



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **1^{er} février 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **NASCIMENTO DE ANDRADE Fabiana**

Titre de la thèse : « *Effet de matériels condensables au cours de la polymérisation d'oléfines en phase gazeuse sur des catalyseurs supportés* ».



Résumé

Les réacteurs à lit fluidisé (FBR) constituent la seule technologie viable sur le plan commercial pour la production de polyéthylène en phase gazeuse, car la polymérisation est hautement exothermique et le FBR est le seul type de réacteur en phase gazeuse offrant des possibilités suffisantes de transfert de chaleur. La nature hautement exothermique de cette polymérisation pose effectivement de nombreux problèmes pour le fonctionnement en phase gaz et peut limiter la production de certains procédés. Au cours des dernières années, les procédés en lit fluidisé ont été améliorés par de nouvelles technologies. En particulier, l'ajout d'hydrocarbures inertes (généralement liquéfiés) permet d'augmenter la quantité de chaleur évacuée du réacteur. Ces composés augmentent la capacité calorifique de la phase gazeuse et, s'ils sont injectés sous forme liquide, s'évaporent également et absorbent ainsi encore plus efficacement la chaleur du milieu réactionnel. C'est ce qu'on appelle le fonctionnement en mode condensé. On y utilise des composés qui peuvent être liquéfiés dans le condenseur de recyclage et qui sont appelés agents de condensation induits (en anglais : *Induced Condensing Agents - ICA*). L'utilisation de l'ICA est extrêmement importante d'un point de vue industriel.

L'injection d'ICA peut avoir de nombreux effets physiques différents au niveau des particules de polymère en croissance. Par exemple, l'ajout de ces composés peut entraîner des modifications de la solubilité et d'autres propriétés physiques, ce qui peut faciliter le transport de l'éthylène et de l'hydrogène vers les sites actifs des catalyseurs. Il est donc très important que les phénomènes physiques liés à l'équilibre de sorption entre la phase gaz et la phase polymère du ou des monomères et d'autres espèces, ainsi que leur diffusion dans la matrice polymère au niveau des sites actifs, soient pris en compte. En plus d'avoir un effet sur la cinétique, ces phénomènes peuvent également impacter la structure des molécules de polymère et par conséquent changer les caractéristiques du polymère. Identifier le comportement de ces phénomènes dans les conditions de la procédure et les variables de contrôle du rapport hydrogène / éthylène et du rapport comonomère / éthylène avec l'ICA sont les objectifs centraux de cette étude.

Une série d'homo- et co-polymérisations d'éthylène en phase gazeuse a été réalisée en utilisant un catalyseur commercial Ziegler Natta en présence de l'ICA (propane, n-pentane et n-hexane). Nous avons étudié l'effet des températures, de la pression partielle de l'ICA, de l'hydrogène et des comonomères sur les résultats de la polymérisation. Il a été constaté que l'ajout de l'ICA augmentait significativement la vitesse de réaction ainsi que les poids moléculaires moyens à une température donnée. De manière inattendue, il a également été observé que l'augmentation de la température du réacteur en présence d'ICA entraînait en réalité une diminution de la vitesse de réaction globale. Ces résultats ont été attribués à l'effet de cosolubilité. Dans les réactions en présence de différentes concentrations en hydrogène, pour un rapport ICA/C₂ beaucoup plus grand que le rapport H₂/C₂, l'effet de l'ICA sur la solubilité de l'éthylène peut compenser la diminution en taille des molécules provoquée par la présence d'hydrogène. L'impact de l'ICA sur les taux de réaction de copolymérisation est plus prononcé aux stades initiaux, perdant de son efficacité en raison de l'effet de comonomère. Enfin, une évaluation de la cinétique de cristallisation dans des conditions isothermes pour des mélanges de différentes concentrations ICA: HDPE a montré que le temps de cristallisation est significativement plus long pour les systèmes riches en ICA que pour les polymères secs.

Mots clés : Polyéthylène en phase gazeuse, mode condensé, agents de condensation induits.