mes frères, mes sœurs.

A toute ma famille.

A tous mes amis et mes camarades.

*Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du
moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

BESTANDJI KARIM

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail

À ma très chère mère pour qui aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de faire depuis naissance, jusqu' à l'âge adulte.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé et bonheur.

À la mémoire de mon père « Allah yerahmou ». Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

À mes sœurs et à mon frère. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes chers amis et à la famille « ULTRAS LOCA RAGAZZI »

A mes collègues d'études, en témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit réalisé.

BOUCHLOUKH ZAKARIA

Table des matières

LISTE DES FIGURES.....	1
LISTE DES TABLEAUX.....	2
NOMENCLATURE.....	3
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	6

CHAPITRE I

I GÉNÉRALITÉ SUR LE POLYÉTHYLÈNE.....	8
I.1 Introduction.....	8
I.2 Les types de polyéthylène.....	9
I.3. Production et développement de polyéthylène.....	11
I.4 Utilisation.....	11
I.4.1 Les avantage d'utilisation de polyéthylène.....	12
I.4.2 Les inconvénients.....	12
I.5 Polyéthylène basse densité (PEBD).....	13
I.6 Procédés de production du PEBD.....	14
I.6.1 Procédé autoclave.....	14
I.6.2 Procédé tubulaire.....	14
I.6.2.1 Réacteur tubulaire.....	16

CHAPITRE II

II GÉNÉRALITÉ SUR LA POLYMÉRISATION.....	18
II.2 Types de polymérisation.....	18
II.2.1 La polycondensation.....	18
II.2.2 Polymérisation en chaîne.....	19
II.2.2.1 La première phase est la phase d'amorçage.....	19
II.2.2.2 La deuxième phase est la phase de propagation.....	19
II.2.2.3 La troisième phase est la phase de terminaison.....	19
II.3 Procédés de polymérisation.....	20
II.3.1 Polymérisation en masse.....	20
II.3.2 Polymérisation en solution.....	21

Table des matières

II.3.3 Polymérisation en suspension.....	21
II.3.4 Polymérisation en émulsion	21
II.4 Cinétique d'une polymérisation radicalaire	22
II.4.1 Initiation (Amorçage).....	22
II.4.2 Propagation.....	23
II.4.3 Terminaison.....	24
II.4.4 Expressions de la vitesse des réactions	25
II.5 Le degré de polymérisation et la masse moléculaire.....	27
II.5.1 Le degré de polymérisation	27
II.5.1.a degré de polymérisation moyen en nombre	27
II.5.1.b Le degré de polymérisation moyen en poids	29
II.5.2 La masse molaire moyenne	30
II.5.2.a La masse molaire moyenne en nombre	30
II.5.2.b La masse molaire moyenne en poids.....	30
II.6 La distribution de la masse molaire.....	30
II.7 Indice de polydispersité	31
CHAPITRE III	
III PARTIE CALCUL	33
III.1. Bilan de matière	33
III.1.1 Bilan de matière pour le monomère	33
III.1.2 Bilan de matière pour le polymère	35
III.2 Méthode des moments	36
III.2.1 Définition des moments	36
III.2.2 Le développement des moments	37
III.3 Bilan énergétique	42
III.4 Calcul du coefficient global du transfert de chaleur U	43
III.5 Exemple de calcul	46
III.5.1 Les paramètres indépendants	46
III.5.2 Les variables.....	46
III.5.3 Les équations différentielles.....	47

Table des matières

III.5.4 Résolution des équations différentielles	51
--	----

CHAPITRE IV

IV. RESULTATS ET DISCUSSION	54
IV.1 Résultats	54
IV.1.1 Variation du nombre de Reynolds en fonction du diamètre	54
IV.1.2 Le profil de température de réaction le long du réacteur tubulaire $TR = f(Z)$..	55
IV.2 Discussion des résultats.....	56
IV.2.1 Effet de la température de la charge	56
IV.2.2 Effet de la concentration d'initiateur	58
IV.2.3 Effet du diamètre du réacteur.....	59
IV.2.4 Effet de la température du fluide de la Jacquette	60
IV.2.5 Effet de la concentration du monomère.....	61
IV.2.6 Le taux de conversion théorique	63
IV.2.7 Le degré de polymérisation moyen en nombre	64
V.3 les conditions opératoires choisies	65
CONCLUSION.....	67
BIBLIOGRAPHIE.....	68

ANNEXE

ANNEXE	A
A.I Le développement des moments	A
A.I.1 Développement de l'équation du moment des radicaux libres	E
A.II Calcul du coefficient global du transfert de chaleur U et de la variation du nombre de Reynolds en fonction du diamètre	H
A.II.1 Le programme (Ue.f90).....	H
A.II.2 les résultats obtenus	I
A.III Calcul de la variation de la température le long du réacteur tubulaire $TR = f(Z)$	J
A.IV Calcul de RP , X_n , M_n	O

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre de la figure	page
Figure I.1	Représentation d'une Molécule de polyéthylène.	8
Figure I.2	Représentation des différentes chaînes du polyéthylène avec les ramifications.	9
Figure I.3	Analyse et usage du polyéthylène a basse densité sur le marché.	13
Figure I.4	Code d'identification de la résine PE-BD. Selon la SPI (Society of Plastics Industry).	13
Figure I.5	Procédés de BASF de production du polyéthylène.	15
Figure I.6	Schéma d'une unité de polymérisation de l'éthylène en PEBD.	16
Figure I.7	Schéma d'un réacteur tubulaire avec des tubes concentrique.	17
Figure II.1	Voies et types de polymérisation.	18
Figure II.2	Schéma du mécanisme de la polymérisation de l'éthylène pour l'obtention de polyéthylène.	20
Figure II.3	Procédé de la polymérisation pour quelques polymères.	22
Figure II.4	L'effet de degré de polymérisation sur la qualité du polyéthylène à haute pression.	29
Figure II.5	L'effet de degré de polymérisation sur la résistance des polymères.	29
Figure II.6	Distribution de la masse moléculaire moyenne.	31
Figure IV.1	Variation de Re en fonction du diamètre intérieur du réacteur.	55
Figure IV.2	Variation de la température le long de tube.	55
Figure IV.3	Effet de la température d'alimentation sur la variation de la température du réacteur suivant Z .	57
Figure IV.4	Effet de la concentration de l'initiateur sur la variation de la température du réacteur suivant Z .	58
Figure IV.5	Effet du diamètre du réacteur sur la variation de la température du réacteur suivant Z .	59
Figure IV.6	Effet de la température de la jaquette sur la variation de la température du réacteur suivant Z .	61
Figure IV.7	Effet de la concentration du monomère sur la variation de la température du réacteur suivant Z .	62
Figure IV.8	La variation de taux de conversion suivant Z .	63

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre de tableau	page
Tableau I.1	Quelques propriétés des différents types de polyéthylène.	10
Tableau III.1	La variation du °T en fonction de la longueur du réacteur.	52
Tableau III.2	La variation de R_p , \bar{X}_n , M_n en fonction de la longueur du réacteur.	53
Tableau IV.1	Effet de la température de la charge sur les paramètres indiquant la qualité de Polyéthylène.	57
Tableau IV.2	Effet de la concentration d'initiateur sur les paramètres indiquant la qualité de Polyéthylène.	59
Tableau IV.3	Effet du diamètre intérieur du réacteur sur les paramètres indiquant la qualité de Polyéthylène.	60
Tableau IV.4	Effet de la concentration du monomère sur les paramètres indiquant la qualité de Polyéthylène.	62

NOMENCLATURE

Nomenclature

NOMENCLATURE

A : Section de tube [m²].

A_{transf}: Surface exposée au transfert thermique [m²].

A' : Surface du réacteur [m²].

A_d: Facteurs pré-exponentiels de dissociation [s⁻¹].

A_p: Facteurs pré-exponentiels de propagation [l/mol.s].

A_t: Facteurs pré-exponentiels de terminaison [l/mol.s].

E_d: Energie d'activation de la réaction de dissociation [J/mol].

E_p: Energie d'activation de la réaction de propagation [J/mol].

E_t: Energie d'activation de la réaction de terminaison [J/mol].

[M]₀: Concentration initiale du monomère [mol/m³].

C_p: Capacité calorifique molaire [J/mol.°C].

C_{pm}: Capacité calorifique massique [J/Kg.°C].

D : Indice de Polydispersité.

D_{int}: Diamètre intérieur du réacteur [m].

D_{ext}: Diamètre extérieur du réacteur [m].

D_m: Coefficient de diffusion, ou diffusivité [m²/s].

e_{dep}: Epaisseur de dépôt de polyéthylène sur la paroi interne du réacteur [m].

e_R: Epaisseur de la paroi du réacteur [m].

f: Efficacité d'initiateur.

h_{ext}: Coefficient de transfert de chaleur extérieur [W/m².°C].

h_{int}: Coefficient de transfert de chaleur intérieur [W/m².°C].

[I]: Concentration d'initiateur [mol/l].

Nomenclature

J_m : Flux de diffusion de matière [$\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$].

K_i : Constante de vitesse de la réaction d'initiation [s^{-1}].

K_d : Constante de vitesse de la réaction de dissociation d'initiateur [s^{-1}].

K_t : Constante de vitesse de la réaction de terminaison [$\text{l}/\text{mol} \cdot \text{s}$].

K_R : Constante de vitesse de la réaction de propagation [$\text{l}/\text{mol} \cdot \text{s}$].

K_f : Conductivité thermique du fluide [$\text{w}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$].

K_m : Conductivité thermique du métal du réacteur [$\text{w}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$].

K_{poly} : Conductivité thermique du dépôt de polyéthylène [$\text{w}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$].

\dot{m} : Débit massique [kg/s].

$[M]$: Concentration du monomère [mol/l].

M_0 : La masse molaire de l'éthylène [g/mol].

M_i : La masse moléculaire de chaque espèce de polymère [g/mol].

M_n : La chaîne du polymère inactif (mort) à n monomères.

\bar{M}_n : La masse molaire moyenne en nombre du polymère [g/mol].

\bar{M}_w : La masse molaire moyenne en masse du polymère [g/mol].

N_i : Nombre de l'espèce polymérique.

P : La pression [Bars].

P_n : La chaîne du polymère actif à n monomères.

P_r : Nombre de Prandtl.

R_e : Nombre de Reynolds.

Q : Débit volumique [m^3/s].

Q_j : Moments des chaînes de polymères inactifs (morts).

μ : Viscosité du fluide [$\text{Pa} \cdot \text{s}$].

Nomenclature

ρ : Densité du fluide [Kg/m^3]

r : Le rayon [m].

r_i : rayon interne [m].

R : La constante des gaz parfaits [$\text{J/mol. } ^\circ\text{C}$].

R^* : Radical libre.

R_i : vitesse d'initiation.

R_p : vitesse de propagation.

R_t : vitesse de terminaison.

T_e : Température d'entrée [$^\circ\text{C}$].

T_g : Température de transition vitreuse [$^\circ\text{C}$].

T_m : Température de fusion [$^\circ\text{C}$].

T_R : Température le long (a tout point) du réacteur [$^\circ\text{C}$].

U : Coefficient globale de transfert de chaleur [$\text{w/m}^2. ^\circ\text{C}$].

V : Volume du réacteur [m^3].

V_z : Vitesse du fluide [m/s].

P_i : Poids de macromolécule.

\bar{X}_n : Degré de polymérisation moyen en nombre.

\bar{X}_w : Degré de polymérisation moyen en poids.

Z : Longueur du réacteur [m].

Δh_r : enthalpie de la réaction [J/mol].

δ_j : Moments des chaines de polymères actifs.

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

Les industries de transformation pétrochimiques apportent une contribution importante à l'économie mondiale. Les entreprises de ce secteur produisent une grande variété de produits, y compris l'éthylène (le monomère utilisé pour produire le polyéthylène), le chlorure de vinyle, le styrène, le propylène, le benzène, le toluène et le xylène, qui sont des matières premières pour la fabrication de nombreuses matières plastiques.

Le polyéthylène représente le polymère de synthèse le plus employé en raison de la combinaison souhaitable de propriétés qu'il possède et son coût relativement bas. Le thème de notre mémoire est L'optimisation d'un réacteur pour la production du polyéthylène à basse densité (PEBD).

Le PEBD est obtenu par la polymérisation radicalaire. Il est produit dans un réacteur tubulaire bien choisi avec un dimensionnement qui assure la meilleure qualité possible de PEBD.

La modélisation du réacteur tubulaire de polymérisation a pour but de comprendre le mécanisme de la réaction y compris la cinétique, les bilans de chaleur et de masse qui nous donnent les profils de température et de matière, et trouver les conditions opératoires qui influent sur la qualité du polymère (le polyéthylène).

La qualité du polymère est définie par la polydispersité, le degré de polymérisation moyen en nombre et la masse molaire moyenne en nombre.

Dans notre travail, on étudie l'influence des conditions opératoires sur la qualité de la production de polyéthylène qui nous permettront d'optimiser notre réacteur tubulaire au niveau de certains paramètres à titre d'exemple : la longueur, le coût total de la production.

Introduction générale

Ce travail se déroule comme suit :

Le premier chapitre est une introduction sur le polyéthylène (PE) et leurs propriétés, leurs types et son importance, le domaine d'utilisation et les procédés de production. On définira aussi le réacteur tubulaire utilisé dans la polymérisation et le procédé de fabrication du polyéthylène à basse densité (PEBD)

Le deuxième chapitre définir la polymérisation et ses types ainsi que ces différents procédés, dans ce chapitre on met l'accent sur la polymérisation en chaîne (radicalaire) et on abordera en détail sa cinétique et on définira aussi les masses molaires moyennes en poids, en nombre et l'indice de polydispersité.

Le troisième chapitre décrit en détail les bilans de matière et de chaleur dans le réacteur tubulaire avec un exemple de calcul.

Le quatrième et dernier chapitre présente les résultats et leurs discussions.

Enfin nous terminerons avec la conception choisie et les conclusions tirées de ce travail.

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉ SUR LE
POLYÉTHYLÈNE

I GÉNÉRALITÉ SUR LE POLYÉTHYLÈNE :

I.1 Introduction :

Le polyéthylène (sigle générique PE) ou polythènes est probablement le polymère le plus visionné dans la vie de tous les jours. Le polyéthylène est le plastique le plus populaire du monde. C'est le polymère dont sont faits les sacs des supermarchés, les bouteilles de shampoing, et les jouets des enfants. Et ce matériau qui a des usages aussi variés a une structure très simple, la plus simple de tous les polymères du commerce. Une molécule de polyéthylène n'est rien de plus qu'une longue chaîne d'atomes de carbone, avec deux atomes d'hydrogène attachés à chaque atome de carbone. C'est ce que montre la Figure I.1, simplement avec la chaîne d'atomes de carbone longue de plusieurs milliers d'atomes:[1].

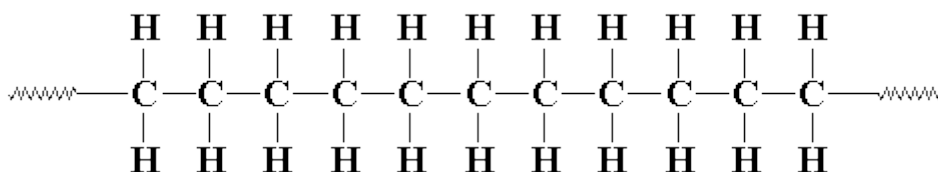


Figure I.1 : Représentation d'une Molécule de polyéthylène. [1]

Le polyéthylène appartient à la famille d'alcane. Sa formule générale est : C_nH_{n+2} , où n est le degré de polymérisation ou le nombre d'éthylène monomère polymérisés pour former la chaîne. Typiquement, le degré de polymérisation est bien au-delà de 100 et peut être aussi élevé que 250.000 ou plus, ce qui équivaut à un poids moléculaire variant de 1400 à plus de 3.500.000 [2]. Des polyéthylènes à faible poids moléculaire (oligomères) avec un degré de polymérisation compris entre 8 et 100 sont des solides cireux qui ne possèdent pas les propriétés (viscoélastiques) généralement associés à une matière plastique. Lorsque le degré de polymérisation est inférieur à 8, les alcanes sont des gaz ou liquides à des températures et pressions ordinaires. [2]

Les molécules de polyéthylène peuvent être ramifiées à des degrés divers et contiennent de petites quantités non saturées.

Sa température de transition vitreuse est très basse (voisine de $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$) et son point de fusion peut, selon les grades, atteindre $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais sa résistance mécanique fléchit nettement dès $75\text{ à }90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Contrairement au polypropylène, en générale, la température d'utilisation ne peut excéder le point d'ébullition de l'eau. Sa nature paraffinique explique sa grande inertie chimique.

I.2 Les types de polyéthylène :

Les trois principales gammes du PE sont : le HDPE (PE haute densité), le LDPE (PE basse densité) et le LLDPE (PE linéaire à basse densité).

Parfois les atomes de carbone au lieu d'être liés à des atomes d'hydrogène, sont liés à de longues chaînes de polyéthylène, On appelle cela polyéthylène ramifié, ou PEBD (polyéthylène basse densité), ou LDPE (low density polyethylene). Quand il n'y a pas de ramifications, on appelle cela du polyéthylène linéaire, ou PEHD (polyéthylène haute densité), ou HDPE (high density polyethylene). Le polyéthylène linéaire est beaucoup plus résistant à la chaleur, aux impacts, aux chocs et de propriétés d'écoulement à l'état fondu, de plus il est très résistant à l'eau, aux solutions aqueuses, solvants et aux produits chimiques par rapport au polyéthylène ramifié, mais le PEBD est moins cher et plus facile à fabriquer.

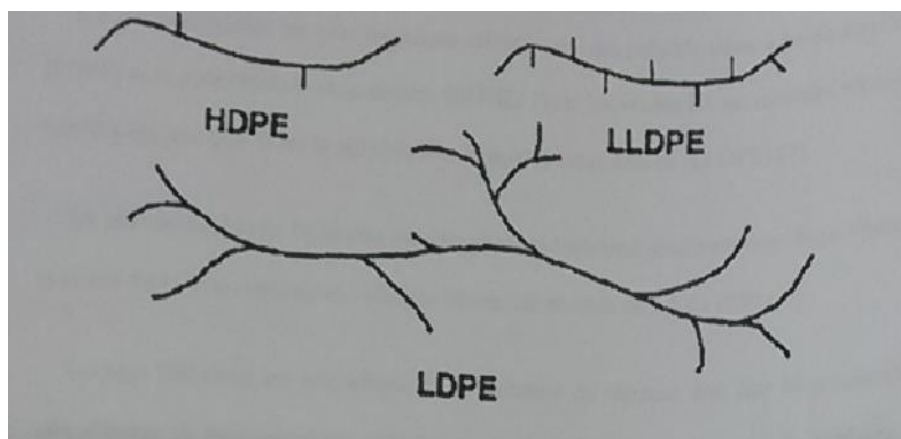


Figure I.2 : Représentation des différentes chaînes du polyéthylène avec les ramifications. [17]

Il existe par ailleurs des autres type de PE :

- PE-UHPM : polyéthylènes à poids moléculaire élevé (en anglais UHMWPE : ultra high molecular weight polyethylene).
- PE-RHD : polyéthylène réticulé à haute densité (en anglais HDXLPE : high density cross-linked polyethylene).
- PE-R : polyéthylène réticulé (en anglais PEX : cross-linked polyethylene).
- PE-MD : polyéthylène à moyenne densité (en anglais MDPE : medium density polyethylene).
- PE-TBD : polyéthylène à très basse densité (en anglais VLDPE : very low density polyethylene).

Tableau I.1: Quelques propriétés des différents types de polyéthylène. [3]

Type de polymère (PE)	Point de fusion (°C)	Densité	Degré de cristallinité (%)	Module de Young (Psi.10 ³)
Basse densité, (ramifié)	107-121	0.92	60-65	25-30
Densité moyenne	-	0.935	75	60-65
Haute densité, (linéaire) : Procédé Zigler-Natta	125-132	0.95	85	90-100
Haute densité, (linéaire) : Procédé Philips	-	0.96	91	130-150

I.3. Production et développement de polyéthylène :

Le polyéthylène est le thermoplastique le plus utilisé au monde. La demande importante de polyéthylène est due à la disponibilité des monomères en l'abondance des matières premières (gaz associé, GPL, naphta). Cette disponibilité de matière première rend les pays de l'OPEP le plus grand futur producteur au monde. Par exemple Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) de l'Arabie Saoudite est devenu depuis peu de temps, surtout après l'achat de GE Plastics Division, l'un des plus grands producteurs de cette résine. D'autres facteurs ; ayant un coût relativement faible, la facilité de procédés de manufacture (transformation) du polymère, sa résistance aux produits chimiques, est sa souplesse. La production mondiale de feuilles de polyéthylène en 2014 à titre d'exemple est de 100 millions de tonnes/an [4], la plus forte augmentation est pour le polyéthylène linéaire basse densité (LDPE). La polymérisation à haute pression de l'éthylène a été introduite dans les années 1930.

La polymérisation de l'éthylène est une réaction fortement exothermique. Pour chaque gramme d'éthylène consommé, l'énergie libérée est environ de 3,5 KJ (850 cal).

Lorsque l'éthylène est polymérisé, la température du réacteur doit être bien contrôlée afin d'éviter la décomposition endothermique de l'éthylène en carbone, le méthane et l'hydrogène [5]. En 1953 Karl Ziegler, met au point un catalyseur (catalyse de Ziegler-Natta) à base de titane qui a révolutionné la production de polyéthylène linéaire non ramifié à basse pression. [4]

I.4 Utilisation :

Le polyéthylène compose notamment la moitié des emballages plastiques (films à usage alimentaire, agricole, etc...).

L'utilisation la plus visible du polyéthylène est les sacs plastiques.

- Lorsque le sac se froisse facilement sous la main, avec un bruit craquant, un touché « mécanique », et revient plus ou moins spontanément à sa forme d'origine, il s'agit du HDPE (PE haute densité).
- Lorsque le touché est plus « gras », que le plastique se froisse sans bruit, se perce facilement avec le doigt, il s'agit du LDPE (PE basse densité).

Les principales applications du HDPE sont des produits rigides : flacons (détergents, cosmétiques, etc.), bouteilles, boîtes type Tupperware (firme transnationale américaine produisant des boîtes en plastique), jerricans, réservoirs de carburant d'automobiles, etc.

I.4.1 Les avantages d'utilisation de polyéthylène :

Par rapport aux matériaux traditionnels, le polyéthylène offre plusieurs avantages :

- Légèreté,
- Flexibilité et élasticité,
- Installation rapide et facile,
- Pas de corrosion,
- Bonne résistance chimique,
- Pas de fuites,
- Faible friction / faible perte de charges,
- Meilleure qualité de l'eau transportée,
- Facilité d'installation des connexions et des branchements,
- Pas d'encrassement.

Grâce à ces propriétés, de nombreux pays ont adopté le PE comme la solution idéale pour les réseaux de distribution eau et gaz.

I.4.2 Les inconvénients :

Malgré les nombreux avantages de polyéthylène, il ne résiste pas aux acides oxydants, aux cétones et les hydrocarbures chlorés, selon Fabricants mensuel. [6]

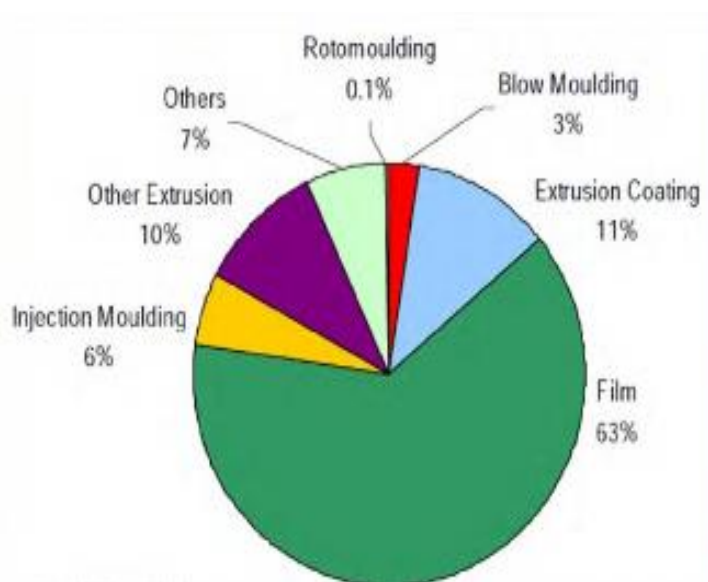


Figure I-3: Analyse et usage du polyéthylène a basse densité sur le marché. [7]

I.5 Polyéthylène basse densité (PEBD) :



Figure I.4 : Code d'identification de la résine PE-BD. Selon la SPI (Society of Plastics Industry).

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est un polymère thermoplastique de grande consommation obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène en opérant sous très haute pression (1 800 à 3 000 bar) à environ 200 °C. Sa densité est de 0,915 à 0,935, est plus faible que celle du polyéthylène haute densité (PEHD, de 0,935 à 0,970), car sa structure révèle un taux de ramification supérieur à celui du PEHD à cause du nombre de chaînes latérales et les points de ramifications.

Le PEBD est considéré comme un matériau « modèle » pour une étude fondamentale. L'étude mécanique se fait couramment à l'aide d'une machine de traction. Elle permet de déterminer plusieurs grandeurs physiques importantes. Par exemple, le module d'élasticité et la contrainte à la rupture du PEBD sont inférieurs à ceux du PEHD.

Les différents polyéthylènes à basse densité sont caractérisés par un module d'Young allant de 100 bars à 5000 bars, par de bonnes propriétés diélectriques, par une faible perméabilité à la vapeur d'eau et une bonne résistance à la fissuration sous contrainte.

Les applications en tant que films représentent environ 70 % en tonnage du marché total des polyéthylènes basse densité. Ce type de PE-BD est fabriqué par extrusion couchage sur papier, carton ou feuille d'aluminium.

I.6 Procédés de production du PEBD :

Il existe deux types de procédés de production :

I.6.1 Procédé autoclave :

C'est le premier procédé de l'histoire à conduire à la fabrication de PE. La qualité obtenue est dite polyéthylène basse densité (PEBD ou LDPE). Mis au point par ICI avant la seconde guerre mondiale, ce procédé autoclave a vu sa licence confiée par la suite à de nombreuses autres sociétés.

I.6.2 Procédé tubulaire :

L'autre procédé haute pression est le procédé tubulaire de BASF. Le réacteur est alors constitué d'un tube long de plusieurs centaines de mètres (500 à 3 000 m) disposé en serpent. Il est chauffé puis refroidi grâce à la circulation permanente d'eau dans une double enveloppe autour du tube du réacteur. Son diamètre extérieur est d'environ 200 mm et le diamètre intérieur varie de 70 à 80 mm. La pression opératoire est comprise entre 1200 et 3200 bars et la température de fonctionnement est proche de 300°C. [8]

La réaction de polymérisation démarre grâce à l'utilisation d'oxygène ou d'initiateurs chimiques. L'éthylène est comprimé par étapes successives et refroidi après

Chacune d'entre elles, puis introduit dans le réacteur tubulaire. L'initiateur ou les initiateur(s) sont ajoutés pendant la dernière étape de compression où introduits simultanément avec le monomère dans le réacteur.

Des copolymères sont aussi susceptibles d'être fabriqués avec ce procédé. Dans ce cas, des équipements complémentaires sont mis en œuvre.

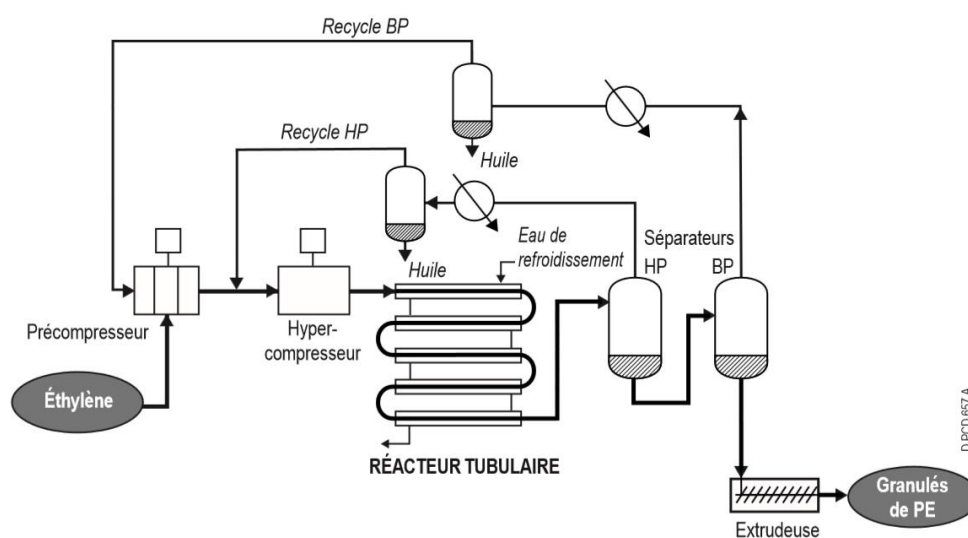


Figure I.5 : Procédés de BASF de production du polyéthylène. [8]

Seul le type de réacteur diffère entre le procédé autoclave et le procédé tubulaire, la conception du reste de l'unité étant sensiblement la même. Par rapport au réacteur autoclave, le réacteur tubulaire opère dans un domaine de températures opératoires plus large et conduit à des polymères dont les distributions moléculaires sont moins étroites et les ramifications moins longues et moins nombreuses. Le taux de conversion est de l'ordre de 20-30 %, voire plus élevé, pour des temps de séjour compris entre 35-50 s.

C'est essentiellement la capacité à refroidir le milieu réactionnel qui permet l'obtention de tels taux. On peut noter, cependant, que le procédé tubulaire présente des surcoûts d'investissement et d'opération du fait des niveaux de pression plus élevés. [8]

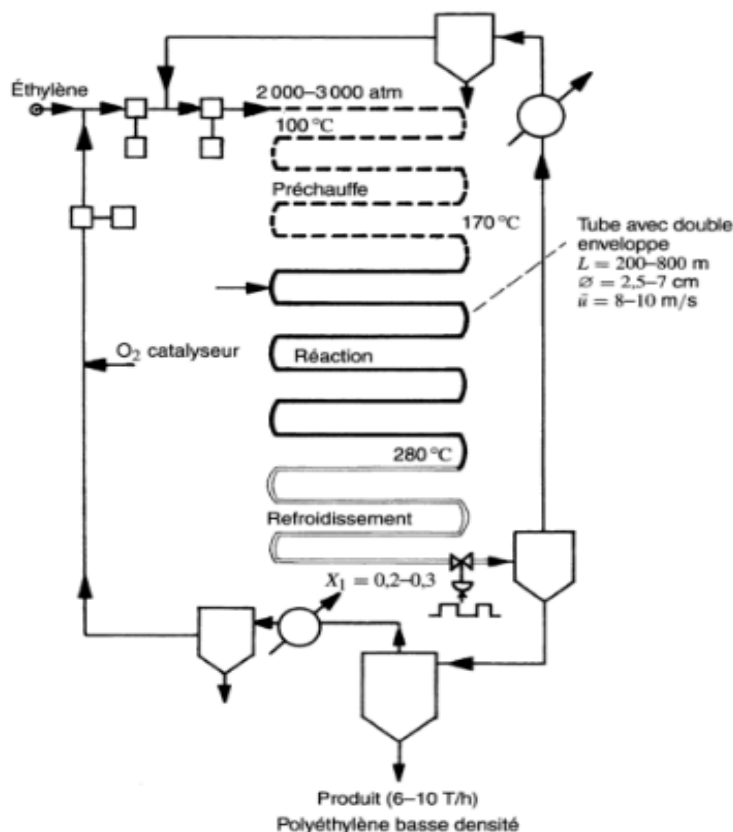


Figure I.6 : Schéma d'une unité de polymérisation de l'éthylène en PEBD. [9]

I.6.2.1 Réacteur tubulaire :

Le but recherché dans un réacteur est l'homogénéité du milieu réactionnel du point de vue de la température et du mélange des réactifs.

Il existe plusieurs types de réacteurs parmi lesquels le réacteur tubulaire, dont on fait l'étude.

Les réacteurs tubulaires sont des systèmes continus aptes à mettre en œuvre des réactions dans des conditions opératoires très variées.

Comme son nom l'indique, ce réacteur est constitué d'un tube, à l'intérieur duquel circule le milieu réactionnel. L'échange de chaleur est nécessaire soit pour apporter de l'énergie thermique au système, soit pour l'éliminer. Le transfert se fait à travers la paroi du tube suivant la température à laquelle se déroule la réaction.

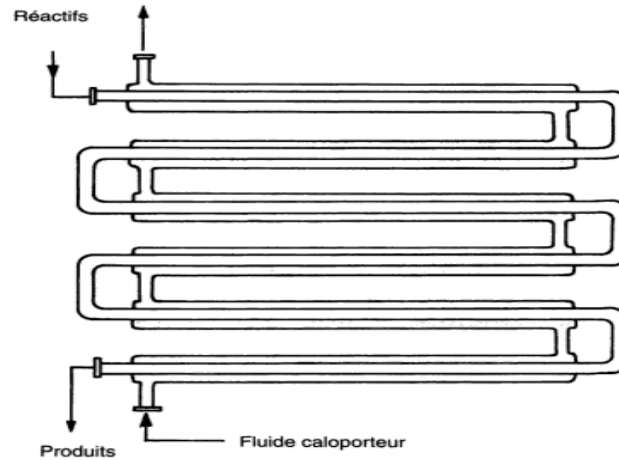


Figure I.7 : Schéma d'un réacteur tubulaire avec des tubes concentrique. [17]

Les avantages des réacteurs tubulaires :

- Peu de variation dans la qualité du produit en fonction du temps.
- Haute performance (pureté du produit).

Les désavantages :

- Nécessite un excellent contrôle des flux (entrée et sortie).
- Contrôle rigoureux de température.

CHAPITRE II :
GÉNÉRALITÉ SUR LA
POLYMÉRISATION

II GÉNÉRALITÉ SUR LA POLYMÉRISATION :

II.1 Introduction :

Pour la réaction de polymérisation, en point de vue mécanisme, on distingue deux types : la polycondensation (par étape) et la polymérisation en chaîne (par addition).

Plusieurs procédés de polymérisation ont été développés suivant les conditions de la réaction désirée et la qualité de produit.

II.2 Types de polymérisation :

Dans ce qui suit; un schéma sur les types et les voies de polymérisation :

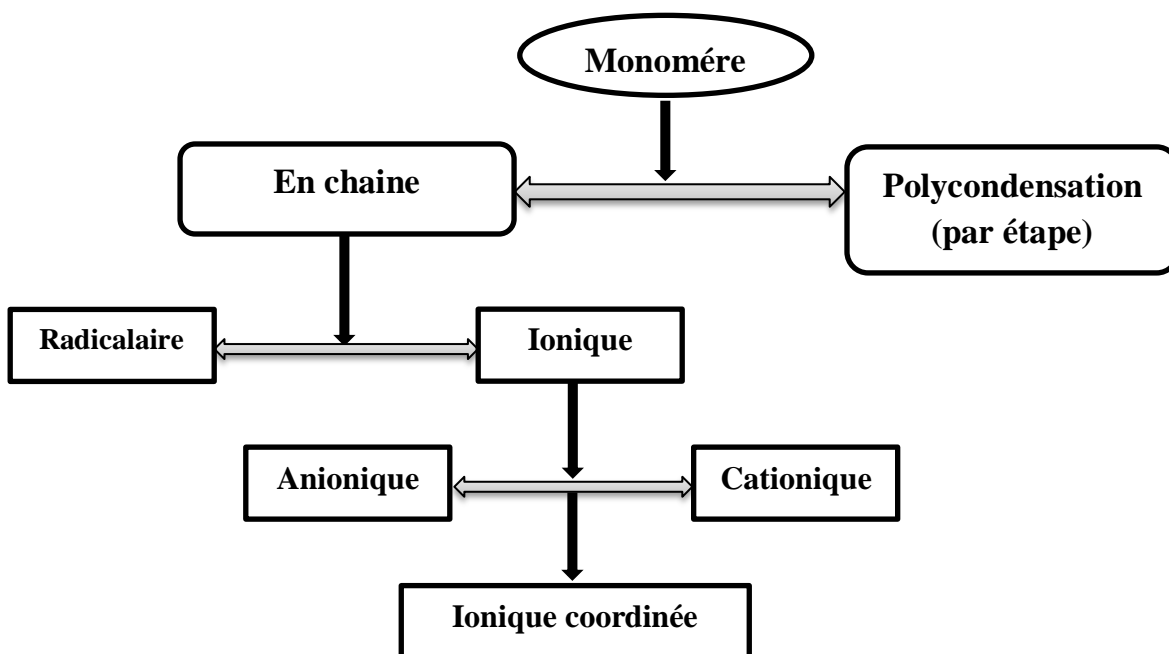


Figure II.1 : Voies et types de polymérisation.

II.2.1 La polycondensation :

La polycondensation est une polymérisation par étapes.

C'est un mécanisme de polymérisation qui procède par des étapes indépendantes. Les monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels réagissent pour former d'abord

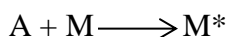
des dimères, ensuite des trimères et oligomères plus longs, et ensuite des polymères à chaîne longue. Ce mécanisme est à distinguer de la polymérisation en chaîne, qui procède plutôt par l'addition successive et rapide de molécules sur un centre actif.

II.2.2 Polymérisation en chaîne :

La principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois phases. Elles ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps mais on assiste à un mélange des étapes.

II.2.2.1 La première phase est la phase d'amorçage :

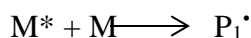
Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère (M) se fait grâce à un amorceur (initiateur) A. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



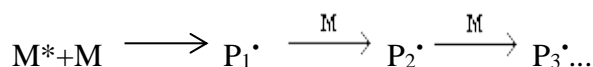
M^* est le monomère activé ou centre actif.

II.2.2.2 La deuxième phase est la phase de propagation :

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.



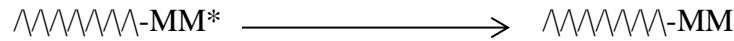
Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



On s'aperçoit que la réactivité de ces deux espèces est absolument identique, ce qui va nous permettre la simplification des calculs de la cinétique. En effet, les équations cinétiques ne vont pas dépendre de la longueur de la chaîne.

II.2.2.3 La troisième phase est la phase de terminaison :

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé au bout de la chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.

Désactivation

Le polymère a donc la même structure chimique que le monomère dans la polycondensation en chaîne.

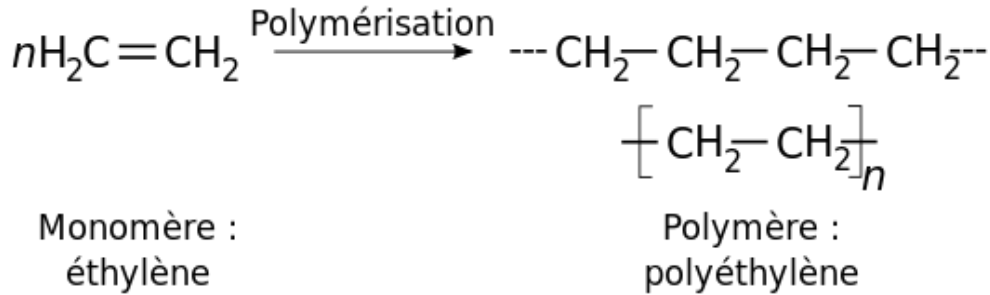


Figure II.2 : Schéma du mécanisme de la polymérisation de l'éthylène pour l'obtention de polyéthylène.

II.3 Procédés de polymérisation :

Selon le milieu de réaction, on distingue la polymérisation en masse, en solution, en suspension et en émulsion. Ces différents procédés, ou techniques de polymérisation, dépendent des caractéristiques du produit désiré, des applications envisagées, de considérations financière et écologiste.

II.3.1 Polymérisation en masse :

Dans ce cas il n'y a ni solvant, ni diluant. Le monomère est directement polymérisé sous l'action de la chaleur, de radiations ou d'un amorceur. On a une augmentation de la viscosité, de la chaleur et consommation du monomère. Selon la solubilité du polymère à synthétiser, la polymérisation en masse peut être :

- homogène : le polymère est soluble dans son monomère, le milieu peut alors se solidifier. C'est le cas du polystyrène (PS) à partir du styrène.

- hétérogène : le polymère n'est pas soluble dans son monomère, le polymère peut alors précipiter à partir d'un certain degré de polymérisation. C'est le cas du poly(chlorure de vinyle) (PVC) à partir du chlorure de vinyle (gazeux) sous pression.

II.3.2 Polymérisation en solution :

Dans ce cas, la polymérisation se fait en présence d'un solvant ou d'un diluant. Selon la solubilité du polymère à synthétiser, la polymérisation en solution peut être :

- homogène : le polymère est soluble dans le solvant, le milieu peut alors se solidifier. C'est le cas du polyisobutène dans le chlorure de méthyle.
- hétérogène : le polymère n'est pas soluble dans le solvant, le polymère peut alors précipiter à partir d'un certain degré de polymérisation. C'est le cas du PVC dans le benzène.

En phase homogène, la cinétique est la même que pour la polymérisation en masse, mais la vitesse de propagation est diminuée. En effet, en polymérisation en chaîne, elle est de la forme : $v_p = k_p [\text{monomère}] [\text{polymère en croissance}]$.

Les concentrations sont diminuées par rapport à la polymérisation en masse à cause de la présence de solvant et la vitesse est donc inférieure. [10]

II.3.3 Polymérisation en suspension :

Dans ce procédé on a :

- une phase dispersée : monomère + amorceur
- une phase dispersante : eau + un stabilisant.

Le stabilisant est présent pour éviter la coalescence des gouttelettes. Le stabilisant est un polymère tensioactif préalablement dissous comme l'alcool polyvinylique. Chaque gouttelette est un microréacteur, avec la même cinétique qu'en polymérisation en masse, mais sans les inconvénients (pas d'échauffement). Les gouttes sont en général assez grosses (10 μm à 1 mm de diamètre) et sont filtrables à la fin de la réaction. [11]

La polymérisation en suspension produit des polymères de degré de pureté plus élevé que ceux obtenus par la polymérisation en solution en raison de l'absence de solvant.

Comme dans une polymérisation en solution, le liquide de dispersions permet de contrôler la chaleur de la réaction. [3]

II.3.4 Polymérisation en émulsion :

La polymérisation en émulsion est un processus tout à fait original de polymérisation radicalaire en chaîne : elle consiste à polymériser les monomères sous forme d'émulsion (c'est-à-dire de dispersions colloïdales). Ce processus ressemble à première vue à la polymérisation en suspension mais il en diffère par son mécanisme et ses caractéristiques, en particulier par la nature et la taille des particules dans lesquelles se déroulent les réactions, par le type d'amorceur employé ainsi que par l'influence des paramètres réactionnels sur la masse molaire des polymères formés. [12]

Note :

La polymérisation du polyéthylène à basse densité est une polymérisation en solution.

Polymer	Polymerisation technique
Polyamides	Bulk
Polycarbonates	Bulk
Poly(ethylene terephthalate)s	Bulk
Polysulphides	Suspension
Polyethylene (low density)	Bulk, Solution
Polyethylene (high density)	Solution
Poly(methyl methacrylate)	Bulk, Suspension
Polypropylene	Solution
Polystyrene	Solution
Poly(vinyl acetate)	Emulsion
Poly(vinyl chloride)	Suspension
Polyisoprene	Solution
Styrene-Butadiene copolymer	Emulsion
Polyformaldehyde	Solution
Polycaproamide (Nylon 6)	Bulk

Figure II.3 : Procédé de la polymérisation pour quelques polymères. [13]

II.4 Cinétique d'une polymérisation radicalaire : [12]

La polymérisation en chaîne est une réaction constituée d'une séquence de trois étapes : l'initiation (amorçage), la propagation et la terminaison.

II.4.1 Initiation (Amorçage) :

Cette étape est constituée de deux réactions, la première est la génération de radicaux dits primaires (R^\bullet) à l'aide d'un amorceur radicalaire :

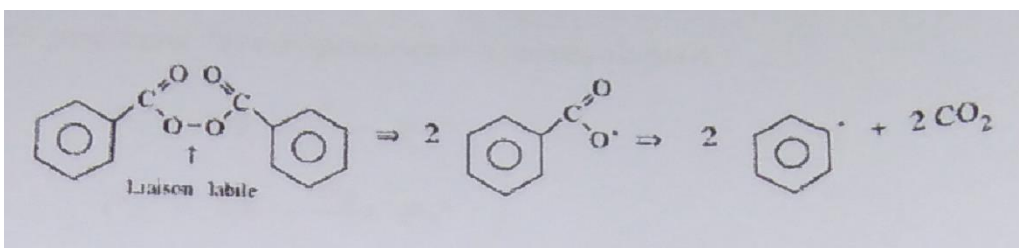


Où :

k_d : Est la constante de dissociation homolytique du catalyseur.

I : initiateur (ou A : amorceur).

Il existe deux grandes familles des initiateurs : les dérivés azoïques et les peroxydes. Ces derniers qui présentent une liaison oxygène-oxygène « faible » peuvent jouer le rôle d'amorceurs (initiateur) thermiques, la formation de radicaux résulte de la rupture des liaisons O-O sous l'action de la chaleur comme le montre la réaction de décomposition du peroxyde de benzoyle suivante :



La deuxième réaction prend son tour avec l'addition du radical primaire sur une première unité monomère pour former le premier « maillon » de la chaîne polymère en croissance M^* .



Où :

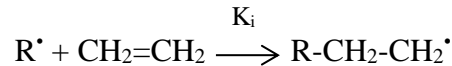
M : molécule de monomère

R^\bullet : radical libre

M^* : monomère d'initiation

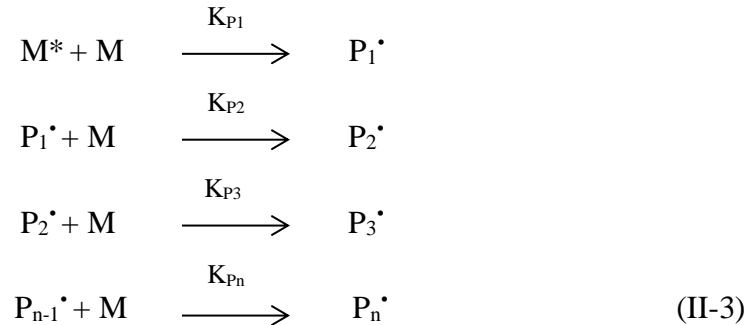
K_i : la constante d'initiation de la réaction.

Dans notre cas le monomère est l'éthylène et la réaction s'écrit comme suit :



II.4.2 Propagation:

C'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par additions successives d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance.



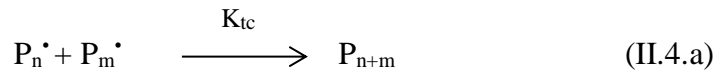
Où :

k_p est la constante de propagation du polymère. La propagation est responsable de la croissance de la chaîne qui atteint très rapidement la taille d'un haut polymère. Pour la plupart des monomères, la valeur de k_p se situe entre 10^2 et 10^4 litres/mole. Sec.

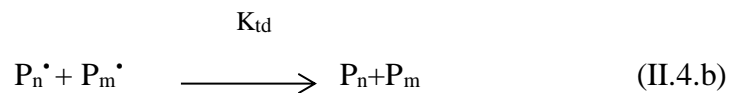
II.4.3 Terminaison :

Les réactions de terminaison mettent en jeu deux macro-radicaux (polymères actifs) en croissance.

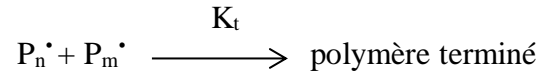
Dans le premier cas, la réaction de recombinaison se déroule comme suit :



Ou plus rarement dans le deuxième cas, la réaction de dismutation, les deux macro-radicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'hydrogène, suivie d'une recombinaison.



Où k_{tc} et k_{td} sont les constantes de vitesse de terminaison par combinaison et par dismutation, respectivement. On peut également exprimer l'étape de terminaison par l'équation :



II.4.4 Expressions de la vitesse des réactions :

La vitesse de polymérisation est définie comme étant la vitesse avec laquelle le monomère est consommé ; on la note $R_p = -\frac{d[M]}{dt}$.

Le monomère est consommé dans l'initiation et la propagation.

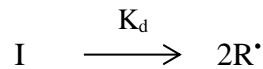
Vitesse d'initiation (d'amorçage):

La vitesse de dissociation d'un initiateur est exprimée de manière pratique par la demi-vie de l'initiateur ($t_{1/2}$).

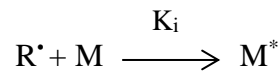
$t_{1/2}$: temps nécessaire pour que la concentration initiale de l'initiateur diminue (réagit) de la moitié de la valeur initiale.

Vitesse de dissociation de l'initiateur :

- Étape (a) :



- Étape (b):



L'étape (b) est plus rapide que l'étape (a), cette dernière est celle qui contrôle la vitesse d'initiation :

$$R_i = 2.f.K_d \cdot [I] \quad (\text{II.5})$$

La propagation :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \text{ où } R_i \ll R_p \implies -\frac{d[M]}{dt} = R_p$$

R_p : la vitesse de propagation reste la même dans toutes les étapes car :

$k_{p1} = k_{p2} = k_{p3} = \dots = k_{pn} = k_p$, donc k_p est indépendante de la taille de la chaîne active.

$$R_p = K_p [M] [M^*] \quad (\text{II.6})$$

La terminaison :

$$R_t = 2K_t [M^*]^2 \quad (\text{II.7})$$

$[M^*]$: concentration des chaînes actives (elle est d'ordre de 10^{-8} mol/l), cette concentration est difficile à mesurer, donc $[M^*]$ va être remplacée par une autre valeur :

On fait : Supposition d'état Quasi-Statique (Quasi steady state assumption)

$$R_i = R_t \implies \frac{d[p]}{dt} = 0 ; [M^*] = \text{constante}$$

$$\implies R_i = R_t = 2k_t [M^*]^2$$

$$\implies [M^*] = \sqrt{\frac{R_i}{2K_t}} \quad (\text{II.8})$$

La longueur de chaîne cinétique est définie comme étant le nombre moyen de molécules de monomères consommés par radical libre, elle est exprimée par l'équation (II.9) :

$$\gamma = \frac{R_p}{R_i} \quad (\text{II.9.a})$$

$$\gamma = \frac{R_p}{R_t} \quad (\text{II.9.b})$$

En remplaçant les expressions (II.6) et (II.7) dans (II.9.b) on obtient :

$$\gamma = \frac{K_p [M^*] [M]}{2K_t [M^*]^2} = \frac{K_p [M]}{2K_t [M^*]} \quad (\text{IV.10.a})$$

En remplaçant l'expression (II.6) dans (II.9.a) on obtient :

$$\gamma = \frac{K_p[M^*][M]}{R_i} \quad (\text{II.10.b})$$

En remplaçant l'expression (II.8) dans l'équation (II.10.a) on obtient :

$$\gamma = \frac{K_p[M]}{2K_t \sqrt{\frac{R_i}{2K_t}}} \quad (\text{II.11.a})$$

$$R_p = K_p[M] \sqrt{\frac{R_i}{2K_t}} \quad (\text{II.12})$$

En multipliant et divisant (II.11.a) par $([M] \cdot k_p)$ on obtient :

$$\gamma = \frac{(K_p[M])^2}{2K_t R_p} \quad (\text{II.11.b})$$

D'autre part :

$$R_i = 2fk_d[I]$$

En remplaçant l'expression de la cinétique d'initiation (II.5) dans l'expression de la vitesse (II.12) on obtient :

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{K_t}} \quad (\text{II.13})$$

Donc l'expression de la longueur sera :

$$\gamma = \frac{(K_p[M])^2}{2K_t k_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{K_t}}} = \frac{K_p[M]}{2(fk_t k_d[I])^{0.5}} \quad (\text{II.14})$$

II.5 Le degré de polymérisation et la masse moléculaire :

Lorsque l'on polymérise un monomère ou un mélange de monomère, le produit obtenu n'est pas homogène parce que la longueur des chaînes varie d'une macromolécule à l'autre, c'est pourquoi un polymère est caractérisé par une masse molaire moyenne M , correspondant à un degré de polymérisation DP.

II.5.1 Le degré de polymérisation :**II.5.1.a degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n = \overline{X}_n$:**

Lorsque l'échantillon polymère est polymoléculaire, on le caractérise par le degré de polymérisation qui est égal au rapport du nombre de motifs élémentaire au nombre total de macromolécules de toutes tailles, contenues dans cet échantillon. S'il existe i espèces de macromolécules, chacune est caractérisée par:

- son degré de polymérisation DP_i .
- sa masse molaire $M_0 DP_i$.
- le nombre N_i de macromolécules qui le constituent.

Il est aussi défini comme la moyenne en nombre des degrés de polymérisation de chaque espèce i :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs } i}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{\sum_i N_i DP_i}{\sum_i N_i}$$

Le \overline{DP}_n est lié directement à la longueur de la chaîne cinétique et dépend de la manière de terminaison de la polymérisation. Deux cas se présentent :

a) Terminaison par combinaison : $\overline{X}_n = 2\gamma$ (II.15.a)

b) Terminaison par dismutation : $\overline{X}_n = \gamma$ (II.15.b)

Lorsque le degré de polymérisation en nombre \overline{X}_n augmente le polymère sera plus résistant aux forces mécaniques et à la température de ramollissement. [18]

Table 3-1. Effect of Molecular Weight upon Character of High-pressure Polyethylene (ref 1)

Number of —(CH ₂ —CH ₂)— Units	Molecular Weight	Softening Temperature (°C)	Character of Polymer at 25°C
1	30	-169*	Gas
6	170	-12*	Liquid
35	1,000	37	Grease
140	4,000	93	Wax
250	7,000	98	Hard wax
430	12,000	104	Hard resin
750	21,000	110	Hard resin
1,350	38,000	112	Hard resin

* Melting point

Figure II.4 : L'effet de degré de polymérisation sur la qualité du polyéthylène à haute pression. [18]

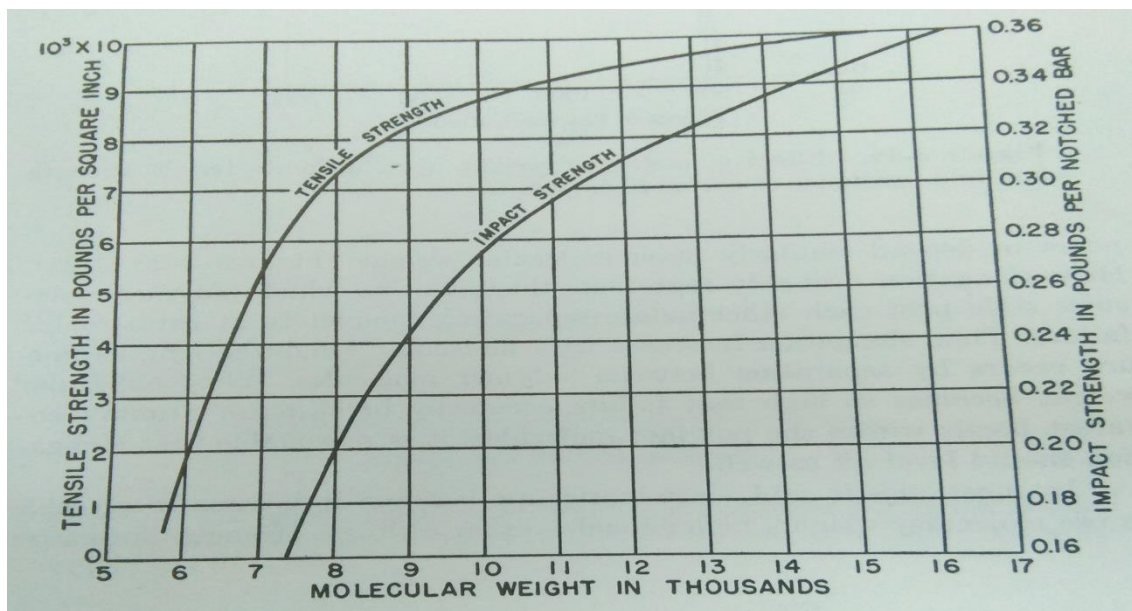


Figure II.5 : L'effet de degré de polymérisation sur la résistance des polymères. [18]

II.5.1.b Le degré de polymérisation moyen en poids $\overline{DP}_w = \overline{X}_w$:

Le degré de polymérisation moyen en poids \overline{DP}_w se définit alors comme la somme des degrés de polymérisation de chaque espèce i , affectés d'un coefficient égal de polymérisation de chaque espèce i au poids total du polymère :

$$\overline{DP}_w = \frac{\text{poids de motifs } i}{\text{poids de macromolécules}} = \frac{\sum_i p_i DP_i}{\sum_i p_i}$$

- P_i : le poids de macromolécule

II.5.2 La masse molaire moyenne :

La masse molaire M d'une macromolécule est égale au produit de la masse M_0 du motif élémentaire par le degré de polymérisation DP

$$M = M_0 DP$$

II.5.2.a La masse molaire moyenne en nombre :

Elle est définie comme la moyenne en nombre des masses M_i de chaque espèce i se déduit du \overline{DP}_n par :

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = \frac{\sum_i N_i DP_i M_0}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

II.5.2.b La masse molaire moyenne en poids :

La masse molaire moyenne en poids est également la moyenne en poids des masses M_i de chaque espèce i et se déduit du \overline{DP}_w par :

$$\overline{M}_w = M_0 \overline{DP}_w = \sum_i M_i \left(\frac{p_i}{\sum_i p_i} \right) = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

II.6 La distribution de la masse molaire :

La répartition de la distribution du poids moléculaire pour un système polydispense peut être obtenue en traçant le degré de polymérisation en fonction soit de la fraction en nombre soit de la fraction en masse

La figure II.4 ci-dessous représente l'allure générale d'une distribution de masse molaire moyenne d'un polymère.

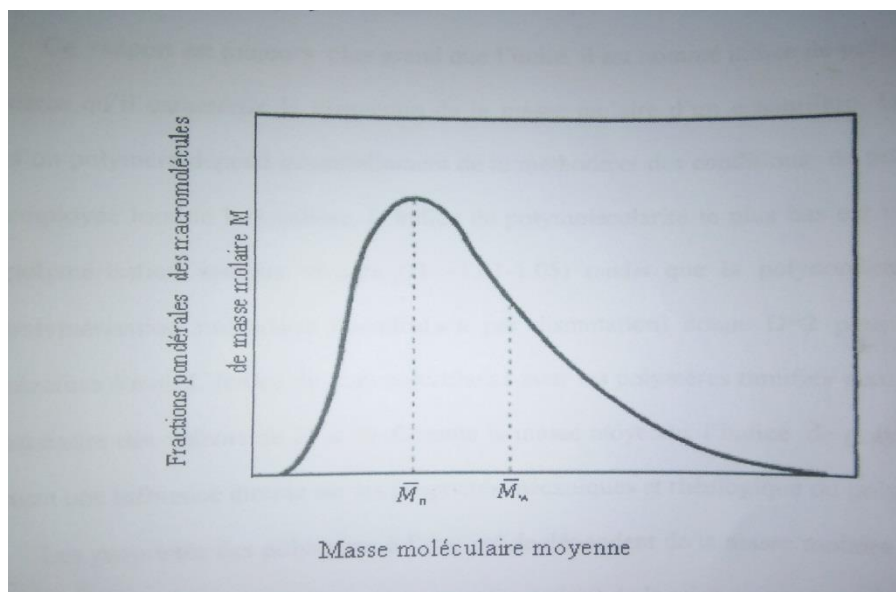


Figure II.6 : Distribution de la masse moléculaire moyenne.

II.7 Indice de polydispersité :

On définit aussi l'indice de polydispersité (polymolécularité) D : il donne une première idée de la distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein du polymère qui dépend essentiellement de la méthode et des conditions de polymérisation employée lors de la synthèse. Pour un polymère parfait, où l'ensemble des macromolécules auraient même longueur (et par conséquent même masse molaire), D serait égal à 1.

L'indice de polydispersité D , correspond au rapport M_w/M_n ou DP_w/DP_n . Les indices les plus couramment rencontrés sont de 3 ou 4 et dans notre cas de polymérisation radicalaire $D=2$. Le polymère idéal a un indice proche de 1.

On calcule l'indice de polydispersité D de la manière suivante :

$$D = \frac{M_w}{M_n} = \frac{DP_w}{DP_n}$$

Dans la littérature anglophone, l'indice de polymolécularité est quelquefois noté par la lettre Q au lieu de D .

Le terme indice de polydispersité qu'on rencontre souvent est impropre et doit être remplacé par le terme indice de polymolécularité. L'indice de polydispersité représente la distribution de taille d'une population de particules, par exemple celle qu'on rencontre en polymérisation en émulsion.

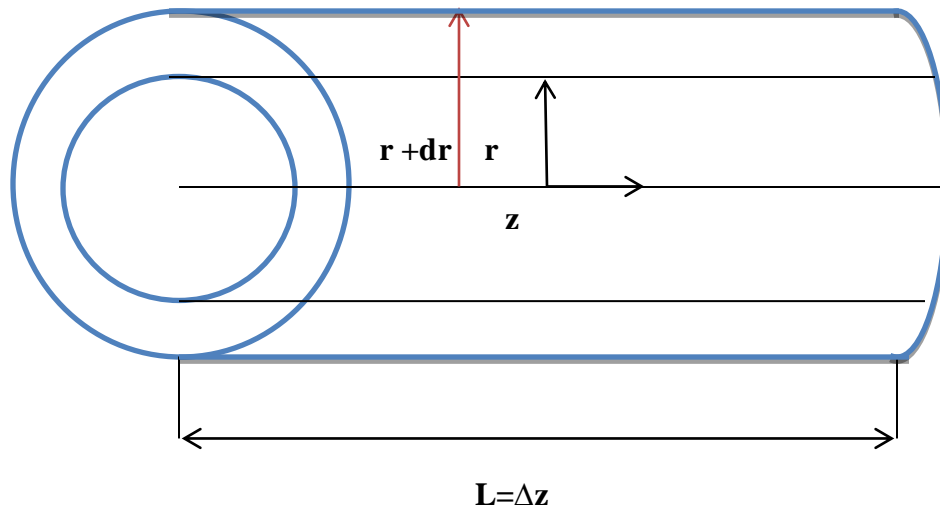
CHAPITRE III :
PARTIE CALCUL

III PARTIE CALCUL

III.1. Bilan de matière :

Dans un réacteur tubulaire on considère un élément de volume de longueur (L) et de rayon (r) tel qu'il est représenté dans la figure ci-dessous, en faisant les suppositions suivantes :

- Le flux convectif radial est constant.



➤ III.1.1 Bilan de matière pour le monomère :

$$[E - S]_{\text{direction axial}} + [E - S]_{\text{direction radial}} + [App - Disp]_{\text{réaction}} = 0 \quad (\text{III.1})$$

E : entrée du réacteur

S : sortie du réacteur

App : l'apparition du monomère dans le réacteur.

Disp : disparition du monomère dans le réacteur.

❖ Dans la direction axiale (flux convectif)

$$E = QM|_z$$

$$S = QM|_{z+\Delta z}$$

Où :

Q : Débit volumique du fluide (m^3/s)

M : La concentration molaire du monomère (mol/m^3)

❖ Dans la direction radiale (flux diffusionnel)

$$E_{diff} = A' J_m|_r$$

$$S_{diff} = A' J_m|_{r+\Delta r}$$

Où :

$$J_m = -D_m \frac{\partial M}{\partial r}$$

A' : est la surface du tronçon, $A = 2\pi \Delta r \Delta z$

Lors de l'initiation, la propagation et le transfert, le monomère disparaîtra à cause de sa consommation dans le réacteur :

Initiation : $-MK_i V$

Propagation : $-MK_p \sum_{n=1}^{\infty} P_n V$

Transfert : $-MK_c \sum_{n=1}^{\infty} P_n V$

Où :

Le volume de l'élément du réacteur est : $V = \pi r^2 \Delta z$

La substitution des différents termes dans l'équation (III.1) donne :

$$[QM|_z - QM|_{z+\Delta z}] + [AJ_m|_r - AJ_m|_{r+\Delta r}] = V \left[MK_i + MK_p \sum_{n=1}^{\infty} P_n + MK_c \sum_{n=1}^{\infty} P_n \right] \quad (\text{III.2})$$

Sachant que : $Q = V_z A$

Où : V_z : la vitesse du fluide.

A : la section du tube.

$$V_z A [M|_z - M|_{z+\Delta z}] + [AJ_m|_r - AJ_m|_{r+\Delta r}] = V \left[MK_i + MK_p \sum_{n=1}^{\infty} P_n + MK_c \sum_{n=1}^{\infty} P_n \right] \quad (\text{III.3})$$

En divisant par le volume V et laissons Δz tend vers zéro, on peut écrire :

$$V_z \frac{\partial M}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r J_m) - K_i M - K_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - K_c M \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$V_z \frac{\partial M}{\partial z} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(-D_m \frac{\partial M}{\partial r} \right) \right] - K_i M - K_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - K_c M \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (\text{III.4})$$

➤ III.1.2 Bilan de matière pour le polymère :

Pour le polymère inactif le flux de diffusion est :

$$J_p = -D_p \frac{\partial M_n}{\partial r}$$

Où M_n représente le polymère mort contenant n monomères.

Ce qui mène à :

$$j = 0 \Rightarrow \delta_0 = \sum_{n=1}^{\infty} n^0 P_n = \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$j = 1 \Rightarrow \delta_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n P_n$$

$$j = 2 \Rightarrow \delta_2 = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n$$

Les moments des chaînes de polymère inactif (mort) est défini par :

$$Q_j = \sum_{n=1}^{\infty} n^j M_n$$

Ce qui mène à :

$$j = 0 \Rightarrow Q_0 = \sum_{n=1}^{\infty} n^0 M_n = \sum_{n=1}^{\infty} M_n$$

$$j = 1 \Rightarrow Q_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n M_n$$

$$j = 2 \Rightarrow Q_2 = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 M_n$$

III.2.2 Le développement des moments :

Après le développement mathématique des bilans de masse précédents pour les chaînes (espèces) de polymère inactifs M_n à l'aide de la théorie des moments on obtient les équations suivantes :

Le premier moment :

$$V_z \frac{\partial Q_0}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D_m \frac{\partial Q_0}{\partial r} \right] + K_c M \delta_0 \frac{1}{2} K_t \delta_0^2 \quad (\text{III.6})$$

Le deuxième moment:

$$V_z \frac{\partial Q_1}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D_m \frac{\partial Q_1}{\partial r} \right] + K_c M \delta_1 + K_t \delta_0 \delta_1 \quad (\text{III.7})$$

Le troisième moment:

$$V_z \left(\frac{\partial Q_2}{\partial z} \right) = \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \left[r D_m \frac{\partial Q_2}{\partial r} \right] + K_c M \delta_2 + K_t [\delta_0 \delta_2 (\delta_1)^2] \quad (\text{III.8})$$

- Développement de l'équation du moment des radicaux libres :

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{K_i M}{K_t}}$$

$$\delta_1 = \frac{K_i M + (K_p + K_c) M \delta_0}{K_c M + K_t \delta_0}$$

$$\delta_2 = \frac{K_i M + 2K_p M \delta_1 + M \delta_0 (K_p + K_c)}{K_t \delta_0 + K_c M}$$

Note :

Les étapes du développement des moments sont bien détaillées dans l'annexe.

Il est à noter que ces équations des moments ne produisent pas la distribution des masses moléculaires, cependant, elles peuvent être utilisées dans la polymérisation pour le calcul du nombre moléculaire moyen (\bar{X}_n) ou le poids moléculaire moyen (\bar{X}_w) de la longueur des chaînes, et la polydispersité, qui peuvent être définies comme suit :

$$\bar{X}_n = \frac{[Q_1 + \delta_1]}{[Q_0 + \delta_0]}$$

$$\bar{X}_w = \frac{[Q_2 + \delta_2]}{[Q_1 + \delta_1]}$$

$$D = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{[Q_2 + \delta_2][Q_0 + \delta_0]}{[Q_1 + \delta_1]^2}$$

Comme la concentration des radicaux est largement inférieure à celle des chaînes de polymère mort, les expressions des paramètres précédents sont réduites comme suit :

$$\bar{X}_n = \frac{Q_1}{Q_0}$$

$$\bar{X}_w = \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$D = \frac{Q_2 Q_0}{Q_1^2} = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n}$$

Ainsi le nombre et le poids moyen du poids moléculaire sont définis comme suit :

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{X}_n$$

$$\bar{M}_w = M_0 \bar{X}_w$$

Où $M_0 = 28\text{g/mol}$ pour l'éthylène.

Supposant que notre cas consiste à une polymérisation où la réaction de transfert de chaîne n'aura pas lieu, et la diffusion radiale est négligeable.

Et sachant que $[R_i = K_i M = 2 f k_d \cdot I]$ (état quasi-stationnaire)

Dans ce cas les expressions des bilans ainsi que des moments deviennent comme suit :

- Bilan pour l'initiateur :

$$V_z \frac{\partial I}{\partial z} + K_d I = 0$$

- Bilan pour le monomère :

$$V_z \frac{\partial M}{\partial z} + K_p M \delta_0 = 0$$

- Bilan pour les moments :

$$V_z \frac{\partial Q_0}{\partial z} = \frac{1}{2} K_t \delta_0^2$$

$$V_z \frac{\partial Q_1}{\partial z} = K_t \delta_0 \delta_1$$

$$V_z \frac{\partial Q_2}{\partial z} = K_t [\delta_0 \delta_2 + (\delta_1)^2]$$

Avec :

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{2fK_d I}{K_t}}$$

$$\delta_1 = \frac{2fK_d I + K_p M \delta_0}{K_t \delta_0}$$

$$\delta_2 = \frac{2fK_d I + 2K_p M \delta_1 + M \delta_0 K_p}{K_t \delta_0}$$

Note :

Les équations des moments peuvent être utilisées pour dicter la qualité du polymère. Dans notre cas on utilise les équations de vitesse R_p et de degré de polymérisation en nombre \bar{X}_n ainsi que la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n .

Pour l'initiateur [I] : On a choisi peroxyde de Benzoyle qui se décompose à une température de 110°C.

D'après la loi d'Arrhenius les constantes de vitesse sont exprimées comme suit : [12]

$$K_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

$$K_p = A_p e^{-E_p/RT}$$

$$K_t = A_t e^{-E_t/RT}$$

Ou:

E_d , E_p et E_t : sont respectivement l'énergie d'activation des réactions de dissociation, propagation et de terminaison.

A_d , A_p et A_t : facteurs pré-exponentiels dissociation, propagation et de terminaison respectivement.

Pour la réaction de polymérisation de l'éthylène on a :

Les valeurs des paramètres cités précédemment sont regroupées dans le tableau suivant : [12]

A_d (s ⁻¹)	A_p (l/mol.s)	A_t (l/mol.s)	E_d (KJ/mol)	E_p (KJ/mol)	E_t (KJ/mol)
6,16×10 ¹²	1,88×10 ⁷	1,66×10 ⁹	124,3	34,3	14,6

III.3 Bilan énergétique :

$[E_{\text{chaleur}} - S_{\text{chaleur}}]_{\text{débit}} + [E_{\text{chaleur}} - S_{\text{chaleur}}]_{\text{diffusion}} + [E_{\text{chaleur}} - S_{\text{chaleur}}]_{\text{convection}} +$
 $[\text{chaleur de la réaction}] = 0$

$$\dot{m} C_p [T|_z - T|_{z+\Delta z}] + A [Q'|_r - Q'|_{r+\Delta r}] - A_{\text{transf}} U (T_R - T_f) + [V K_i \Delta H_i M + V K_c \Delta H_c$$

$$M \delta_0 + V K_p \Delta H_p M \delta_0 + V K_t \Delta H_t \delta_0^2] = 0$$

Avec :

\dot{m} : Débit massique [kg/s].

T_R : Température moyenne de la réaction (milieu réactionnel)

T_f : Température de fluide de refroidissement.

❖ On peut exprimer l'énergie due à la réaction comme suit : $\Delta H_R M K_R$ Avec :

ΔH_R : enthalpie molaire de la réaction.

M : concentration du monomère à la sortie du réacteur.

K_R : constante de vitesse de la réaction.

Laissons Δz tend vers zéro ($V = A$), et négligeons la diffusion suivant ; l'expression du bilan devient comme suit :

$$\rho C_{pm} V_z \frac{\partial T}{\partial z} = - \frac{4U}{D_{\text{int}}} (T - T_f) - \Delta H_R M K_R$$

Donc l'équation d'énergie obtenue à partir de l'expression du bilan est exprimée dans l'équation (III.9) :

$$\frac{\partial T}{\partial Z} = \left[(-\Delta H)MK_R + \frac{4U}{D_{int}}(T_f - T_R) \right] / \rho C_{pm} V_z \quad (III.9)$$

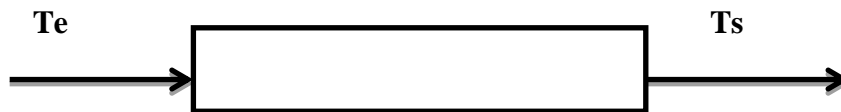
Où :

$$K_R = (2fI)^{0.5} \left(\frac{K_d^{0.5}}{K_t^{0.5}} \right) K_p = K_p \times \delta_0$$

f : L'efficacité de l'initiateur

III.4 Calcul du coefficient global du transfert de chaleur U :

Dans notre cas en faisant l'étude sur une seule zone, parce que en général les zones du réacteur peuvent aller jusqu'à quatre zones ou plus.



Pour simplifier les choses on a calculé le coefficient global du transfert de chaleur à l'aide d'un programme Fortran appelé (Ue.f90). Ce dernier se trouve dans l'annexe.

Le coefficient globale du transfert de chaleur est donné par : [16]

$$\frac{1}{U} = r_i \left[\frac{1}{r_i h_{int}} + \frac{\ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)}{k_{poly}} + \frac{\ln\left(\frac{r_1}{r_i}\right)}{k_m} + \frac{1}{r_1 h_{ext}} \right]$$

Avec :

h_{int} : coefficient de transfert de chaleur à l'intérieur et l'extérieur de tube.

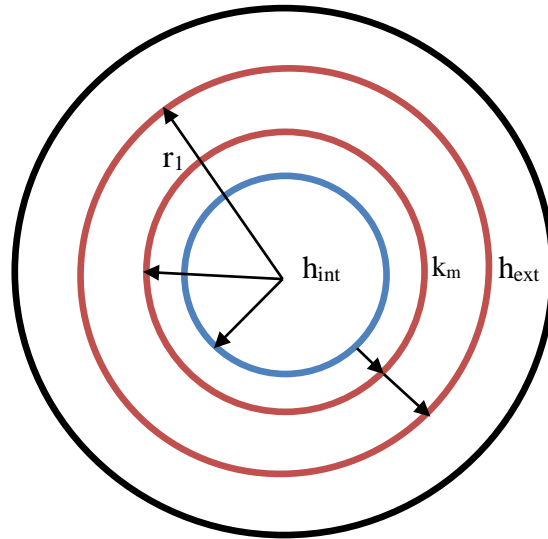
h_{ext} : coefficient de transfert de chaleur à l'extérieure de tube.

$r_i = \frac{D_{int}}{2}$: rayon intérieur

$r_0 = r_i + \text{épaisseur de la couche du polymère a la paroi } (e_{dep})$.

$r_1 : r_0 + \text{épaisseur de réacteur } (e_r)$.

k_{poly} et k_m : conductivité thermique de dépôt de polyéthylène et du métal du réacteur respectivement.



- Calcul du coefficient du transfert de chaleur intérieur : h_{int}

Le coefficient de transfert thermique est lié au nombre de Reynolds comme suite : [16]

- Si $Re < 2300$ le régime est laminaire et le h_{int} est calculé à partir de la corrélation suivante :

$$\frac{h_{int} de}{k_f} = 1.86 (Re Pr)^{0.33} \left(\frac{de}{L}\right)^{0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.14}$$

- Si $2300 < Re < 10^4$ le régime est transitoire

Dans la région d'écoulement entre le régime Laminaire et le régime turbulent, le coefficient de transfert thermique ' h_{int} ' peut ne pas être précis car l'écoulement est instable et la région de transition doit être évitée dans le design des échangeurs. Si ce n'est pas pratique le coefficient de transfert thermique est évolué en utilisant les deux équations du régime turbulent et du régime laminaire et on prend la plus petite valeur de h_i .

- Si $Re > 10^4$ le régime est turbulent et le h_{int} est calculé à partir de la corrélation suivante [18] :

$$\frac{h_{int} D_{int}}{k_f} = 0,026 (Re)^{0.8} (Pr)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.14}$$

Où :

L et de : La longueur du tube et le diamètre extérieur du réacteur respectivement en mètre.

$\left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0,14}$ est proche de 1

k_f : conductivité thermique du fluide. [W/m°C]

➤ Le nombre de Reynolds:

$$Re = \frac{\rho V_z D_{int}}{\mu}$$

Avec

D_{int} : Diamètre intérieur du réacteur [m]

V_z : Vitesse du fluide [m/s]

μ : Viscosité du fluide [Pa.s]

ρ : Densité du fluide [Kg/m³]

➤ Le nombre de Prandlt (Pr) :

Le nombre de Prandlt pour un gaz poly-atomique est donné comme suit [16] :

$$Pr = \frac{C_p}{C_p + (1,25 \times C_p)}$$

Avec :

C_p : la chaleur spécifique. [J/mol.°C]

Remarque :

La chaleur spécifique (C_p), chaleur spécifique massique (C_{pm}), la conductivité thermique (k_f) et la viscosité de l'éthylène (μ) sont calculées par HYSYS (hypothèse), par exemple les valeurs ci-dessous sont calculées à la température d'entrée du réacteur (80°C) :

$$C_p = 61960 \text{ J/mol.}^\circ\text{C}$$

$$C_{pm} = 2290 \text{ J/kg.}^\circ\text{C}$$

$$k_f = 0,19 \text{ W/m}^\circ\text{C}$$

$$\mu = 0,1826 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$$

III.5 Exemple de calcul :

Notre but de travail est de trouver les meilleures conditions pour l'optimisation d'un réacteur tubulaire pour une production de polyéthylène à base densité avec les meilleurs qualités possible. Pour assurer cette dernière on travaillera avec des conditions et des paramètres bien choisis.

III.5.1 Les paramètres indépendants :

On a supposé que ces paramètres sont constants et indépendants de la température.

Q (m^3/s)	ρ (kg/m^3)
0.0173	597,34

Avec :

$\dot{m} = 300000$ tonne/an (le an dans l'industrie c'est 335 jours et non pas 365 jours parce que il y a 30 jours d'arrêt).

$$Q = \dot{m} / \rho \quad \Rightarrow \quad Q = \frac{300000 \times 1000}{597.34 \times 335 \times 24 \times 60 \times 60} \quad \Rightarrow \quad Q = 0.0173 \text{ m}^3/\text{s}$$

III.5.2 Les variables :

D_{int} : le diamètre intérieur du réacteur. [m]

T_c : Température d'entrée de la charge. [$^\circ\text{C}$]

T_f : Température du fluide de refroidissement. [$^\circ\text{C}$]

[I]: Concentration de l'initiateur. [mol/l]

III.5.3 Les équations différentielles :

La résolution de ces équations se fera simultanément à l'aide de l'Excel suivant l'organigramme ci-dessous :

- L'équation du bilan de l'initiateur :

$$V_z \frac{\partial I}{\partial z} + K_d I = 0$$

- L'équation du bilan du monomère :

$$V_z \frac{\partial M}{\partial z} + K_p M \delta_0 = 0$$

- L'équation du bilan énergétique :

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \left[(-\Delta H) M K_R + \frac{4U}{D} (T_f - T_R) \right] / \rho C_{pm} V_z$$

Les équations exprimant la qualité du polymère sont les suivants :

L'expression de la vitesse R_p :

$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{f k_d [I]}{K_t}}$$

L'expression de la longueur:

$$\gamma = \frac{(k_p [M])^2}{2 K_t k_p [M] \sqrt{\frac{f k_d [I]}{K_t}}} = \frac{k_p [M]}{2 (f k_t k_d [I])^{0.5}}$$

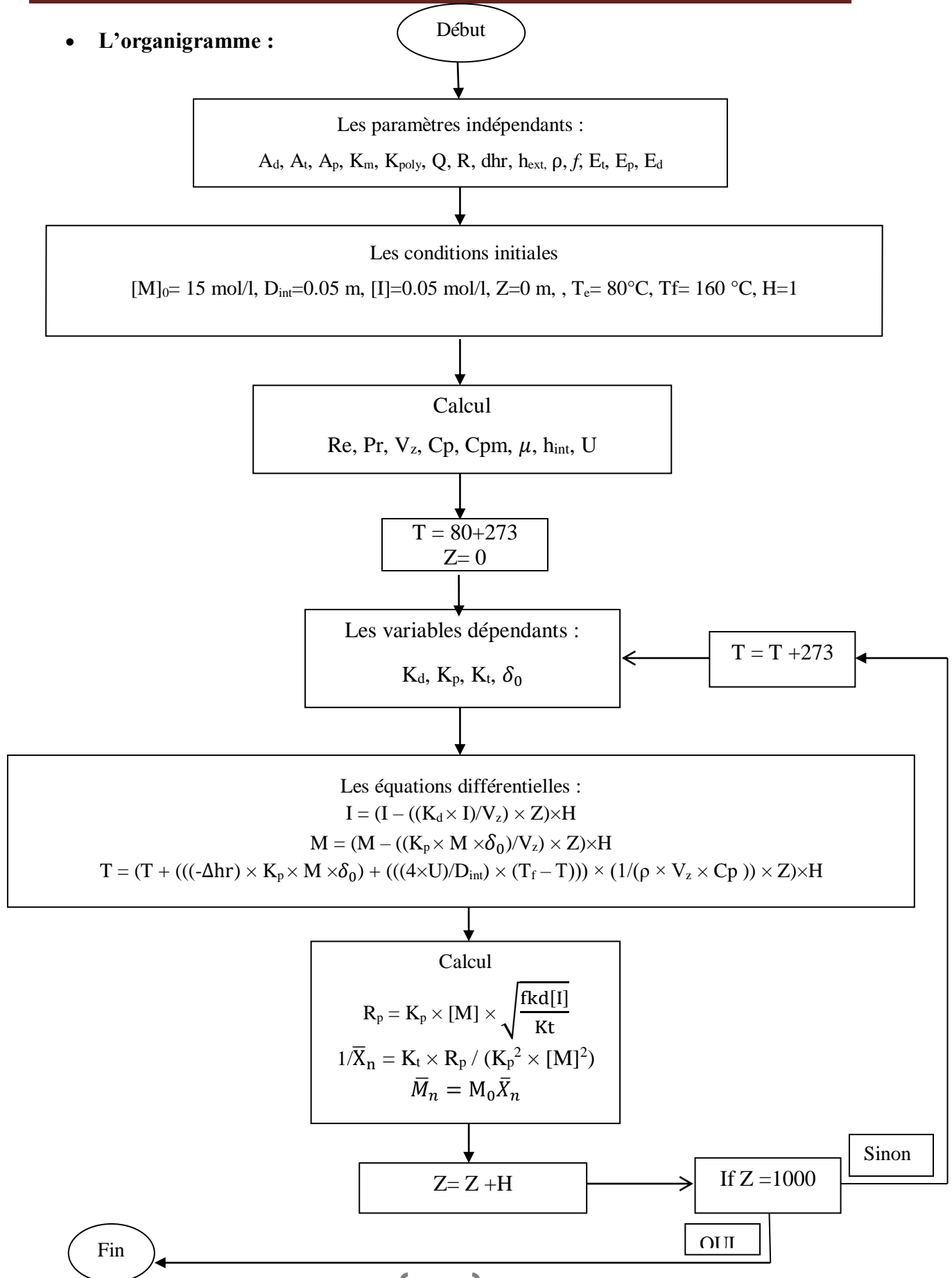
Le degré de polymérisation moyen en nombre :

$$\bar{X}_n = \gamma$$

La masse molaire moyenne en nombre :

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{X}_n$$

• L'organigramme :



On passe maintenant au l'application numérique :

- **Calcul du coefficient global de transfert de chaleur U :**

$$\frac{1}{U} = r_i \left[\frac{1}{r_i h_{int}} + \frac{\ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)}{k_{poly}} + \frac{\ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)}{k_m} + \frac{1}{r_1 h_{ext}} \right]$$

Pour :

[M] ₀ (mol/l)	[I] (mol/l)	D _{int} (m)	T _R (°C)	T _f (°C)	k _f (W/m°C)	k _{poly} (W/m°C)	k _m (W/m°C)	e _{dep} (m)
15	0.05	0.05	80	160	0.19	0.34	16.3	0.0015

$$r_i = \frac{D_{int}}{2} = \frac{0.05}{2} = 0.025 \text{ m}$$

$$r_0 = r_i + e_{dep} \quad \Rightarrow \quad r_0 = 0.025 + 0.0015 \quad \Rightarrow \quad r_0 = 0.0265 \text{ m}$$

$$\frac{D_{ext}}{D_{int}} = 2,5 \quad \text{et} \quad D_{ext} = D_{int} + 2 e_R \quad \Rightarrow \quad e_R = 0.75 D_{int} \quad \Rightarrow \quad e_R = 0,0375 \text{ m}$$

$$r_1 = r_0 + e_R \quad \Rightarrow \quad r_1 = 0.0265 + 0.0375 \quad \Rightarrow \quad r_1 = 0.064 \text{ m}$$

$$V_z = Q/A = \frac{4(0.0173)}{3.14(0.05)^2} = 8.81 \text{ m/s}$$

- ❖ Le coefficient de transfert de chaleur extérieur dans le cas où le fluide de refroidissement est l'eau est supposé comme suit [16]:

$$h_{ext} = 1,15 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2 \text{ °C}$$

❖ Calcul du coefficient de transfert de chaleur intérieur :

➤ Calcul du nombre du Prandlt :

$$Pr = \frac{C_p}{C_p + (1,25 \times C_p)}$$

$$Pr = \frac{61960}{61960 + (1,25 \times 61960)} = 0,99$$

➤ Calcul du nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho V_z D_i}{\mu}$$

A.N :

$$Re = \frac{597,34 \times 8,81 \times 0,05}{0,1826 \cdot 10^{-3}} = 1441874$$

$Re > 10^4$ donc le régime est turbulent et la corrélation utilisée pour le calcul de h_{int} est

$$\frac{h_{int} D_{int}}{k_f} = 0,026 (Re)^{0,8} (Pr)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14}$$

$$h_{int} = 0,026 \left(\frac{0,19}{0,05} \right) (144187,4)^{0,8} (59,54)^{1/3} (1)^{0,14}$$

$$h_{int} = 8353,622 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

$$\frac{1}{U} = 0,025 \left[\frac{1}{0,025 \times 8353,622} + \frac{\ln\left(\frac{0,0265}{0,025}\right)}{0,34} + \frac{\ln\left(\frac{0,064}{0,0265}\right)}{1,15 \cdot 10^4} + \frac{1}{0,064 \times 1,15 \times 10^4} \right]$$

$$U = 172,698 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

III.5.4 Résolution des équations différentielles :

- L'équation du bilan de l'initiateur :

$$V_z \frac{\partial I}{\partial z} + K_d I = 0$$

Avec:

$$K_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

- L'équation du bilan de monomère :

$$V_z \frac{\partial M}{\partial z} + K_p M \delta_0 = 0$$

Avec :

$$K_p = A_p e^{\frac{-E_p}{RT}}$$

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{2fK_d I}{K_t}}$$

- L'équation du bilan énergétique :

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \left[(-\Delta H) M K_R + \frac{4U}{D} (T_f - T_R) \right] / \rho C_{pm} V_z$$

Avec :

$$-\Delta H_R = 96000 \text{ J/mol. [12]}$$

$$K_R = (2fI)^{0,5} \frac{K_p K_d^{0,5}}{K_t^{0,5}} = k_p \cdot \delta_0$$

La résolution des équations différentielles donne les résultats suivants :

Tableau III.1 : La variation du °T en fonction de la longueur du réacteur.

Z(m)	[I] (mol/l)	[M] (mol/l)	T (°C)
0	0,05	15	80
100	0,04999703	14,994	89,5496409
200	0,04996879	14,958	106,948255
300	0,0498027	14,780	129,48667
400	0,04905148	14,316	153,587119
500	0,04622849	12,999	180,103166
600	0,03749925	10,258	204,682046
700	0,01891304	6,554	208,133263
800	0,00203075	4,365	183,558287
900	0,00082609	3,974	171,782724
1000	0,00029384	3,732	165,98142

La vitesse R_p , le degré de polymérisation en nombre \bar{X}_n et la masse molaire en nombre \bar{M}_n sont dans le Tableau (III.2) :

Tableau III.2 : La variation de R_p , \bar{X}_n , M_n en fonction de la longueur du réacteur.

Z(m)	R_p (mol/l.s)	$1/\bar{X}_n$	$\bar{X}_n = \gamma$	\bar{M}_n
0	0,000228	0,000459	2178	61007
100	0,000228	0,000459	2178	60986
200	0,000228	0,000459	2176	60938
300	0,000518	0,000637	1570	43984
400	0,002491	0,002861	349	9787
500	0,003892	0,00403	248	6948
600	0,003962	0,003635	275	7703
700	0,004923	0,003596	278	7786
800	0,001978	0,002246	445	12464
900	0,001149	0,001573	635	17795
1000	0,000987	0,001013	796	20198

CHAPITRE IV :
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans les chapitres précédents on a pu constater que la polymérisation radicalaire de l'éthylène opérant sous une haute pression entre 1200 et 3000 bars et une température élevée environ 200°C, produit le polyéthylène à basse densité (PEBD).

Le type de réacteur utilisé pour produire le polyéthylène à basse densité est le réacteur tubulaire. Il est caractérisé par un taux de conversion généralement faible (entre 0.2 et 0.3 pour contrôler la chaleur et la viscosité du mélange réactionnel).

Comme la réaction de polymérisation est exothermique, elle nécessite un refroidissement permanent pour éviter que la réaction échappe au contrôle (run-away reaction), il y a un échange de chaleur entre le milieu réactionnel et le fluide de refroidissement (l'eau) circulant dans la jaquette entourant le réacteur ce qui assure le transfert thermique.

Notre travail consiste à optimiser le design d'un réacteur tubulaire produisant une quantité de polyéthylène à basse densité en jouant sur les paramètres du design et en variant les conditions opératoires pour une meilleure qualité de PEBD.

Les paramètres qui dictent la qualité du polymère sont soit le degré de polymérisation en nombre, la masse molaire moyenne en nombre ou la masse molaire moyenne en poids et l'indice de polydispersité. Dans notre cas plus \bar{X}_n et \bar{M}_n sont élevés plus notre polymère est rigide et résistant aux forces mécaniques ce qui dicte sa qualité.

La conception de notre modèle est directement liée à la variation de quelques paramètres (la température de la charge, la température du fluide de refroidissement, la concentration de l'initiateur et du monomère et le diamètre du réacteur) et la résolution des équations différentielles des bilans de matière et de chaleur. D'après le problème donné nous devons résoudre ces équations simultanément à l'aide d'Excel.

Enfin, on fixera les paramètres qui permettront de réaliser un réacteur tubulaire avec le coût le plus bas, et une meilleure qualité de polyéthylène possible.

IV.1 Résultats :

IV.1.1 Variation du nombre de Reynolds en fonction du diamètre :

La variation de Re en fonction du diamètre est calculée à l'aide d'un programme sur fortran (Ue) mentionné dans l'annexe.

Pour des diamètres intérieurs du réacteur allant de 0,025, jusqu'à 0,1 m, on obtient la variation de Re en fonction du diamètre représentée dans la Figure IV.1

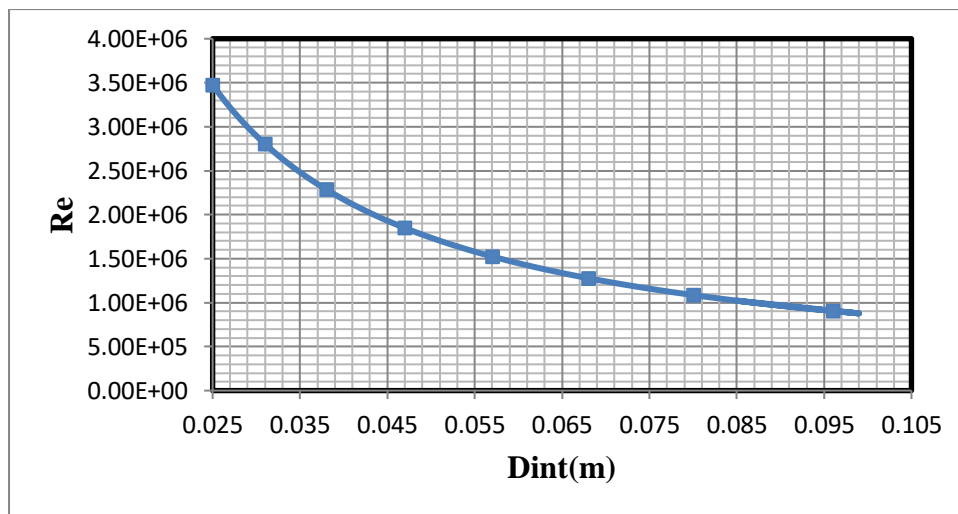


Figure IV.1: Variation de Re en fonction du diamètre intérieur du réacteur.

D'après la Figure IV.1 on constate que l'augmentation du diamètre intérieur cause une diminution du nombre du Reynolds donc de la turbulence du fluide réactionnel.

Dans notre cas on doit assurer une certaine homogénéité du mélange réactionnel ce qui nécessite une grande turbulence donc un Reynolds élevé et des diamètres plus ou moins faible (de 0.025 m à 0.08m).

IV.1.2 Le profil de température de réaction le long du réacteur tubulaire $T_R=f(Z)$:

La résolution de l'équation différentielle donnant le profil de température avec les conditions prises dans l'exemple de calcul, permet de tracer une courbe ayant une allure générale comme suit :

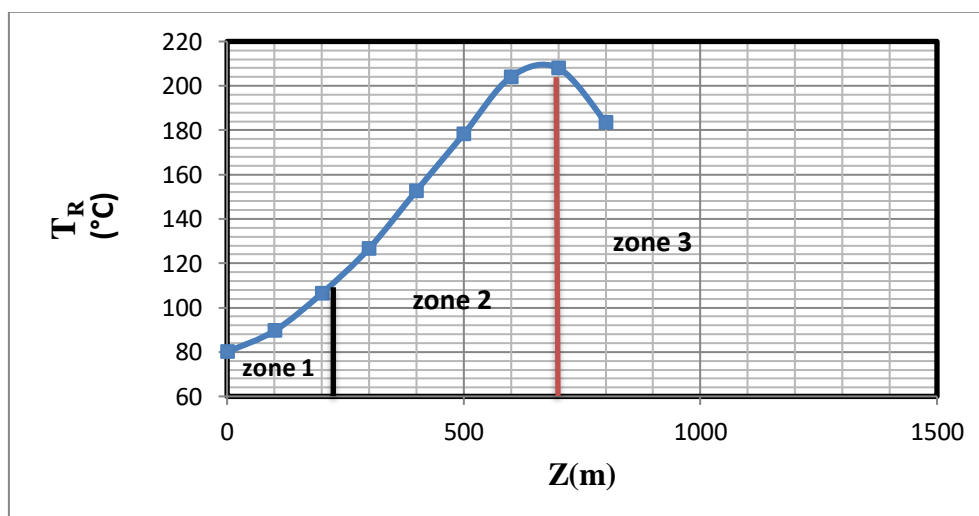


Figure IV.2: Variation de la température le long de tube.

La Figure IV.2 montre que le développement de la température dans le réacteur passe par 3 zones (étapes) importantes :

Zone 1 : $T_R = [80^\circ\text{C}-110^\circ\text{C}]$:

L'augmentation de la température dans cette zone est due seulement à l'échange thermique entre le milieu réactionnel et l'eau de refroidissement parce que $T_f > T_R$, avec l'absence de la réaction parce que la température de décomposition de l'initiateur n'est pas encore atteinte.

Zone 2 : $T_R = [110^\circ\text{C}-T_{\text{max}}]$:

L'augmentation de la température dans cette zone est due à la chaleur dégagée par la réaction, Ceci est expliqué comme suit :

A $T_R = 110^\circ\text{C}$ la réaction se déclenche en raison de la décomposition d'initiateur.

1/ $T_R < T_f$ dans cette zone les deux termes (le terme de variation de la température due à la jaquette et le terme de l'énergie cédée par la réaction) de l'équation [III.9] contribuent à la variation dT/dz .

2/ Dans le cas adiabatique où $T_R = T_f$ c'est seulement le premier terme qui agit sur le terme de la variation de la température parce que le deuxième terme devient égale à 0.

3/ $T_R > T_f$ le 2eme terme est en diminution mais l'influence du 1^{er} terme est plus importante c'est pour cette raison que la température continue à augmenter jusqu'à une valeur maximale de T_R qui indique la consommation complète d'initiateur.

Zone 3 : $T_R = [T_{\text{max}}- T_{\text{final}}]$:

A des longueur entre 700 et 800 m et avec l'absence de la réaction , le fluide de la jaquette qui est à une température inférieure à celle du réacteur joue le rôle d'un fluide de refroidissement et fait diminuer la température dans le réacteur, Ceci est expliqué par le fait que le deuxième terme est en diminution et son effet sur dT/dz est plus important que celui du premier terme due à l'absence de la réaction.

IV.2 Discussion des résultats :

IV.2.1 Effet de la température de la charge :

$$\text{Pour les conditions} \left\{ \begin{array}{l} D_{\text{int}} = 0.05\text{m} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ [I] = 0.05\text{mol/l} \\ [M] = 15\text{mol/l} \end{array} \right.$$

Pour des valeurs de T_e de 60,80 et 100°C on obtient les courbes représentées ci-dessous :

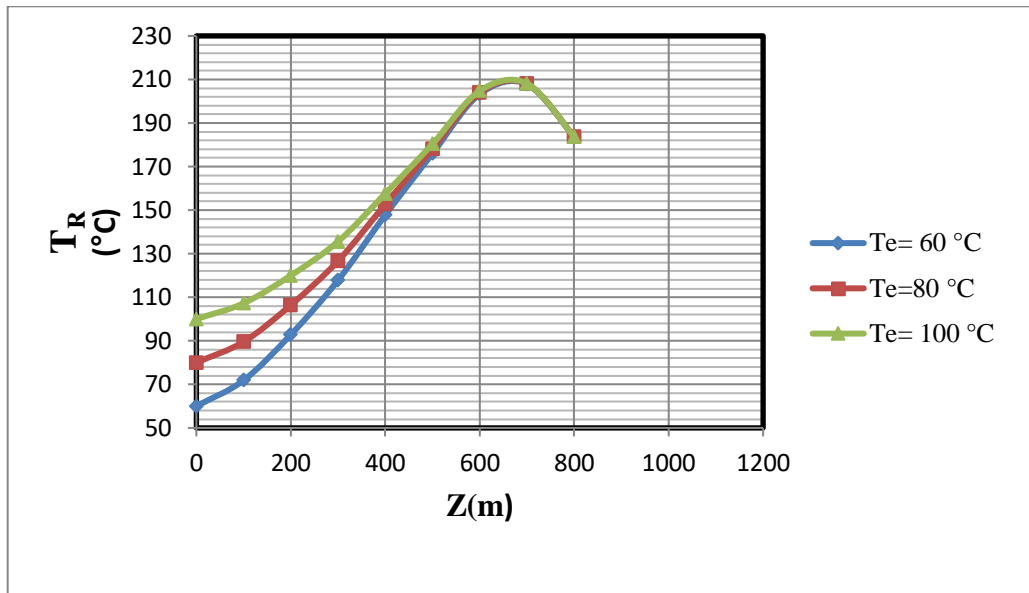


Figure IV.3: Effet de la température de l'alimentation sur la variation de la température du réacteur suivant Z .

La Figure IV.3 montre que plus la température de la charge est élevée plus on atteint rapidement la température maximale de la réaction et à des longueurs réduites. Ceci implique que l'augmentation de la température de la charge minimise la zone de chauffage.

Dans ces conditions opératoires, le degré de polymérisation en nombre ainsi que la masse molaire moyenne en nombre sont représentés dans le Tableau IV.1 suivant :

Tableau IV.1 : Effet de la température de la charge sur les paramètres indiquant la qualité de Polyéthylène.

T_e (°C)	\bar{X}_n	\bar{M}_n
60	2533	70930
80	1407	39401
100	782	21905

Dans notre cas on a choisi la température de la charge $T_e=80$ °C parce qu'elle assure une T_{max} de la réaction et elle est plus proche à la température de décomposition de l'initiateur et d'après le Tableau IV.1, \bar{X}_n a une valeur égale à 1407 ce qui répond le plus à notre cas.

IV.2.2 Effet de la concentration d'initiateur :

$$\text{Pour les conditions } \begin{cases} D_{int} = 0.05\text{m} \\ T_e = 80^\circ\text{C} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ [M] = 15\text{mol/l} \end{cases}$$

Pour des valeurs de $[I]$ de 0,01, 0,05, 0,1 et 0,5 mol/l on obtient les courbes représentées sur la Figure IV.4.

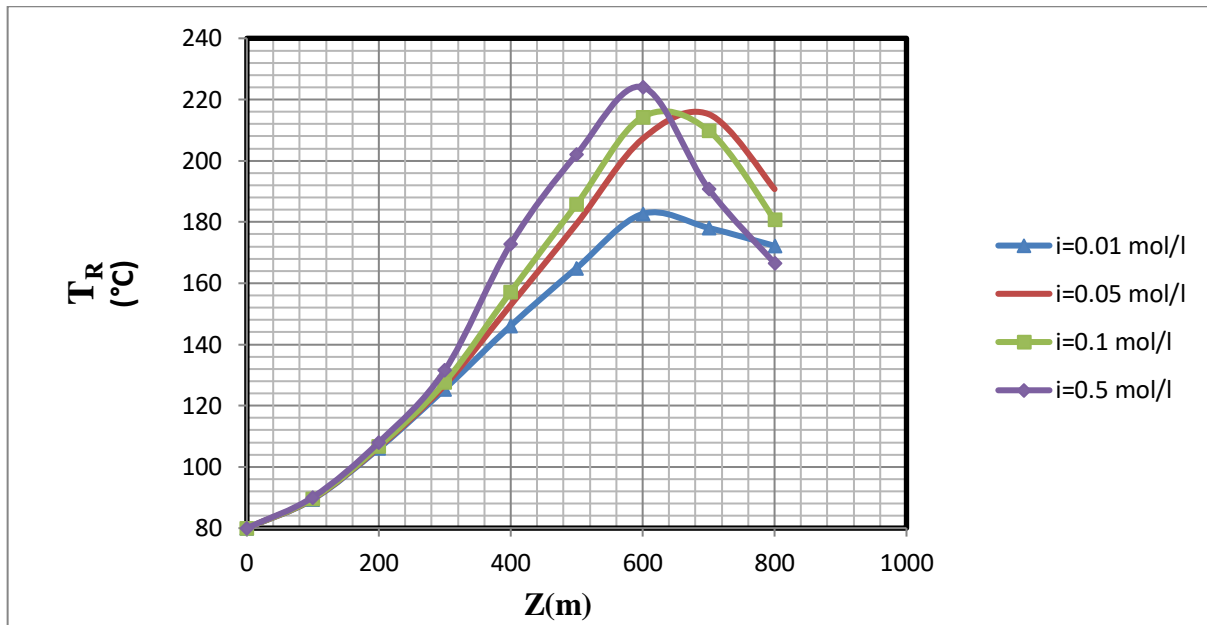


Figure IV.4: Effet de la concentration de l'initiateur sur le profil de la température du réacteur suivant Z.

La Figure IV.4 montre que plus on augmente la concentration de l'initiateur plus dT/dz augmente et le maximum est atteint à des longueurs réduites (ce qui est plus favorable), à titre exemple à $I=0.5\text{mol/l}$ $T_{\max}=224^\circ\text{C}$ est atteinte à une longueur $Z=600\text{m}$ par contre à $I=0.05\text{mol/l}$, $T_{\max}=215^\circ\text{C}$ est atteinte à $Z=700\text{m}$, ceci est dû à l'augmentation de la vitesse de la réaction exprimée par l'équation (II.13).

Dans ces conditions opératoires, le degré de polymérisation en nombre ainsi que la masse molaire moyenne en nombre sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Effet de la concentration d'initiateur sur les paramètres indiquant la qualité de Polyéthylène.

[I](mol/l)	\bar{X}_n	\bar{M}_n
0.01	2941	82369
0.05	1407	39401
0.1	995	27860
0.5	444	12459

Dans notre cas on a choisi une $[I] = 0,05\text{mol/l}$ car elle assure une combinaison de longueur et de température maximale souhaitables, de plus des valeurs de degré de polymérisation et de masse molaire moyenne qui répondent à notre sujet (objectif) de choix des conditions.

IV.2.3 Effet du diamètre du réacteur :

Pour les conditions

$$\left\{ \begin{array}{l} T_e = 80^\circ\text{C} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ [I] = 0.05\text{mol/l} \\ [M] = 15\text{mol/l} \end{array} \right.$$

Pour des valeurs de D_{int} de 0.025, 0.05, 0.075 et 0.1m on obtient les courbes représentées ci-dessous :

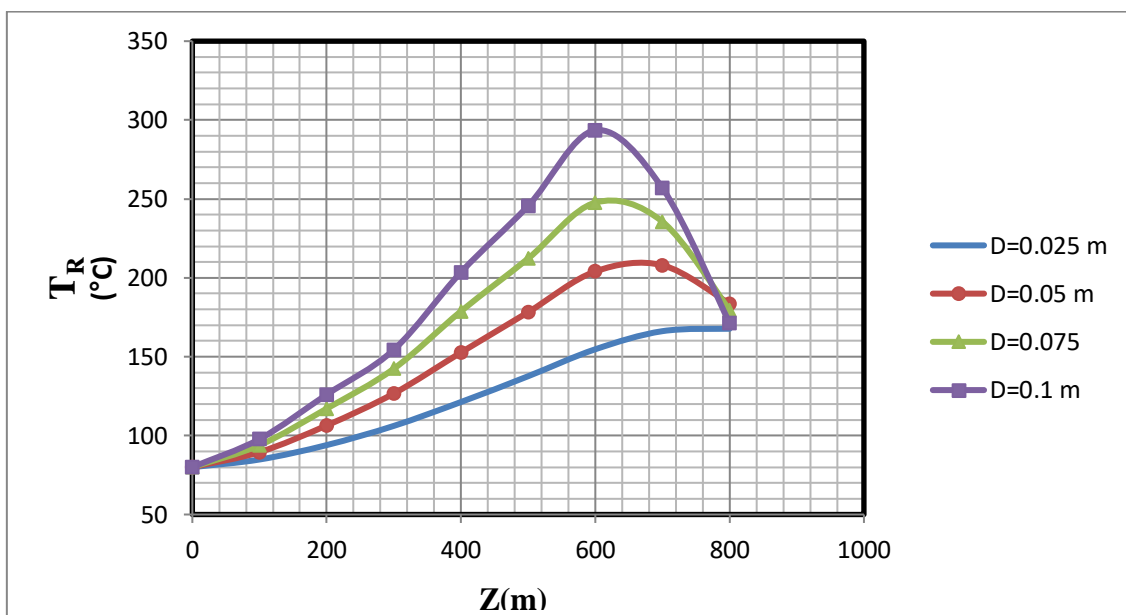


Figure IV.5: Effet du diamètre du réacteur sur la variation de sa température suivant Z .

La Figure IV.5 montre que plus on augmente le diamètre du réacteur plus la vitesse de la réaction augmente et la température maximale est atteinte à des longueurs réduites : Ceci est expliqué par le fait que la vitesse du mélange réactionnel exprimé par : $V_z = Q/A = (Q \cdot 4 / \pi D_{int}^2)$ diminue en augmentant le diamètre et la quantité de chaleur échangé par le système exprimée par $(4 \cdot U \cdot (T_f - T_R) / D_{int})$ diminue aussi en augmentant le diamètre. On remarque que si on augmente le diamètre deux fois ; la vitesse diminue quartes fois.

Dans ces conditions opératoires, le degré de polymérisation en nombre ainsi que la masse molaire moyenne en nombre sont représentées dans le Tableau IV.3 ci-après :

Tableau IV.3 : Effet du diamètre intérieur du réacteur sur les paramètres indiquant la qualité de Polyéthylène.

$D_{int}(m)$	\bar{X}_n	\bar{M}_n
0.025	1286	36031
0.05	1407	39401
0.075	1535	42986
0.1	1431	40077

Dans notre cas on a choisi un $D_{int} = 0.075m$ car il assure une conversion rapide et une combinaison de longueur et de température maximale souhaitables, de plus il conduit vers un Reynolds élevé qui assure une grande turbulence du fluide réactionnel donc une bonne homogénéité, et des valeurs maximales de \bar{X}_n et \bar{M}_n inscrites au Tableau IV.3.

IV.2.4 Effet de la température du fluide de la Jacquette :

$$\text{Pour les conditions } \begin{cases} D_{int} = 0.05m \\ T_e = 80^\circ C \\ [I] = 0.05mol/l \\ [M] = 15mol/l \end{cases}$$

Et Pour des valeurs de la température de fluide de 145,160 et 175°C on obtient les courbes de la Figure IV.6:

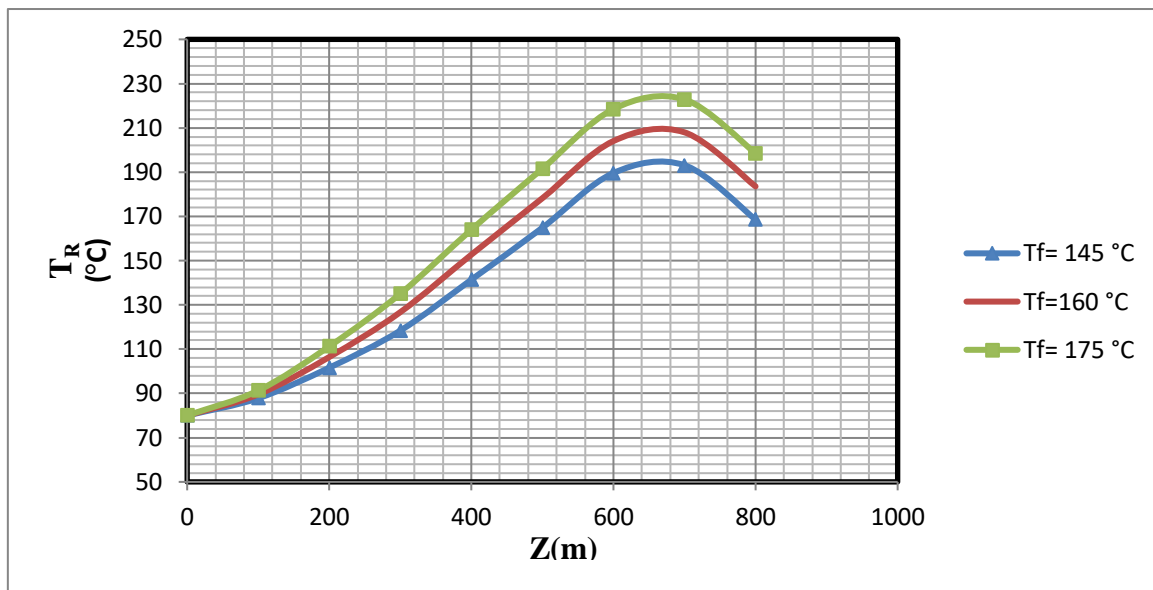


Figure IV.6 : Effet de la température de la Jacquette sur la variation de la température du réacteur.

La Figure IV.6 montre que plus la température du fluide de la jaquette augmente plus la pente de la courbe de variation de température augmente. Plus le fluide réactionnel est chauffé à des longueurs réduites du réacteur.

L'augmentation de la température de la Jacquette cause une augmentation de la température maximale T_{\max} de la réaction de 193 à 222 °C.

Dans notre cas on a choisie $T_f = 160^\circ\text{C}$ parce qu'elle assure un bon échange thermique et entraine une augmentation rapide de la conversion car l'initiateur se décompose rapidement.

IV.2.5 Effet de la concentration du monomère :

$$\text{Pour les conditions } \begin{cases} D_{\text{int}} = 0.05\text{m} \\ T_e = 80^\circ\text{C} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ [I] = 0.05\text{mol/l} \end{cases}$$

Pour des valeurs de la concentration du monomère de 13,15,17 et 20 (mol/l) on obtient les résultats suivants:

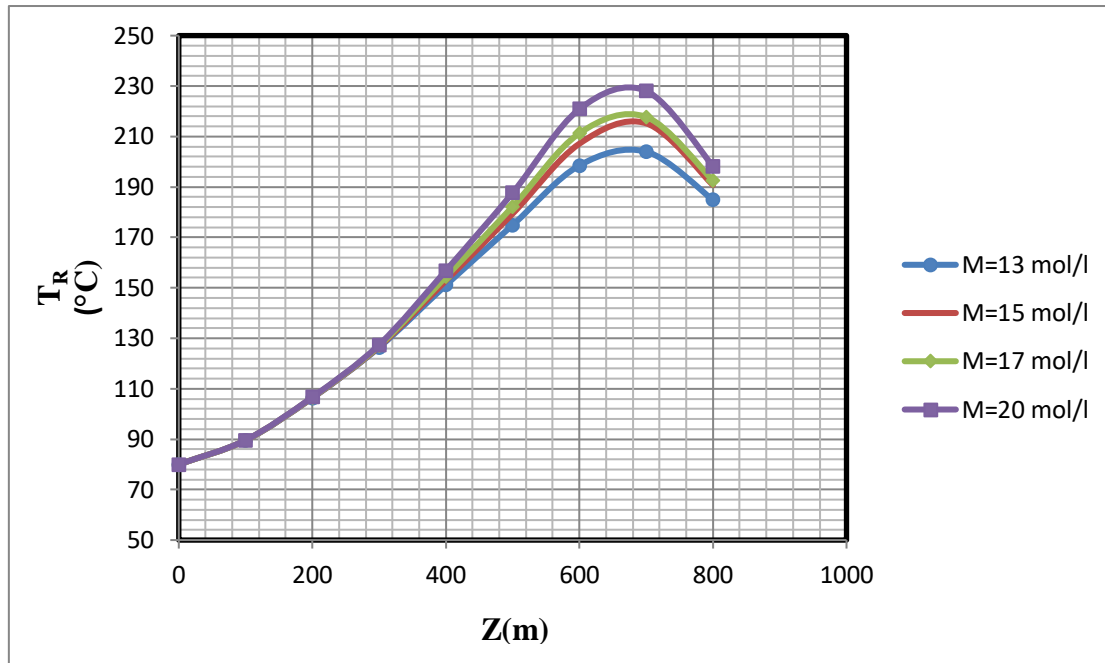


Figure IV.7: Effet de la concentration du monomère sur la variation de la température du réacteur suivant Z .

La Figure IV.7 montre que plus la concentration du monomère est élevée plus la température maximale de la réaction est plus haute et ceci à des longueurs presque identiques. Cette augmentation de la température maximale est due à l'augmentation du terme d'énergie de la réaction ($Dhr.M.K_p.\delta_0$).

Dans ces conditions opératoires, le degré de polymérisation en nombre ainsi que la masse molaire moyenne en nombre sont représentées dans le Tableau IV.4 ci-dessous :

Tableau IV.4 : Effet de la concentration du monomère sur les paramètres indiquant la qualité de Polyéthylène.

[M](mol/l)	\bar{X}_n	\bar{M}_n
13	1219	34147
15	1407	39401
17	1594	44654
20	1876	52534

Dans notre cas on a choisi une concentration de monomère $M=20$ mol/l parce qu'elle assure une combinaison de longueur et de température maximale souhaitables, de plus elle conduit vers des valeurs de \bar{X}_n et \bar{M}_n maximales.

IV.2.6 Le taux de conversion théorique :

Pour les conditions opératoires choisis précédemment pour chaque cas :

$$x_1 \text{ pour les conditions : } \begin{cases} D_{int} = 0.025\text{m} \\ T_e = 80^\circ\text{C} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ [I] = 0.05\text{mol/l} \\ [M] = 15\text{mol/l} \end{cases}$$

$$x_2 \text{ pour les conditions : } \begin{cases} D_{int} = 0.05\text{m} \\ T_e = 80^\circ\text{C} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ [I] = 0.05\text{mol/l} \\ [M] = 15\text{mol/l} \end{cases}$$

$$x_3 \text{ pour les conditions : } \begin{cases} D_{int} = 0.075\text{m} \\ T_e = 80^\circ\text{C} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ [I] = 0.05\text{mol/l} \\ [M] = 15\text{mol/l} \end{cases}$$

On obtient les courbes qui représentent l'évolution de la réaction suivant Z :

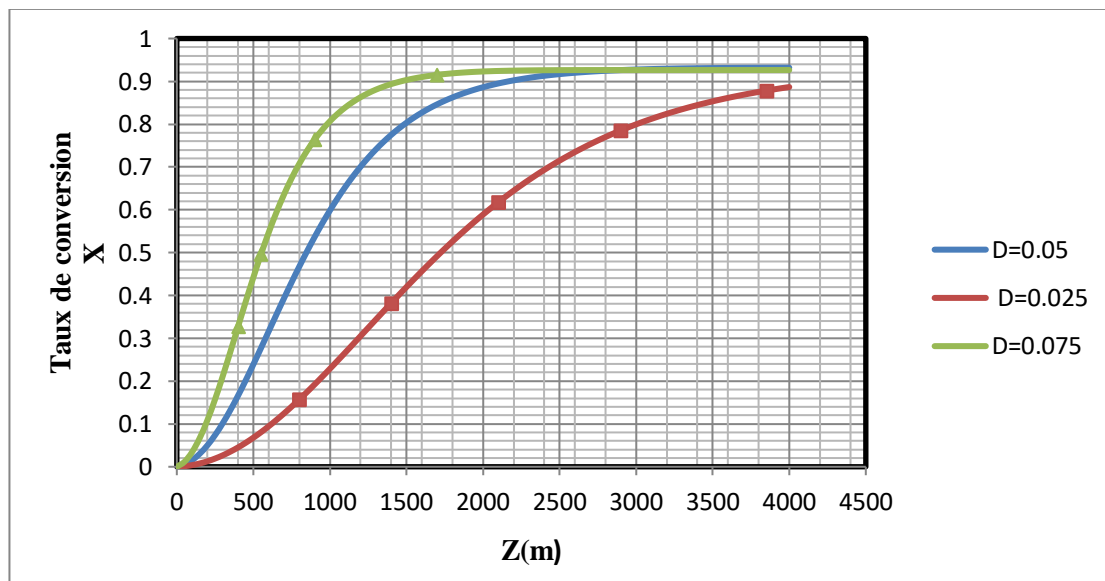


Figure IV.8: La variation de taux de conversion suivant Z .

Les résultats de la Figure IV.8 montrent que l'évolution du taux de conversion passe par trois zones ou étapes correspondantes aux zones du profil de la température :

1/ Dans la zone de chauffage, le taux de conversion est presque nul due à l'absence de la réaction (pas de décomposition d'initiateur qui réagissent avec l'éthylène).

2/ Dans la zone de réaction, le taux de conversion augmente proportionnellement avec le déroulement de la réaction jusqu'à une valeur maximale correspondante à la fin de la réaction.

3/ Dans la zone de refroidissement, l'absence de la réaction conduit vers le maintien d'un taux de conversion constant.

Au niveau pratique le taux de conversion varie entre 0.2 et 0.3, parce qu'au-delà de 0.3 le milieu réactionnel devient très visqueux et la réaction devient incontrôlable ce qui entraîne une augmentation rapide de la température qui a son tour va conduire à une explosion de l'unité.

L'augmentation de la concentration de l'initiateur et le diamètre du réacteur entraîne une augmentation légère de la conversion. Aussi la longueur du réacteur nécessaire est réduite. L'augmentation de la température de la jaquette entraîne une augmentation rapide de la conversion, parce que l'initiateur se décompose rapidement.

IV.2.7 Le degré de polymérisation moyen en nombre \bar{X}_n :

Le degré de polymérisation moyen en nombre est le rapport entre la vitesse de propagation et de terminaison :

$$\bar{X}_n = \gamma$$

D'après l'équation (II.14) on obtient :

$$\bar{X}_n = \frac{K_p[M]}{(fK_dK_t[I])^{0.5}}$$

A un stade précoce de la réaction, l'augmentation de \bar{X}_n est rapide, à ce stade, on peut supposer qu'il n'y ait pas de propagation ou ni de terminaison, mais seulement la décomposition de l'initiateur, ce qui entraîne la diminution de la concentration de l'initiateur, à cet effet $(fK_dK_t[I])^{0.5}$ est diminué donc \bar{X}_n augmente. Après, et avec l'augmentation de la température et de la conversion \bar{X}_n diminue. Ce qui peut être expliqué mathématiquement comme suit :

$$\bar{X}_n = \frac{A_p \cdot \exp\left(\frac{-E_p}{R.T}\right) \cdot [M]}{(f \cdot A_d \cdot [I])^{0.5} \cdot (A_t \cdot \exp\left(\frac{-E_t - E_d}{2.R.T}\right))^{0.5}}$$

Et

$$\alpha = \frac{A_p \cdot [M]}{(f \cdot A_d \cdot [I] \cdot A_t)^{0.5}}$$

Donc

$$\bar{X}_n = \alpha \cdot \exp((E_t + E_d - 2 \cdot E_p)/(2 \cdot R \cdot T))$$

$$\bar{X}_n = \alpha \cdot \exp\left(\frac{\beta}{T}\right)$$

Ou $\beta = \frac{E_t + E_d - 2 \cdot E_p}{2 \cdot R} > 0$ et $E_t + E_d > 2 \cdot E_p$

⇒ Si T augmente \bar{X}_n diminue

Le Tableau IV.2 montre qu'avec l'augmentation de la concentration de l'initiateur, le degré de polymérisation \bar{X}_n diminue. Aussi, comme on a vu précédemment, la température et la conversion du monomère augmente avec la concentration de l'initiateur.

D'après le Tableau IV.3 on remarque que l'augmentation du diamètre entraîne une augmentation de \bar{X}_n jusqu'à une valeur maximale puis diminue.

V.3 Les conditions opératoires choisies :

Le choix se fait de la manière suivante :

- étudier l'influence des conditions opératoire (T_e , T_f , $[I]$, $[M]$) sur les paramètres indiquant la structure (design) du réacteur (D_{int} , Z).
- choisir une longueur convenable aux conditions opératoires et un diamètre interne du réacteur suivant la turbulence du fluide réactionnel.
- Avoir des valeurs de \bar{X}_n et \bar{M}_n élevée (assimilé à des valeurs citées dans la littérature) pour dicter la qualité de notre polymère.
- minimiser le cout total de la production.

D'après la discussion réalisé dans la section précédente notre choix concernant les conditions opératoires qui dictent les dimensions du réacteur se sont portés sur les valeurs résumées dans le tableau suivant :

Conditions opératoires et design					
T_e (°C)	T_f (°C)	[I] (mol/l)	[M] (mol/l)	D (m)	Z (m)
80	160	0.05	20	0.075	500

Note :

Vu leurs quantités, la majorité des résultats obtenus ont été résumés et annexés.

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre travail qui a consisté à l'optimisation d'un réacteur tubulaire pour la polymérisation de l'éthylène a haute pression pour une production de 300000 tonne de polyéthylène, le but étant de réaliser un design qui nous permettra d'avoir la meilleure qualité possible du polymère produit.

L'objectif durant ce travail a été de varier plusieurs paramètres dont La température de la charge T_e , la température de la jaquette T_f , le diamètre intérieur du réacteur D_{int} , la concentration du monomère $[M]$ et la concentration d'initiateur $[I]$ a fin d'étudier leurs effets sur la qualité du polymère et obtenir des conditions opératoires optimisés.

D'après les résultats obtenus on a pu conclure que :

- La diminution du diamètre intérieur cause une augmentation du nombre de Reynolds donc de la turbulence du fluide réactionnel pour assurer une homogénéité du mélange.
- la variation de la température le long du réacteur passe par 3 zones (étapes) importantes dont l'allure générale de son profil est en forme de «S».
- L'augmentation de la température de la charge T_e permettra d'atteindre rapidement la température maximale de la réaction et de réduire la longueur du réacteur donc il ya une relation entre la température de la charge, la température maximale de la réaction et la longueur du réacteur.

Le travail et les calculs finaux ont permet de choisir un design approprié du réacteur qui fonctionnera avec les conditions opératoires calculées suivantes :

$T_e = 80^\circ\text{C}$, $T_f = 160^\circ\text{C}$, $[I] = 0.05 \text{ mol/l}$, $[M] = 20 \text{ mol/l}$ et $D_{int} = 0.075 \text{ m}$.

Ce design permet d'avoir un polyéthylène d'une masse molaire moyenne (\bar{M}_n) de 51502 et d'un degré de polymérisation moyen en nombre (\bar{X}_n) de 1839.

Ces résultats on été assimilé a des résultats cités dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. University of Southern Mississippi. Department of Polymer Science .Copyright ©1995, 1996. <http://www.pslc.ws/french/pe.htm>
- [2]. PEACOCK A,J; « Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications ». Marcel Dekker, New York (2000)
- [3]. MATAR,S et L,HATCH ; « Chemistry of petrochemical processes ». 2^e edition, Gulf Professional Publishing, Texas, (2000).
- [4]. JEAN-LOUIS VIGNES, Société Chimique de France, Mise a jour en Janvier 2016.
- [5]. DEANIN, D, R ; « Polymer structure, properties and application », 1^e edition, Cahners Books, Boston, (1972).
- [6]. <http://www.sp-mc.com/avantages-et-inconvenients-de-tubes-en-polyethylene>.
- [7]. http://www.academia.edu/4066905/POLYETHYLENE_PRODUCTION_TECHNOLOGIES
- [8]. 2005 ENSPM Formation Industrie - IFP Training.
- [9]. PIERRE TRANBOU TRAMBOUZ, JEAN-PAUL EUZEN ; « Reacteur chimique de la conception a la mise en œuvre ». Edition technip, Paris (1984).
- [10]. Fabrication des polymères , sur scientificsentence.net

Bibliographie

[11]. GUYOT, A ; « Polymérisation ». Technique de l'ingénieur ; Génie des procédés, J 5 830, (2000).

[12]. GEORGE ODIAN ; « Principales of polymerization ». 3rd edition, Jhon Wiley, New York (1994).

[13]. D.W. VAN DER MEER «Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene». University of Twente. Ph.D. thesis. 2003

[14]. KOVENKLIIOGLU, S. « Polymerization Engineering ». Education Development Center, MA, USA. Préparé par IAP – Ecole D'ingenieures, Plastics program. (1978).

[15]. WEI-FANG SU, « Principles of Polymer Design and Synthesis », National Taiwan University, Octobre 2013.

[16]. COULSON & RICHARDSON'S. « Chemical Engineering Design »Volume 6, fourth edition.

[17]. OUFROUKH Karima, SISSAOUI Samira. Conception d'un réacteur de polyéthylène à basse densité et ses effets sur la qualité du polymère produit. Thèse de Master, Département de chimie industriel, Université de Constantine, 2011.

[18]. RUDOLPH D. DEANIN, « Polymer Structure, Properties and Applications », Library of Congress Catalog, 1972.

ANNEXE

ANNEXE :

A.I Le développement des moments :

Les bilans de masse précédents pour les chaînes (espèces) de polymère inactifs M_n peuvent s'exprimer comme suit :

$$V_z \frac{\partial M_2}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_m \frac{\partial M_2}{\partial r} \right) + K_c M P_2 + \frac{1}{2} K_t (P_1 P_1 + P_1 P_1)$$

$$V_z \frac{\partial M_3}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_m \frac{\partial M_3}{\partial r} \right) + K_c M P_3 + \frac{1}{2} K_t (P_1 P_2 + P_2 P_1)$$

⋮

⋮

⋮

$$V_z \frac{\partial M_n}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_m \frac{\partial M_n}{\partial r} \right) + K_c M P_n + \frac{1}{2} K_t (P_1 P_{n-1} + P_2 P_{n-2} + \dots + P_{n-1} P_1)$$

L'addition de ces équations donne :

$$V_z \frac{\partial [\sum_{n=1}^{\infty} M_n]}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D_m \frac{\partial \sum_{n=1}^{\infty} M_n}{\partial r} \right] + K_c M \sum_{n=1}^{\infty} P_n + \frac{1}{2} K_t a$$

Avec :

$$a = P_1 [P_1 + P_2 + \dots + P_n] + P_2 [P_1 + P_2 + \dots + P_n] + \dots + P_n [P_1 + P_2 + \dots + P_n]$$

$$a = [P_1 + P_2 + \dots + P_n] [P_1 + P_2 + \dots + P_n]$$

$$a = \sum_{n=1}^{\infty} P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$a = \left[\sum_{n=1}^{\infty} P_n \right]^2$$

$$a = \delta_0^2$$

Et on obtient le résultat suivant :

$$V_z \frac{\partial Q_0}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D_m \frac{\partial Q_0}{\partial r} \right] + K_c M \delta_0 + \frac{1}{2} K_t \delta_0^2 \quad (\text{III.6})$$

Annexe

$$B = \delta_0 \delta_1 + \delta_0 \delta_1$$

Alors :

$$B = 2\delta_0 \delta_1$$

Donc l'équation du premier moment est exprimée par :

$$V_z \frac{\partial Q_1}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D_m \frac{\partial Q_1}{\partial r} \right] + K_c M \delta_1 + K_t \delta_0 \delta_1 \quad (\text{III.7})$$

L'équation du deuxième moment est obtenue par la multiplication de chaque terme de l'équation (III.2) par n^2 , on obtient :

$$4V_z \frac{\partial M_2}{\partial z} = 4 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_m \frac{\partial M_2}{\partial r} \right) + 4K_c M P_2 + 4 \frac{1}{2} K_t (P_1 P_1 + P_1 P_1)$$

$$9V_z \frac{\partial M_3}{\partial z} = 9 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_m \frac{\partial M_3}{\partial r} \right) + 9K_c M P_3 + 9 \frac{1}{2} K_t (P_1 P_2 + P_2 P_1)$$

⋮

⋮

⋮

$$n^2 V_z \frac{\partial M_n}{\partial z} = n^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_m \frac{\partial M_n}{\partial r} \right) + n^2 K_c M P_n + n^2 \frac{1}{2} K_t [P_1 P_{n-1} + P_2 P_{n-2} + \dots + P_{n-1} P_1]$$

L'addition de ces équations donne :

$$V_z \frac{\partial}{\partial z} \left[\sum_{n=2}^{\infty} n^2 M_n \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D_m \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{n=2}^{\infty} n^2 M_n \right) \right] + K_c M \sum_{n=2}^{\infty} n^2 P_n + \frac{1}{2} K_t C$$

Avec :

$$C = P_1 [4P_1 + 9P_2 + 16P_3 + \dots + (n+1)^2 P_2] + P_2 [9P_1 + 16P_2 + \dots + (n+2)^2 P_n] + \dots$$

$$+ P_n \left[\sum_{n=1}^{\infty} (n+n)^2 P_n \right]$$

Annexe

Le terme général de cette expression est :

$$P_r \sum_{n=1}^{\infty} (n+r)^2 P_n$$

Et la somme est :

$$P = \sum_{r=1}^{\infty} \left[P_r \sum_{n=1}^{\infty} (n+r)^2 P_n \right] = \sum_{r=1}^{\infty} P_r \sum_{n=1}^{\infty} (n+r)^2 P_n$$

Ce qui mène à :

$$\begin{aligned} C &= \sum_{n=1}^{\infty} [n^2 + 2nr + r^2] P_n \sum_{r=1}^{\infty} P_r \\ C &= \sum_{r=1}^{\infty} P_r \left[2 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n + 2r \sum_{n=1}^{\infty} n P_n \right] \\ C &= 2 \sum_{r=1}^{\infty} P_r \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n + 2 \sum_{r=1}^{\infty} r P_r \sum_{n=1}^{\infty} n P_n \end{aligned}$$

$$C = 2\delta_0\delta_2 + 2\delta_1\delta_1$$

$$C = 2[\delta_0\delta_2 + \delta_1^2]$$

Donc ;
$$V_z \frac{\partial Q_2}{\partial Z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D_m \frac{\partial Q_2}{\partial r} \right] + K_c M \delta_2 + \frac{1}{2} K_t C$$

Enfin, on obtient le résultat suivant :

$$V_z \left(\frac{\partial Q_2}{\partial Z} \right) = \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \left[r D_m \frac{\partial Q_2}{\partial r} \right] + K_c M \delta_2 + K_t [\delta_0 \delta_2 + (\delta_1)^2] \quad (\text{III.8})$$

Annexe

A.I.1 Développement de l'équation du moment des radicaux libres :

L'approximation d'état pseudo stationnaire est supposée pour généraliser les équations des moments des radicaux :

$$\left(\frac{d}{dt} \sum_{n=1}^{\infty} P_n \right) = 0$$

Le moment voulu (δ_j) est obtenu par l'addition de toutes les équations pour les radicaux (chaines de polymères actifs) :

$$\left[\frac{dP_1}{dt} \right] = K_i M - K_p M P_1 + K_c M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - K_t P_1 \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$\left[\frac{dP_2}{dt} \right] = K_p M P_1 - K_p M P_2 - K_c M P_2 - K_t P_2 \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$\left[\frac{dP_n}{dt} \right] = K_p M P_{(n-1)} - K_p M P_n - K_c M P_n - K_t P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

L'addition de ces équations donne :

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} P_n}{dt} = K_i M - K_t \sum_{n=1}^{\infty} P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n = 0$$

Finalement on obtient le résultat suivant:

$$K_i M - K_t \delta_0 \delta_0 = 0$$

$$\Rightarrow \delta_0 = \sqrt{\frac{K_i M}{K_t}}$$

Annexe

Pour obtenir les équations du premier moment (δ_1) on multiplie les équations des moments des radicaux actifs par n :

$$\left[\frac{dP_1}{dt} \right] = K_i M - K_p M P_1 + K_c M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - K_t P_1 \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$2 \left[\frac{dP_2}{dt} \right] = 2K_p M P_1 - 2K_p M P_2 - 2K_c M P_2 - 2K_t P_2 \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$n \left[\frac{dP_n}{dt} \right] = nK_p M P_{(n-1)} - nK_p M P_n - nK_c M P_n - nK_t P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

Si on fait l'addition de ces équations on trouve :

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} n P_n}{dt} = K_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n + K_i M - K_t \sum_{n=1}^{\infty} n P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n - K_c M \sum_{n=1}^{\infty} (n-1) P_n = 0$$

$$\Rightarrow K_p M + K_p M \delta_0 - K_t \delta_1 \delta_0 - K_c M \delta_1 + K_c M \delta_0 = 0$$

$$\Rightarrow \delta_1 = \frac{K_i M + (K_p + K_c) M \delta_0}{K_c M + K_t \delta_0}$$

Pour obtenir le moment (δ_2) des radicaux actifs, on multiplie les équations des moments des radicaux actifs par n^2 ce qui donne :

$$\left[\frac{dP_1}{dt} \right] = K_t M - K_p M P_1 + K_c M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - K_t P_1 \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$4 \left[\frac{dP_2}{dt} \right] = 4K_p M P_1 - 4K_p M P_2 + 4K_c M P_2 - 4K_t P_2 \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

$$n^2 \left[\frac{dP_n}{dt} \right] = n^2 K_p M P_{(n-1)} - n^2 K_p M P_n - n^2 K_c M P_n - n^2 K_t P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

Annexe

Si on fait l'addition de ces équations on trouve :

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n}{dt} = K_i M + K_p M a - K_c M B - K_t \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n - \sum_{n=1}^{\infty} P_n = 0$$

Où :

$$a = 3P_1 + 5P_2 + 7P_3 + \dots + (2n + 1)P_n$$

$$a = \sum_{n=1}^{\infty} (2n + 1) P_n$$

$$a = 2 \sum_{n=1}^{\infty} n P_n + \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

Ou bien

$$a = 2\delta_1 + \delta_0$$

Et

$$B = 3P_2 + 7P_3 + 15P_4 + \dots + (n - 1)^2 P_n$$

$$B = \sum_{n=1}^{\infty} (n^2 - 1) P_n$$

$$B = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n - \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

Après la simplification le résultat obtenu est le suivant :

$$\delta_2 = \frac{K_i M + 2K_p M \delta_1 + M \delta_0 (K_p + K_c)}{K_t \delta_0 + K_c M}$$

A.II Calcul du coefficient global du transfert de chaleur U et de la variation du nombre de Reynolds en fonction du diamètre :

On a cité précédemment qu'on a utilisé pour ce calcul un programme Fortran sous le nom de (Ue.f90).

- **A.II.1 Le programme (Ue.f90) :**

```
program coefficient
real U, hint, hext, ri, r0, r1, km, kf, kpoly, Re, Pr, B, ro, Vz, Dint, mu, Cp, R, Q, A, Pi, G, L, M, N
open(1, file='res.dat')
B=1
ri=0.025
r0=0.0265
r1=0.064
Pi=3.14
R=8.32
Cp=61960
kpoly=0.34
kf=0.19
mu=0.1816E-3
do Dint=0.025, 0.1, 0.001
Q=0.0173
ro=597.34
Km=16.3
hext=1.1530E4
Pr=Cp/(Cp+(1.25*R))
A=(Pi*Dint*Dint)/4
Vz=Q/A
z=Pr**0.33
```


Annexe

```
Re=(ro*Vz*Dint)/mu
S=log(Re)
hint=(0.026*(kf/Dint)*(Re**0.8)*z*B)
G=1/(ri*hint)
L=log(r0/ri)/kpoly
M=log(r1/r0)/km
N=1/(r1*hex)
U=(1/ri)*(1/(G+L+M+N))
write(*,*)dint,Re,U,S
enddo
end
```

- **A.II.2 les résultats obtenus :**

Tableau A.1 : Variation de nombre de Reynolds en fonction du diamètre de réacteur interne.

Dint (m)	Re
0,025	3475730
0,03	2896440
0,035	2482660
0,04	2172330
0,045	1930960
0,05	1737860
0,055	1579880
0,06	1448220
0,065	1336820
0,07	1241330
0,075	1158580
0,08	1086160
0,085	1022270
0,09	965479,1
0,095	914664,3
0,1	877708,1

Annexe

A.III Calcul de la variation de la température le long du réacteur tubulaire $T_R=f(Z)$:

Ce calcul fait par Excel passe par les étapes suivantes :

- **Le calcul de [I] et [M] :**

Le calcul de [I] et [M] se fait à des températures et des longueurs différentes par la méthode d'Euler avec un pas de 10°T et 100 m pour la longueur, on considère que :

On obtient les résultats suivants :

➤ **à $T= 80^\circ\text{C}$:**

Tableau A.2 : Variation de K_d , K_p , K_t , [I], [M] en fonction de la longueur du réacteur.

Z (m)	K_d (s^{-1})	K_p (l/mol.s)	K_t (l/mol.s)	[I] (mol/l)	[M] (mol/m ³)
0	3,485E-06	159,273	11500000	0,05	15000
100	3,485E-06	159,273	11500000	0,04999703	14994,5156
200	3,485E-06	159,273	11500000	0,04999011	14981,7256
300	3,485E-06	159,273	11500000	0,04997924	14961,6488
400	3,485E-06	159,273	11500000	0,04996441	14934,315
500	3,485E-06	159,273	11500000	0,04994563	14899,7659
600	3,485E-06	159,273	11500000	0,04992292	14858,0543
700	3,485E-06	159,273	11500000	0,04989626	14809,244
800	3,485E-06	159,273	11500000	0,04986567	14753,41
900	3,485E-06	159,273	11500000	0,04983116	14690,6381
1000	3,485E-06	159,273	11500000	0,04979273	14621,0244

Annexe

➤ à T= 100 °C :

Tableau A.3 : Variation de K_d , K_p , K_t , [I], [M] en fonction de la longueur du réacteur.

Z (m)	K_d (s ⁻¹)	K_p (l/mol.s)	K_t (l/mol.s)	[I] (mol/l)	[M] (mol/m ³)
0	0,00003316	15000000	3,642E-07	0,05	15000
100	0,00003316	15000000	3,6409E-07	0,04997177	14972,307
200	0,00003316	15000000	3,6386E-07	0,04990596	14907,887
300	0,00003316	15000000	3,6348E-07	0,0498027	14807,2485
400	0,00003316	15000000	3,6297E-07	0,04966221	14671,2041
500	0,00003316	15000000	3,6232E-07	0,04948479	14500,8579
600	0,00003316	15000000	3,6153E-07	0,04927083	14297,5894
700	0,00003316	15000000	3,6061E-07	0,04902079	14063,0322
800	0,00003316	15000000	3,5956E-07	0,04873522	13799,05
900	0,00003316	15000000	3,5838E-07	0,04841473	13507,7093
1000	0,00003316	15000000	3,5706E-07	0,04806004	13191,2493

➤ à T= 120 °C :

Tableau A.4 : Variation de K_d , K_p , K_t , [I], [M] en fonction de la longueur du réacteur.

Z (m)	K_d (s ⁻¹)	K_p (l/mol.s)	K_t (l/mol.s)	[I] (mol/l)	[M] (mol/m ³)
0	0,00025	19000000	8,8852E-07	0,05	15000
100	0,00025	19000000	8,8663E-07	0,04978737	14881,7585
200	0,00025	19000000	8,8223E-07	0,04929409	14609,9405
300	0,00025	19000000	8,7534E-07	0,04852773	14194,6603
400	0,00025	19000000	8,6603E-07	0,0475004	13651,3112
500	0,00025	19000000	8,5436E-07	0,04622849	12999,4671
600	0,00025	19000000	8,4042E-07	0,04473218	12261,5341
700	0,00025	19000000	8,2432E-07	0,04303494	11461,2963
800	0,00025	19000000	8,0619E-07	0,04116288	10622,5013
900	0,00025	19000000	7,8617E-07	0,03914411	9767,60935
1000	0,00025	19000000	7,6442E-07	0,03700802	8916,79702

Annexe

➤ à T= 130 °C :

Tableau A.5 : Variation de K_d , K_p , K_t , [I], [M] en fonction de la longueur du réacteur.

Z (m)	K_d (s ⁻¹)	K_p (l/mol.s)	K_t (l/mol.s)	[I] (mol/l)	[M] (mol/m ³)
0	0,00064	21330000	1,3417E-06	0,05	15000
100	0,00064	21330000	1,3344E-06	0,04945648	14769,3444
200	0,00064	21330000	1,3175E-06	0,04820685	14247,9396
300	0,00064	21330000	1,2911E-06	0,04629985	13475,6903
400	0,00064	21330000	1,256E-06	0,04381147	12509,4896
500	0,00064	21330000	1,2126E-06	0,04083995	11415,1348
600	0,00064	21330000	1,162E-06	0,03749925	10258,8834
700	0,00064	21330000	1,105E-06	0,03391173	9100,2963
800	0,00064	21330000	1,0428E-06	0,03020066	7987,42978
900	0,00064	21330000	9,765E-07	0,02648323	6954,69451
1000	0,00064	21330000	9,0733E-07	0,02286446	6023,05096

➤ à T= 150 °C :

Tableau A.6 : Variation de K_d , K_p , K_t , [I], [M] en fonction de la longueur du réacteur.

Z (m)	K_d (s ⁻¹)	K_p (l/mol.s)	K_t (l/mol.s)	[I] (mol/l)	[M] (mol/m ³)
0	0,003646	26200000	2,8896E-06	0,05	15000
100	0,003646	26200000	2,7997E-06	0,04693896	14217,069
200	0,003646	26200000	2,5968E-06	0,04038118	12619,6685
300	0,003646	26200000	2,3011E-06	0,03170847	10646,459
400	0,003646	26200000	1,9438E-06	0,02262691	8718,57877
500	0,003646	26200000	1,5616E-06	0,01460296	7093,04219
600	0,003646	26200000	1,1899E-06	0,00847839	5851,61344
700	0,003646	26200000	8,5741E-07	0,00440226	4965,9958
800	0,003646	26200000	5,8234E-07	0,00203075	4365,15984
900	0,003646	26200000	3,7142E-07	0,00082609	3974,7478
1000	0,003646	26200000	2,2152E-07	0,00029384	3732,12525

Annexe

Pour l'étape suivante on prend pour chaque longueur les valeurs de [I], [M] et δ_0 comme le démontre les tableaux suivants :

➤ **Pour L = 100 m :**

Tableau A.7 : Variation de δ_0 , [I], [M] en fonction de la température.

T (°C)	[I] (mol/l)	[M] (mol/m ³)	δ_0 (mol/l)
80	0,04999703	14994,5156	1,3484E-07
90	0,04999064	14987,4562	2,2359E-07
100	0,04997177	14968,3742	4,1583E-07
110	0,04992035	14941,7088	5,7447E-07
120	0,04978737	14881,7585	8,8663E-07
130	0,04945648	14769,3444	1,3344E-06
140	0,0486798	14566,3635	1,9609E-06
150	0,04693896	14217,069	2,7997E-06

➤ **Pour L = 300 m :**

Tableau A.8 : Variation de δ_0 , [I], [M] en fonction de la température.

T (°C)	[I] (mol/l)	[M] (mol/m ³)	δ_0 (mol/l)
80	0,04997924	14961,6488	1,3481E-07
90	0,04993448	14912,4091	2,2346E-07
100	0,0498027	14780,0226	4,1512E-07
110	0,04944469	14597,0941	5,7173E-07
120	0,04852773	14194,6603	8,7534E-07
130	0,04629985	13475,6903	1,2911E-06
140	0,04136461	12300,2099	1,8076E-06
150	0,03170847	10646,459	2,3011E-06

➤ **Pour L = 500 m :**

Tableau A.9 : Variation de δ_0 , [I], [M] en fonction de la température.

T (°C)	[I] (mol/l)	[M] (mol/m ³)	δ_0 (mol/l)
80	0,04994563	14899,7659	1,3477E-07
90	0,04982858	14771,7239	2,2322E-07
100	0,04948479	14431,1293	4,1379E-07
110	0,04855765	13970,7372	5,6658E-07
120	0,04622849	12999,4671	8,5436E-07
130	0,04083995	11415,1348	1,2126E-06
140	0,03024243	9249,15734	1,5456E-06
150	0,01460296	7093,04219	1,5616E-06

➤ **Pour L = 700 m :**

Tableau A.10 : Variation de δ_0 , [I], [M] en fonction de la température.

T (°C)	[I] (mol/l)	[M] (mol/m ³)	δ_0 (mol/l)
80	0,04989626	14809,244	1,347E-07
90	0,04967322	14567,4086	2,2287E-07
100	0,04902079	13934,3096	4,1185E-07
110	0,04728068	13105,8941	5,5908E-07
120	0,04303494	11461,2963	8,2432E-07
130	0,03391173	9100,2963	1,105E-06
140	0,01891304	6554,86019	1,2222E-06
150	0,00440226	4965,9958	8,5741E-07

Annexe

➤ Pour $L = 900 \text{ m}$:

Tableau A.11 : Variation de δ_0 , [I], [M] en fonction de la température.

T (°C)	[I] (mol/l)	[M] (mol/m ³)	δ_0 (mol/l)
80	0,04983116	14690,6381	1,3462E-07
90	0,04946887	14302,3808	2,2242E-07
100	0,04841473	13307,2325	4,093E-07
110	0,04564464	12059,4673	5,4932E-07
120	0,03914411	9767,60935	7,8617E-07
130	0,02648323	6954,69451	9,765E-07
140	0,01005322	4655,16707	8,9111E-07
150	0,00082609	3974,7478	3,7142E-07

Après on passe au calcul de $T_R=f(Z)$:

$$\frac{\partial T}{\partial Z} = \left[(-\Delta H)MK_R + \frac{4U}{D_{int}} (T_f - T_R) \right] / \rho C_{pm} V_z$$

Sachant que U , C_{pm} varie en fonction de la température et dans les conditions suivants :

$$D_{int} = 0.05 \text{ m} \quad - \quad T_R = 80 \text{ °C} \quad - \quad T_f = 160 \text{ °C} \quad - \quad [I] = 0.05 \text{ mol/l} \quad - \quad [M] = 15 \text{ mol/l}$$

On obtient les résultats situés dans le tableau (III.1).

Pour étudier l'effet de D_{int} , [I], [M], T_c , T_f sur la variation de la température le long du réacteur on utilise la méthode précédente mais il suffit juste de changer ces valeurs initiales.

A.IV Calcul de R_p , \bar{X}_n , \bar{M}_n :

A la fin on calcule la Vitesse R_p , \bar{X}_n , \bar{M}_n . On obtient les résultats suivants :

Annexe

➤ Pour les conditions :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{int} = 0.05\text{m} \\ T_e = 80^\circ\text{C} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ [I] = 0.1\text{mol/l} \\ [M] = 15\text{mol/l} \end{array} \right.$$

Tableau A.12 : Variation de R_p , \bar{X}_n , \bar{M}_n en fonction de la longueur du réacteur.

Z (m)	R_p (mol/l.s)	$1/\bar{X}_n$	$\bar{X}_n = \gamma$	\bar{M}_n
0	0,000322	0,000649	1540,662	43138,55
100	0,000322	0,000649	1540,145	43124,05
200	0,000322	0,00065	1538,938	43090,25
300	0,000732	0,0009	1110,768	31101,51
400	0,003522	0,004046	247,1656	6920,636
500	0,005503	0,005699	175,4635	4912,979
600	0,005603	0,00514	194,5408	5447,142
700	0,006962	0,005086	196,6303	5505,648
800	0,002797	0,003177	314,7796	8813,829
900	0,001624	0,002225	449,3989	12583,17

Annexe

➤ Pour les conditions :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{int} = 0.05\text{m} \\ T_e = 80^\circ\text{C} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ I = 0.05\text{mol/l} \\ M = 20\text{mol/l} \end{array} \right.$$

Tableau A.13 : Variation de R_p , \bar{X}_n , \bar{M}_n en fonction de la longueur du réacteur.

Z (m)	R_p (mol/l.s)	$1/\bar{X}_n$	$\bar{X}_n = \gamma$	\bar{M}_n
0	0,00030373	0,00034422	2905,10088	81342,8245
100	0,00030361	0,00034434	2904,12485	81315,4957
200	0,00030333	0,00034461	2901,84858	81251,7603
300	0,00069027	0,00047744	2094,48452	58645,5666
400	0,0033207	0,00214565	466,059864	13049,6762
500	0,00518868	0,00302245	330,857239	9264,0027
600	0,00528224	0,00272606	366,829591	10271,2286
700	0,00656359	0,00269709	370,769635	10381,5498
800	0,00263685	0,00168477	593,55409	16619,5145
900	0,00153137	0,00118009	847,39476	23727,0533

Annexe

➤ Pour les conditions :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{int} = 0.075\text{m} \\ T_e = 80^\circ\text{C} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ [I] = 0.05\text{mol/l} \\ [M] = 15\text{mol/l} \end{array} \right.$$

Tableau A.14 : Variation de R_p , \bar{X}_n , \bar{M}_n en fonction de la longueur du réacteur.

Z (m)	R_p (mol/l.s)	$1/\bar{X}_n$	$\bar{X}_n = \gamma$	\bar{M}_n
0	0,000258	0,000405	2469,336	69141,4
100	0,000258	0,000405	2468,543	69119,2
200	0,000258	0,000405	2466,657	69066,4
300	0,000587	0,000562	1780,134	49843,76
400	0,002857	0,002555	391,3736	10958,46
500	0,004613	0,003719	268,8597	7528,071
600	0,004654	0,003325	300,7913	8422,156
700	0,006913	0,003932	254,3269	7121,154
800	0,004272	0,003778	264,7076	7411,814
900	0,00156	0,001664	601,142	16831,98

Annexe

➤ Pour les conditions :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{int} = 0.05\text{m} \\ T_e = 60^\circ\text{C} \\ T_f = 160^\circ\text{C} \\ [I] = 0.05\text{mol/l} \\ [M] = 15\text{mol/l} \end{array} \right.$$

Tableau A.15 : Variation de R_p , \bar{X}_n , \bar{M}_n en fonction de la longueur du réacteur.

Z (m)	R_p (mol/l.s)	$1/\bar{X}_n$	$\bar{X}_n = \gamma$	\bar{M}_n
0	3,71E-05	0,000226	4430,893	124065
100	0,000228	0,000459	2178,094	60986,62
200	0,000227	0,000459	2176,386	60938,82
300	0,000518	0,000637	1570,863	43984,17
400	0,001118	0,000884	1131,758	31689,22
500	0,002225	0,001225	816,0275	22848,77
600	0,00381	0,001761	567,7922	15898,18
700	0,004823	0,0027	370,378	10370,58
800	0,003566	0,003695	270,6137	7577,183
900	0,001149	0,001573	635,5461	17795,29

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres importants sur la qualité du polyéthylène obtenu par la polymérisation radicalaire d'éthylène dans un réacteur tubulaire à haute pression, et cela afin d'optimiser les conditions pour une meilleure qualité de polyéthylène et construire une structure à notre réacteur. Les paramètres considérés sont la température de la charge T_e , la température de la jaquette T_f , la concentration du monomère $[M]$, la concentration d'initiateur $[I]$ et le diamètre du réacteur interne D_{int} .

Durant la réalisation de cette étude, nous avons utilisé le logiciel Excel pour la résolution des équations différentielles obtenues en faisant des bilans de masse et de chaleur sur notre réacteur tubulaire.

Les résultats obtenus ont montré que l'accroissement de T_e , $[M]$, $[I]$ et D_{int} a permis d'atteindre la température maximale à une longueur réduite et d'avoir des valeurs souhaitables pour le degré de polymérisation moyen en nombre et pour la masse molaire moyenne en nombre. Ces valeurs permettent en fin de compte de dicter la qualité de notre polymère.

Mots clés :

Polyéthylène, polymérisation radicalaire, éthylène, réacteur tubulaire, degré de polymérisation moyen en nombre, masse molaire moyenne en nombre.

الملخص:

في هذه المذكرة, قمنا بدراسة تأثير بعض الخصائص الهامة على نوعية متعدد الإيثيلين الناتج عن البلمرة الراديكالية للإيثيلين في مفاعل أنبوبي تحت ضغط عالي, وهذا من أجل تحسين الشروط العملية للحصول على أفضل نوعية ممكنة لمتعدد الإيثيلين وإنشاء هيكل للمفاعل الأنبوبي. الخصائص المعنية هي كالتالي: درجة الحرارة الابتدائية (T_e), درجة حرارة الغلاف (T_f), القطر الداخلي للمفاعل (D_{int}), تركيز المفاعل الافتتاحي $[I]$, تركيز الموحّد $[M]$.

أثناء الدراسة, قمنا باستخدام معالج Excel لحل المعادلات التفاضلية الناتجة عن عمليات اتزان المادة و الحرارة على المفاعل الأنبوبي.

النتائج المنحصلة عليها تبين أن التزايد في (T_e), (T_f), (D_{int}), $[I]$, $[M]$ يسمح لنا بالوصول إلى أعلى درجة حرارة ممكنة عند أقل طول للمفاعل, للحصول على القيم المرغوب فيها لدرجة البلمرة المتوسطة و الكتلة المولية المتوسطة. في الأخير هاته القيم تبين لنا نوعية البوليمر.

الكلمات المفتاحية:

متعدد الإيثيلين, البلمرة الراديكالية, المفاعل الأنبوبي, درجة البلمرة المتوسطة, الكتلة المولية المتوسطة.