



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 657 896 A5

⑤① Int. Cl.⁴: F 04 B 37/12
F 16 J 9/26
F 16 J 15/16

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 2006/84

㉔ Date de dépôt: 24.04.1984

㉓ Priorité(s): 02.05.1983 FR 83 07259

㉒ Brevet délivré le: 30.09.1986

㉑ Fascicule du brevet
publié le: 30.09.1986

㉑ Titulaire(s):
Société Chimique des Charbonnages S.A.,
Paris-La-Défense 2 (FR)

㉒ Inventeur(s):
Grasset, Daniel, Lillebonne (FR)

㉑ Mandataire:
Moinas & Cie, Genève

⑤④ **Compresseur à mouvement alternatif.**

⑤⑦ Le compresseur à mouvement alternatif, destiné à des pressions supérieures ou égales à 150 bars comprend un piston plongeur ou une chemise de cylindre constituée d'un matériau choisi parmi les fontes, les aciers et les carbures de tungstène et un élément d'étanchéité.

L'élément d'étanchéité est constitué d'un matériau composite associant un alliage métallique choisi parmi les bronzes et les alliages à base de titane et soit un polymère choisi parmi les polytétrafluoréthylènes, les polyimides et les polyimides-amides, soit un composé fritté graphite-argent.

REVENDECATIONS

1. Compresseur à mouvement alternatif destiné aux très hautes pressions, comprenant d'une part au moins un piston plongeur ou une chemise de cylindre constituée d'un matériau choisi parmi les fontes, les aciers et les carbures de tungstène et d'autre part au moins un élément d'étanchéité, caractérisé en ce que l'élément d'étanchéité est constitué d'un matériau composite associant d'une part au moins un alliage métallique choisi parmi les bronzes et les alliages à base de titane et d'autre part soit au moins un polymère choisi parmi les polytétrafluoréthylènes, les polyimides et les polyimides-amides, soit un composé fritté graphite-argent.

2. Compresseur à mouvement alternatif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est chargé par du graphite et/ou de la fibre de verre.

3. Compresseur à mouvement alternatif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est renforcé par un tissu de bronze.

4. Compresseur à mouvement alternatif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage métallique et le polymère ou le composé fritté graphite-argent du matériau composite sont associés par collage au moyen d'un adhésif ou par brasure sous vide.

5. Compresseur à mouvement alternatif selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'association de l'alliage métallique et du polymère ou du composé fritté graphite-argent du matériau composite est renforcée par insertion du polymère ou du composé fritté dans un anneau en alliage métallique.

6. Utilisation d'un compresseur à mouvement alternatif selon l'une des revendications 1 à 5 pour la compression d'un fluide sous une pression de refoulement supérieure ou égale à 150 bars.

7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que la température du fluide est comprise entre -30°C et $+200^{\circ}\text{C}$ à tout étage du compresseur.

8. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que le fluide contient des traces de particules abrasives.

9. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que le fluide n'est pas autolubrifiant et intervient dans un procédé n'acceptant pas de lubrifiant externe.

10. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que le fluide n'est pas autolubrifiant et intervient dans un procédé acceptant des lubrifiants externes, mais est solvant des lubrifiants possibles.

11. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que le fluide est l'éthylène, éventuellement en mélange avec au moins un composé choisi parmi les α -oléfines, l'hydrogène et les hydrocarbures saturés.

12. Utilisation selon la revendication 11 dans un procédé de polymérisation de l'éthylène dans un réacteur sous une pression supérieure à 200 bars et à une température supérieure à 170°C , en présence d'un catalyseur de type Ziegler, le mélange issu du réacteur étant envoyé vers un séparateur sous pression comprise entre 50 et 500 bars dans lequel le polymère est séparé de l'éthylène n'ayant pas réagi, l'éthylène issu du séparateur étant comprimé jusqu'à la pression du réacteur et renvoyé dans celui-ci, caractérisée en ce que l'éthylène issu du séparateur contient au moins 0,5 ppm de résidus du catalyseur.

ques posés par la compression, sous une pression de refoulement supérieure ou égale à 150 bars, d'un fluide répondant à au moins l'une des trois conditions suivantes:

- 5 – le fluide contient des traces de particules abrasives.
- le fluide n'est pas autolubrifiant et il intervient dans un procédé acceptant des lubrifiants externe.
- le fluide n'est pas autolubrifiant et il intervient dans un procédé acceptant des lubrifiants externes, mais il est solvant
- 10 des lubrifiants possibles.

Le fluide concerné par le problème de la présente invention peut être à l'état liquide ou gazeux, sa température peut être à l'état liquide ou gazeux, sa température peut être comprise dans une gamme allant de -30°C à 200°C à tout étage de la machine de compression, et enfin il peut être de nature chimique très diverse, par exemple hélium, ammoniac, éthylène, mélange d'éthylène et d'au moins un composé choisi parmi les α -oléfines, l'hydrogène, les hydrocarbures saturés tels que propane ou butane.

La compression d'un fluide sous une pression de refoulement supérieure ou égale 150 bars effectuée généralement dans une machine de compression à un ou plusieurs étages, à mouvement alternatif, dont chaque cylindre comprend d'une part un piston plongeur ou une chemise de cylindre et d'autre part un élément d'étanchéité pouvant être soit (dans le cas d'un piston plongeur) au moins une garniture statique en plusieurs parties soit (dans le cas d'une chemise de cylindre) au moins un segment mobile solidairement avec le piston. Dans le cas de garnitures, l'étanchéité dynamique s'effectue entre la ou les garnitures et le piston plongeur; dans le cas de segments, l'étanchéité dynamique s'effectue entre la chemise de cylindre et le(s) segment(s).

Lorsque le fluide destiné à être comprimé ne répond à aucune des trois conditions énumérées précédemment, notamment lorsque ledit fluide est autolubrifiant et/ou lorsqu'il ne contient pas de traces de particules abrasives, et/ou lorsque les surfaces en contact constitutives de l'étanchéité dynamique sont lubrifiées, la machine de compression fonctionne de manière satisfaisante pendant une durée de quelques milliers d'heures sans perturbations, pouvant atteindre 7000 heures, sans qu'il soit nécessaire de choisir avec une attention particulière les matériaux constituant les différentes parties de ladite machine. Par exemple lorsque l'on comprime de l'éthylène ou un mélange d'éthylène et de comonomères polaires jusqu'à une pression de refoulement souvent comprise entre 150 et 300 bars, dans le cadre d'un procédé de polymérisation à haute température en présence d'initiateurs de radicaux libres tel que décrit notamment dans les brevets français n° 1.584.529, 2.025.887, 2.099.267 et 2.313.399, il est commun d'utiliser un compresseur à mouvement alternatif dont le piston plongeur ou la chemise de cylindre sont constitués en acier traité ou en fonte ou en un matériau de la famille des carbures de métaux comme le tungstène et dont les éléments d'étanchéité sont réalisés en bronze tel que le bronze UE 9 P contenant 9% d'étain, 0,3 à 1% de phosphore et le reste en cuivre. Ceci tient au fait que le flux d'éthylène à comprimer ne contient pas de traces de particules abrasives.

Il a été constaté par contre que lorsque le fluide à comprimer répond à au moins l'une des trois conditions énumérées précédemment, un compresseur à mouvement alternatif dont les parties sont constituées des matériaux communément utilisés ne peut plus fonctionner de manière satisfaisante, c'est-à-dire sans interruption, que pendant un nombre d'heures limité à quelques centaines, voire quelques dizaines, ce nombre étant fonction du manque de lubrification et/ou de la teneur des particules abrasives dans le fluide. L'analyse

La présente invention se rapporte à un compresseur à mouvement alternatif destiné aux très hautes pressions et à son application à un procédé de polymérisation d'éthylène et d' α -oléfines.

La présente invention vise à résoudre les problèmes techni-

des causes de ce fonctionnement insatisfaisant a montré, notamment par examen au microscope optique et électronique des surfaces des éléments d'étanchéité, une usure excessivement rapide de ceux-ci conduisant inéluctablement au grippage des éléments d'étanchéité du compresseur. La présente invention a pour objectif d'apporter des solutions au problème technique ainsi exposé.

L'objet de la présente invention consiste en un compresseur à mouvement alternatif, destiné aux très hautes pressions. Ce compresseur comprend d'une part au moins un piston plongeur ou une chemise de cylindre constitué d'un matériau choisi parmi les fontes, les aciers et les carbures de tungstène et d'autre part au moins un élément d'étanchéité. L'élément d'étanchéité est constitué d'un matériau composite associant d'une part au moins un alliage métallique choisi parmi les bronzes et les alliages à base de titane et d'autre part soit au moins un polymère choisi parmi les polytétrafluoréthylènes, les polyimides et les polyimides-amides, soit un composé fritté graphite-argent.

Parmi les bronzes utilisables pour l'élément d'étanchéité du compresseur selon l'invention figure notamment le bronze UE 9 P décrit ci-dessus. Parmi les alliages à base de titane utilisables pour l'élément d'étanchéité du compresseur selon l'invention figurent notamment les alliages de titane et d'argent tels qu'un alliage comprenant 94% en poids de titane et 6% en poids d'argent. Les polymères utilisables pour l'élément d'étanchéité du compresseur selon l'invention peuvent éventuellement être chargés par du graphite et/ou de la fibre de verre; ils peuvent également être renforcés par un tissu de bronze.

L'association des deux parties du matériau composite utilisé pour l'élément d'étanchéité du compresseur selon l'invention peut être réalisée selon les deux méthodes décrites ci-après. Selon une première méthode, l'association est obtenue par collage au moyen d'un adhésif. L'adhésif devra de préférence être capable d'atteindre une résistance au pelage supérieure ou égale à 3 K N/m à 100°C pour un échantillon de 10 mm de largeur. Selon une seconde méthode, l'association est obtenue par brasure sous vide au moyen par exemple d'un alliage or-germanium ou encore d'argent. L'association peut être favorisée, selon la méthode utilisée par une géométrie particulière du matériau composite consistant à insérer le polymère ou le composé fritté graphite-argent dans un anneau en alliage métallique.

Le compresseur selon l'invention fonctionne de manière satisfaisante, c'est-à-dire sans perturbations, pendant une durée supérieure ou égale à 1000 heures:

- lorsque le fluide à comprimer, liquide ou gazeux, est à tout étage dudit compresseur à une température comprise entre -30° et +200°C,
- lorsque la pression de refoulement dudit fluide est supérieure ou égale à 150 bars,
- lorsque le mouvement alternatif du compresseur est tel que la vitesse moyenne relative de glissement d'une partie par rapport à l'autre atteint jusqu'à 5 m/s, selon la pression de refoulement,
- lorsque le fluide à comprimer contient des traces de particules abrasives en quantité telle que le coefficient de frottement puisse atteindre 0,5,
- lorsque le fluide à comprimer n'est pas autolubrifiant et qu'on ne peut obtenir le secours d'un lubrifiant externe.

Le compresseur à mouvement alternatif selon l'invention trouve de nombreuses applications dans l'industrie chimique et notamment pour la polymérisation de l'éthylène ou la copolymérisation de l'éthylène et des α -oléfinés sous haute pression. En effet il est connu par le brevet français n°

2.021.952 de polymériser l'éthylène sous une pression supérieure à 500 bars et à une température comprise entre 140° et 300°C, en présence d'un catalyseur du type Ziegler. De nombreux systèmes catalytiques de ce type se révèlent adaptés à la polymérisation de l'éthylène, ainsi qu'à la copolymérisation de l'éthylène avec des α -oléfinés, sous pression et température élevées. Ces systèmes ont en commun la présence d'une part d'au moins un composé halogéné de métal de transition et d'autre part d'au moins un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organométalliques des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique. Parmi les composés halogénés de métal de transition utilisables, bien qu'ils soient très nombreux, on peut citer les complexes π -allyliques ou benzyliques du chrome, du zirconium et du titane, les trichlorures de vanadium et de titane (ce dernier éventuellement syncristallisé avec le chlorure d'aluminium sous la forme $\text{TiCl}_3, 1/3 \text{ AlCl}_3$ éventuellement fixés sur un support comprenant par exemple un halogénure, un monohalogénure ou un hydrohalogénure de magnésium. Tous ces composés peuvent être utilisés en présence d'agents complexants tels que alcools lourds, alcoolates métalliques, silicates d'alkyle, aryle ou alkylsiloxanes, éthers ou amines. Parmi les activateurs utilisables on peut citer notamment les trialkylaluminums, les halogénodialkylaluminums et les alkylsiloxalanes.

Dans un tel procédé de polymérisation ou copolymérisation, le mélange issu du réacteur est envoyé vers un séparateur fonctionnant sous une pression de 50 à 500 bars, dans lequel le polymère est séparé des monomères n'ayant pas réagi, puis les monomères provenant du séparateur sont comprimés jusqu'à la pression de réaction est renvoyés dans le réacteur. On a constaté que des quantités non négligeables de bas polymères contenant des résidus catalytiques, en particulier des composés d'aluminium ou d'autres composés réducteurs, sont entraînés dans le flux de monomères non réagis à comprimer. A l'entrée du compresseur, une fraction de bas polymères pouvant apparaître sous forme de particules de granulométrie comprise entre 1 et 250 microns, est l'une des causes d'abrasion des éléments d'étanchéité du compresseur, dès que la teneur en résidus catalytiques dans le fluide à recycler et comprimer dépasse 0,5 ppm (partie par million).

Le compresseur peut être utilisé dans un procédé de polymérisation de l'éthylène dans un réacteur sous une pression supérieure à 200 bars et à une température supérieure à 170°C, en présence d'un catalyseur de type Ziegler, le mélange issu du réacteur étant envoyé vers un séparateur sous pression comprise entre 50 et 500 bars dans lequel le polymère est séparé de l'éthylène n'ayant pas réagi, l'éthylène issu du séparateur étant comprimé jusqu'à la pression du réacteur et renvoyé dans celui-ci. La compression de l'éthylène issu du séparateur est effectuée au moyen du compresseur à mouvement alternatif selon l'invention tel que décrit précédemment. Un tel procédé présente, du fait du fonctionnement satisfaisant du compresseur, une fiabilité améliorée.

Ce procédé peut être mis en œuvre en polymérisant l'éthylène en présence de 1 à 50% en poids d'un hydrocarbure inerte tel que propane ou butane par exemple, et/ou en présence de jusqu'à 2% en moles d'hydrogène. Il est mis en œuvre de manière continue et peut s'appliquer dans des réacteurs soit autoclaves soit tubulaires ou bien en utilisant un réacteur de chaque type. Les réacteurs pourront comporter chacun une ou plusieurs zones réactionnelles. Le compresseur est également utilisable dans la copolymérisation de l'éthylène avec des α -oléfinés telles que propylène et butène-1 par exemple, ainsi qu'à la terpolymérisation de l'éthylène avec une α -oléfine telle que le propylène et avec une dioléfine non conjuguée.