

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : DE TECHNOLOGIE

Département : GENIE DES PROCEDES

Domaine : SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Filière : INDUSTRIES PETROCHIMIQUES

Spécialité : GENIE PETROCHIMIQUE

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème :

Etude Des Effets Influençant Les Caractéristiques Du PEHD
Dans Le Réacteur De Polymérisation Dans Complexe
CP2K (SKIKDA)

Présenté par :

- AIDAOUI Chama
- KHELFI Amel

Jury de Soutenance :

KERMICHE Messaoud	MAC	Université BADJI Mokhtar-Annaba	Président
SAOUDI Fethi	MAA	Université BADJI Mokhtar-Annaba	Encadrant
TOUBAL Abdelaziz	Pr	Université BADJI Mokhtar-Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Pour commencer, nous remercions ALLAH, le tout puissant pour son aide, sa miséricorde et pour la courge qu'il nous a attribué afin de pouvoir réaliser ce présent travail de fin d'études.

Nos premières vont tout naturellement à nos parents, sans eux nous ne serons pas en train d'écrire ces remerciements.

Nous adressons nos sincères remerciements à Maître assistante SAOUDI Fethi à l'Université de BADJI Mokhtar Annaba, pour la confiance qu'il nous a témoignée en décidant de reprendre la direction de ce projet qui nous tient à cœur, et nous nous rendons malgré tous les obstacles qu'il continuera jusqu'à la fin, si Dieu le veut.

Nous tenons également à adresser nos grands remerciements au Professeur GUECHI ELkhamza, qui a fait un grand effort et nous a guidés tout au long de notre projet par ses conseils et ses orientations, qui ont grandement contribué à ce modeste travail. Nous exprimons notre profonde gratitude à tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Nous exprimons nos remerciements et notre gratitude à Mme REHAB BEKOUCH Rana, travaillant sur le complexe CP2K, pour toute son aide et sa gentillesse envers nous.

Une profonde appréciation et un grand merci pour les techniciens supérieurs BETTIH Abdeldjalil et YOUNES BOUACIDA Housseem. Nous tenons à remercier tous les employés du complexe pétrochimique de CP2K Département de production de Skikda. Nous tenons à remercier toutes les personnes qui sont proches ou éloignées. Ils ont soutenu, encouragé et aidé tout au long de cette formation.

ملخص

في هذا العمل تم دراسة العوامل المؤثرة على خصائص البولي إيثيلين عالي الكثافة في مفاعل البلمرة باستخدام طريقة فيليبس.

يعتبر البولي إيثيلين عالي الكثافة متوافقا إذا كان يحتوي على مؤشر سيولة معين، كثافة وحد أدنى من كمية الرماد. ويتم المراقبة في هذه الخصائص تجريبيا باستخدام طرق القياس، ويتم الحصول على هذه الخصائص من خلال معالجة المتغيرات الأخرى المترابطة مثل تركيز الإيثيلين، درجة الحرارة، إنتاجية المحفز، تركيز الهكسين النتائج التي تم الحصول عليها في هذا العمل ضمن معايير البولي إيثيلين عالي الكثافة المتوافقة.

الكلمات المفتاحية: عملية فيليبس، البولي إيثيلين عالي الكثافة، تركيز الإيثيلين مؤشر تدفق الذوبان، الكثافة.

Résumé

Dans ce travail on a étudié des effets influençant les caractéristiques du polyéthylène haute densité dans le réacteur de polymérisation en utilisant le procédé PHILIPS (PF). Un PEHD est considéré conforme s'il possède un certain indice de fluidité, une densité et un minimum de teneur en cendre, Le contrôle de ces propriétés se fait expérimentalement par des méthodes de mesure, ces caractéristiques sont obtenues par la manipulation d'autres variables interdépendantes telles que la concentration de l'éthylène, la température, la productivité du catalyseur, concentration de l'hexène. Les résultats obtenus dans ce travail sont dans les normes d'un PEHD conforme.

Mots clés : Procédé PHILIPS (PF), PEHD, La Concentration de l'éthylène, Indice de fluidité, Densité.

Abstract

In this work the effects on the properties of high-density polyethylene in a polymerization reactor using the PHILIPS (PF) process were investigated.

HDPE is considered compatible if it has a certain fluidity index, density, and minimum ash content. These properties are experimentally controlled by measurement methods, and these properties are obtained by manipulating other interdependent variables such as ethylene concentration, temperature, catalyst yield, and hexane concentration. The results obtained in this work are within compliant HDPE standards.

Keywords: Phillips process (PF), high-density polyethylene, ethylene concentration, melt flow index, density.

Table des matières

Remerciement	I
Résumé	II
Table des matières	III
Liste des Figures	IV
Liste des tableaux	VII
Liste des abréviations 1	VIII
Liste des abréviations 2	IX
INTRODUCTION GENERALE	1
Problématique	3
PARTIE THEORIQUE	
INTRODUCTION	5
I.1 GENERALITE SUR LES POLYMERES	6
I.1.1 Les polymères	6
I.1.1.1 Classifications des Polymères Organiques	6
I.1.1.2 Propriétés des polymères	9
I.1.1.2.1 Propriétés thermiques	9
I.1.1.2.2 Propriétés mécaniques	10
I.1.1.2.3 Propriétés chimiques	10
I.1.1.2.4 Autres propriétés	11
I.1.2 Le Polyéthylène	11
I.1.2.1 Caractéristiques générales du polyéthylène	12
I.1.3 Historique Et Développement Du Polyéthylène	13
I.1.4 Le Polyéthylène Haute Densité (PEHD)	14
I.1.4.1 Repères historiques	14
I.1.4.2 Les voies de fabrication du polyéthylène haute densité	14
I.1.4.2.1 <i>Polymérisation catalysée par un oxyde métallique</i>	14
I.1.4.2.2 <i>Polymérisation de type Ziegler-natta</i>	16
I.1.5 La consommation mondiale de PEHD	17
I.1.6 Capacités Globales De Production De PEHD	18
I.1.7 Domaines D'application	18

I.1.8	Avantages Et Inconvénients Du PEHD	19
I.2	PRESENTATION DE L'UNITE CP2K	19
I.2.1	Historique De Complexe CP2K	19
I.2.2	Situation De L'unité CP2K	20
I.2.3	Description De CP2K	20
I.2.4	Découpage Du Complexe	21
<i>I.2.4.1</i>	<i>Zone off site</i>	21
<i>I.2.4.2</i>	<i>Zone humide</i>	21
<i>I.2.4.3</i>	<i>Zone sèche</i>	21
<i>I.2.4.4</i>	<i>Zone bâtiment</i>	21
I.2.5	Organisation Du CP2K	22
I.2.5.1	Département Production	23
I.2.5.2	Département Technique	23
I.2.5.3	Département Maintenance	24
I.2.5.4	Département Sécurité	24
I.2.6	Description du Procédé de Fabrication de PEHD (Procédé Philips)	25
I.2.6.1	Préparation et traitement des matières premières	27
<i>I.2.6.1.1</i>	<i>L'Éthylène</i>	27
<i>I.2.6.1.2</i>	<i>L'isobutane</i>	28
<i>I.2.6.1.3</i>	<i>L'hexène</i>	28
I.2.6.2	L'activation des catalyseurs de polymérisation	29
<i>I.2.6.2.1</i>	<i>Le catalyseur PF et son activation</i>	29
<i>I.2.6.2.2</i>	<i>Le catalyseur XPF</i>	30
I.2.7	Le Réacteur 950-155	31
I.2.7.1	Réaction de polymérisation	32
I.2.7.2	Alimentation au réacteur	33
<i>I.2.7.2.1</i>	<i>Éthylène</i>	34
<i>I.2.7.2.2</i>	<i>Héxène</i>	34
<i>I.2.7.2.3</i>	<i>Isobutane</i>	34
<i>I.2.7.2.4</i>	<i>Système d'additifs et scavenger au réacteur</i>	35
I.2.7.3	Variable de fonctionnement	36
<i>I.2.7.3.1</i>	<i>Primaire</i>	36
<i>I.2.7.3.2</i>	<i>Secondaires</i>	37

I.2.7.4	Solides dans le réacteur	37
I.2.7.5	Système de réfrigération du réacteur	37
I.2.7.6	Pompe du Réacteur	38
I.2.7.7	Le système d'inhibition	39
I.2.7.8	L'encrassement du réacteur	39
I.2.8	La zone de purification et de récupération	40
I.2.8.1	Vaporisation et séchage de polymère	40
I.2.8.2	Purification et récupération du gaz de recyclage	40
I.2.8.3	Récupération du gaz de purge	41
I.2.8.4	Transport pneumatique et de finition	42
I.2.9	Grades du PEHD produits au niveau de CP2K	43
	CONCLUSION	44

PARTIE PRATIQUE

	INTRODUCTION	46
II.1	CERTIFICAT D'ANALYSE	46
II.2	INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LES PROPRIETES DU PEHD	46
II.2.1	L'indice de fluidité (MELT INDEX)	47
II.2.1.1	Appareillage	47
II.2.1.2	Mode opératoire	48
II.2.1.3	Les paramètres influençant l'indice de fluidité	49
II.2.1.3.1	<i>La concentration d'éthylène</i>	49
II.2.1.3.2	<i>La productivité du catalyseur</i>	50
II.2.1.3.3	<i>La température du réacteur</i>	52
II.2.1.3.4	<i>Le taux des solides</i>	53
II.2.2	La densité du PEHD	54
II.2.2.1	Mode opératoire	54
II.2.2.2	Les paramètres influençant la densité du PEHD	56
II.2.2.2.1	Rapport hexène/éthylène	56
II.2.3	La teneur en cendre	58
II.2.3.2	Les paramètres influençant la teneur en cendre	59
	CONCLUSION	60
	CONCLUSION GENERALE	61

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire	8
Figure I.2	Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel (carbone graphite)	8
Figure I.3	Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel	9
Figure I.4	Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal	15
Figure I.5	Mécanisme de polymérisation par catalyse d'oxyde de chrome	16
Figure I.6	Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta	16
Figure I.7	Demande global de polymères en MMT	17
Figure I.8	Consommation mondiale de PEHD 2014	17
Figure I.9	Capacité globales de production de PEHD	18
Figure I.10	Vue satellite de la zone industriel Skikda	20
Figure I.11	Organigramme du complexe CP2K	22
Figure I.12	Schéma du procédé Phillips pour la production de PEHD	26
Figure I.13	Traitement de l'éthylène.	27
Figure I.14	Traitement de l'isobutane.	28
Figure I.15	Traitement de l'hexène	29
Figure I.16	Activateur du catalyseur	30
Figure I.17	Schéma montre le réacteur de Procédé	31
Figure I.18	Réacteur de la polymérisation	32
Figure I.19	Schéma de pompe du réacteur 670-151	39
Figure I.20	Système de finition et d'ensachage de PEHD	42
Figure II.1	Plastomètre.	47
Figure II.2	Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps	48
Figure II.3	Variation du MI en fonction de la concentration de l'éthylène.	49
Figure II.4	Variation du MI en fonction de la productivité de catalyseur.	51
Figure II.5	Variation du MI en fonction de la température.	52
Figure II.6	Variation du MI en fonction du taux de solides.	53
Figure II.7	Séries des photos du dispositif utilisé dans l'analyse de densité.	55
Figure II.8	Variation de la densité en fonction du temps.	56
Figure II.9	Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène.	57
Figure II.10	Séries des photos du dispositif utilisé dans l'analyse de la teneur en cendre.	59
Figure II.11	La variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur	59

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Découpage du complexe CP2K	21
Tableau I.2	Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations	42
Tableau II.1	La variation de MI en fonction du temps	48
Tableau II.2	Variation de MI en fonction de la concentration de l'éthylène	49
Tableau II.3	Variation du MI en fonction de la productivité de catalyseur	51
Tableau II.4	Variation de MI en fonction de la température du réacteur.	52
Tableau II.5	Variation de MI en fonction du taux de solides.	53
Tableau II.6	Récapitulatif des paramètres influençant l'indice de fluidité.	55
Tableau II.7	Variation de la densité en fonction du temps	56
Tableau II.8	Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène	57
Tableau II.9	La variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur.	59

Liste des abréviations 1

ABREVIATIONS	SIQNIFICATION
AlEt ₃	Triethylaluminium
ADM	Administrateur
ASTM	Norme Américaine Internationale Certifiée
CP2K	Complexe pétrochimique 2 Skikda
CP1K	Complexe pétrochimique 1 Skikda
Cr ²⁺	Chrome Bivalent
Cr ³⁺	Chrome Trivalent
Cr ⁶⁺	Chrome Hexa-valent
Cr ₂ O ₃	Oxyde de chrome
C ₂ H ₅	Ethyle radical
CO ₂	Dioxyde de carbone
C ₃ H ₇	Isopropyle
DCS	Distributed Contrôle Système
ESCR	Environnemental Stress Cracking
EINP	Entreprise National des Industries Pétrochimique
GLIK	Complexe de liquéfaction du gaz naturel 1 Skikda
IF	Indice de Fluidité
IBR	Isobutane recycle
IBF	Isobutane frais
MI	Melt index
MMT	Million Metric Tons
PEHD	Polyéthylène haute densité
PEBD	Polyéthylène base densité Polyéthylène
PE	Polyéthylène
PF	Procèdes de Phillips
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorure de vinyle
TEA	Tri éthyle d'aluminium
TiCl ₄	T étra Chlorure detitane
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse

Liste des abréviations 2

Le nom d'équipement	L'équipement
950-111	Colonne de dégazage d'hexène
950-114	Traiteur d'élimination de l'eau de l'hexène
950-121	Colonne de dégazage de l'isobutane frais
950-124	Sécheur d'isobutane frais
950-125	Sécheur d'isobutane de recyclage
950-150A/B	Le système d'inhibition de la réaction
950-151	Pot d'addition d'antistatique
950-152	Le dépôt de mélange d'antistatique
950-153	Dépôt d'alimentation d'antistatique au réacteur
950-154	Le Dépôt de chargement DEZ
950-155	Réacteur
950-156	Ballon huile étanchéité pompe réacteur
950-157	Réservoir huile étanchéité pompe réacteur
950-159	Réservoir tampon de réfrigérant au réacteur
950-161	Chambre de flash
950-162	Chambre de flash alternatif
950-164	La décharge de la chambre de flash alternatif
950-173	Colonne de purification de l'isobutane
950-174	Accumulateur de colonne de recyclage
950-175	Colonne d'évent de recyclage
950-176	Réservoir de stockage de l'isobutane de recyclage
950-192	Compresseur de gaz de purge
950-211	Les silos de poudre
950-261	Les silos mélangeurs
950-262	Le silo de produit hors spécification
950-272	Les silos de stockage de granulés
950-281	Les silos de charge de granulés en vrac dans des camions
950-292A/B	Les silos d'alimentation aux linges d'ensachage
340-121	Mélangeur statique d'isobutane/hexène

350-151	Le filtre d'antistatique au réacteur
350-153 A/B	Filtre huile étanchéité
350-162	Filtre à manche de chambre de flash
350-164	Filtre à manche de la colonne de purge
350-191A/B	Filtre de gaz purge
410-151	Echangeur huile étanchéité
160-151	L'éducteur d'antistatique au réacteur
160-171	Compresseur de gaz de recyclage
160-192	Compresseur du gaz de purge
250-231	L'extrudeur
630-151	Piston étanchéité pompe réacteur
670-151	Pompe du réacteur
670-153	Pompe étanchéité pompe réacteur
API-E	Pompe dispose
AIC-13015A	L'indicateur du contrôleur
AIC-13020B	Teneur d'hexène dans l'isobutane
AI-13020B	Alimenté de l'isobutane de recyclage
FIC-14072	Alimentation éthylène
FQC-14072	Compteur d'éthylène
FIC-14071	Alimentation hexène
FQC-14071	Compteur hexène
FIC-14070	Alimentation isobutane
FQC-14070	Compteur isobutane
NIC-13584	Taux de solide dans réacteur
FIC-14103	Système de lavage avec l'isobutane de la pompe du réacteur
FO-14225	Les orifices de restriction du système d'inhibition

INTRODUCTION GENERALE

La pétrochimie est l'industrie qui utilise le pétrole et le gaz naturel comme matières premières pour développer de nombreux produits chimiques. Cette science permet de produire des engrais, des pesticides et des herbicides, et de fabriquer plusieurs types de plastiques parmi de nombreux autres articles d'usage quotidien, qui font partie de la production pétrochimique [1].

Au cours du XXI^e siècle, des progrès révolutionnaires se sont produits dans tous les domaines de la pétrochimie, parmi lesquels figure celui des pipelines, c'est-à-dire du « plastique au lieu de l'acier ». Avec les progrès rapides de la science et de la technologie des matériaux polymères, l'approfondissement du développement et de l'utilisation des tuyaux en plastique et l'amélioration continue des processus de production, les tuyaux en plastique montrent clairement leurs excellentes performances. Aujourd'hui, les tuyaux en plastique ne sont plus considérés comme des « alternatives bon marché ». Pour tubes métalliques. Dans cette révolution, les tuyaux en polyéthylène deviennent de plus en plus populaires et ont une brillance de plus en plus étonnante. Il est largement utilisé dans le transport de gaz, l'approvisionnement en eau, le drainage, l'irrigation agricole, le transport de solides fins des mines, les champs pétrolifères, les produits chimiques, la poste et les communications, en particulier dans des domaines tels qu'il est largement utilisé dans le transport de gaz. Le polyéthylène haute densité (PEHD) est un polymère thermoplastique largement répandu. Il appartient à la famille des polyoléfinés, au même titre que le polyéthylène basse ou moyenne densité, et le propylène.

La production de polyéthylène a commencé en Angleterre en 1938. Les tests effectués sur le polyéthylène ont montré d'excellentes propriétés isolantes et une résistivité élevée. Concrètement, son étanchéité en fait un isolant idéal des câbles aval pour les marins. Pendant la Seconde Guerre mondiale, la plupart du polyéthylène a été utilisé Pour l'isolation des câbles dans les installations radar, il en a résulté une baisse de la demande du marché. L'avènement des produits en bouteille a fait du polyéthylène un élément majeur de la vie quotidienne. Le LDPE est utilisé sous forme de films et représente 30% des ventes, de feuilles, de revêtements de câbles et de produits moulés par injection. Au cours des années 1950, de nouvelles technologies ont été développées pour produire du polyéthylène

en utilisant différents catalyseurs et différentes conditions de fonctionnement, en particulier la pression (basse pression par opposition à haute pression).

Le polyéthylène haute densité est obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, seul ou avec des Co monomères. Les premières unités de production remontent au milieu des années 1950. Le premier a été construit en 1955 par la société Phillips au Texas. C'est ensuite Hoechst qui a lancé la première unité selon le procédé Ziegler en 1956 [2].

Bien qu'il existe de nombreux types de plastiques, le HDPE représente une bonne part de la production mondiale de polymères car il s'agit d'un matériau essentiel pour l'industrie de transformation des polymères et des plastiques. La demande de polyéthylène est en croissance partout dans le monde et l'Algérie ne fait pas exception à cette tendance. Pour satisfaire le marché national, l'Algérie a pris le contrôle du composé CP2K pour la production de PEHD afin de réduire ses importations de polyéthylène et tentera aller dans le sens de l'exporter s'il y a un excédent.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influences sur les propriétés du polyéthylène haute densité(PEHD) dans le réacteur de polymérisation.

Le travail est divisé en deux parties, la première est la partie théorique consacrée à présenter un aperçu du polymère et du polyéthylène et de leurs propriétés respectives, en plus de mentionner l'historique du développement du polyéthylène, en particulier du polyéthylène haute densité, sa consommation globale, ses points positifs et négatifs, puis en fournissant une description complète du composé CP2K présent au niveau de l'état de Skikda, Avec une description du procédé Philips utilisé par CP2K pour la production de polyéthylène haute densité, avec une présentation de ses différentes étapes, les matières premières utilisées, la charge de traitement, les différentes sections et les principaux équipements.

Quant à la partie pratique, elle est consacrée à l'étude des effets sur les propriétés du polyéthylène haute densité(PEHD) dans le réacteur de polymérisation. Le travail se termine par une conclusion générale accompagnée de recommandations [1].

PROBLEMATIQUE

Au complexe de production de POLYMED PEHD plusieurs des difficultés sont rencontrés, elles sont des un nombre de problèmes qui sont liés à la commercialisation et à l'approvisionnement des matières premières dont le C_2H_5 .

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

- Obtenir un produit de haute qualité avec une consommation minimale.
- Réduisez les coûts et augmentez les profits.

Partie Théorique

Etude Des Effets Influençant Les
Caractéristiques Du PEHD Dans Le Réacteur
De Polymérisation

INTRODUCTION

Durant la deuxième moitié du XXème siècle, les polymères ont fait l'objet d'un intérêt croissant de la part des industriels. L'objectif était d'aboutir à la production et la mise sur le marché de matériaux pouvant se substituer aux métaux et autres matières en ayant de bonnes propriétés mécaniques.

Depuis 1950, la production mondiale n'a cessé d'augmenter, mais c'est à partir de 1970 que cette augmentation est devenue plus sensible et elle ne cesse de le devenir davantage jusqu'à aujourd'hui. La production annuelle mondiale du polyéthylène haute densité (PEHD) a atteint 28 millions de tonnes en 2006. Avec une consommation de 4 kg par habitant, c'est le troisième matériau plastique le plus répandu au monde après le PVC et le PP. Seulement 4 % de la consommation mondiale annuelle de pétrole est nécessaire à la production des polymères et leur utilisation permet d'en économiser une quantité bien supérieure. Ainsi, on peut avancer l'idée que les polymères permettent d'économiser plus d'énergie qu'ils n'en consomment.

L'importance des matières polymères est telle qu'il devient difficile d'imaginer notre environnement débarrassé de ce matériau. La production et la consommation des matières polymères sont ainsi devenues un critère de développement. Une course a depuis longtemps été déclenchée afin de mettre à jour de nouveaux procédés donnant naissance à de nouveaux grades et à de nouvelles matières. Malgré l'essor de la production de nouvelles matières plastiques, le PEHD occupe une bonne part de la production globale des polymères car il constitue une matière de base pour l'industrie de transformation des polymères et des plastics. Il a pu remplacer un grand nombre de matériaux à divers usages durant le siècle passé et ne cesse de le faire encore aujourd'hui. La demande en polyéthylène ne fait que croître à travers le monde et l'Algérie n'échappe pas à cette tendance.

Ainsi, pour satisfaire le marché national, l'Algérie s'est dotée d'une unité de production de PEHD CP2K.

CP2K réduira ses importations de polyéthylène et tentera le contraire allez dans le sens de les exporter s'il y a un excédent. Dans ce travail, nous passons en revue le polymère et le polyéthylène et leurs propriétés ainsi qu'une description du complexe CP2K. Et donc nous reviendrons à la mise en œuvre le complexe, ses différents espaces, départements, services et la qualité du polyéthylène haute densité qui y

est produit CP2K, suit ensuite une description de la façon dont le PEHD est produit à toutes les étapes, jusqu'à l'exportation du PEHD.

I.1 GENERALITE SUR LES POLYMERES

I.1.1 Les polymères

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

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

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, les polyesters et les polyamides.

Du point de vue de leur mise en œuvre et de leur comportement mécanique, les polymères peuvent être classés en trois catégories principales : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères [1].

I.1.1.1 Classifications des Polymères Organiques

- Selon leur origine, On peut les classer en trois catégories :
 - **Les polymères naturels**, sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable mais ils ne seront que succinctement décrits dans la première partie de ce mémoire. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, ... etc.
 - **Les polymères artificiels**, sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés, les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique.
 - **Les polymères synthétiques**, totalement issus du génie de l'Homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés dans la suite de cet ouvrage.

- Selon leur domaine d'application, Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :
 - **Les polymères de grande diffusion** (encore appelés polymères de commodité), dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable.
 - **Les polymères techniques** ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) dans de nombreuses applications ; les polyamides, les poly acétals... font partie de cette famille.
 - **Les polymères spéciaux** (ou polymères de fonction) présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes.
- Selon leur structure (dimensionnalité), les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :
 - **Les polymères linéaires** (ou monodimensionnels), pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère

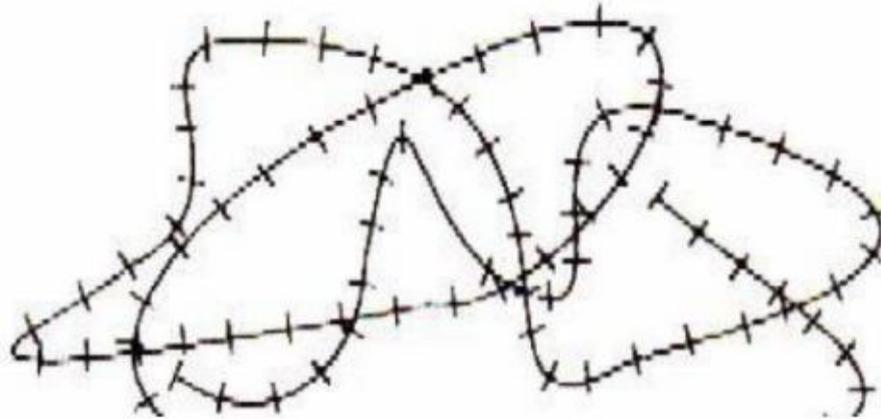


Figure I.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

- **Les polymères bidimensionnels**, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...), dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Figure I.2).

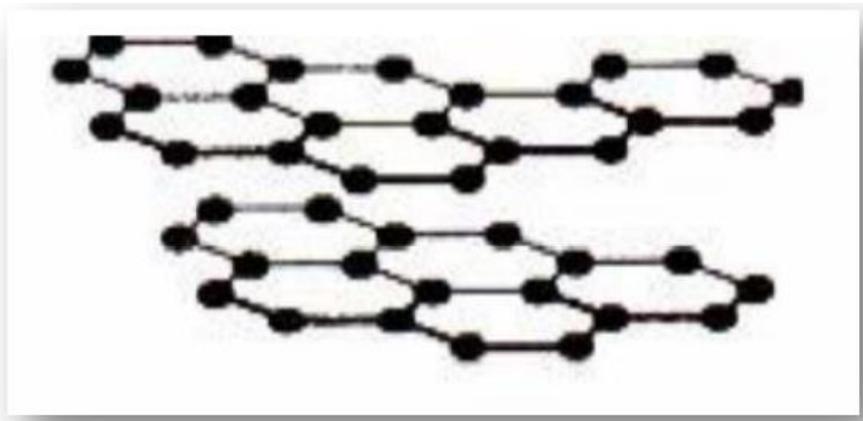


Figure I.2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel (carbone graphite).

- **Les polymères tridimensionnels**, qui résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux, ils peuvent aussi être obtenus par la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut

être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système est représenté comme sur la figure I.3 [2].

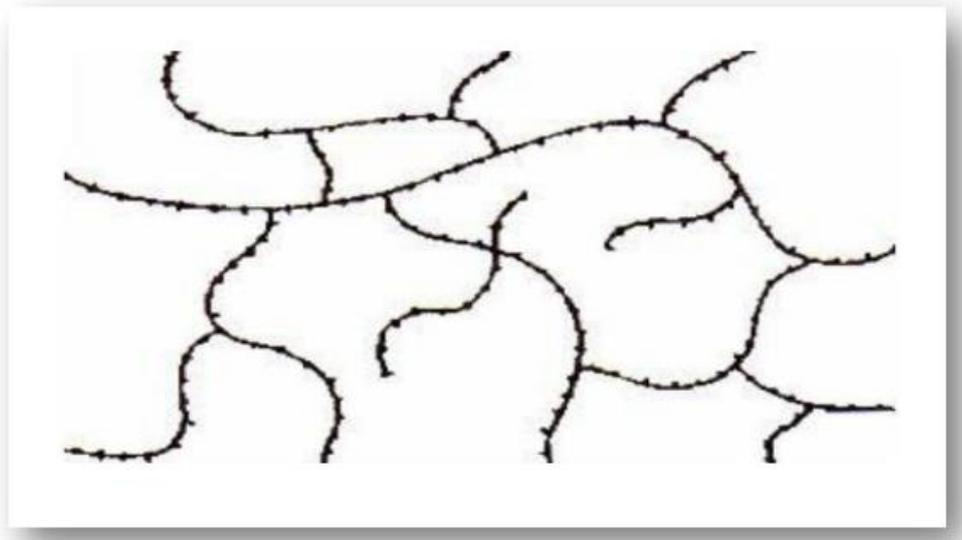


Figure I.3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.

I.1.1.2 Propriétés des polymères

I.1.1.2.1 Propriétés thermiques

Lorsque la température augmente, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente leur mobilité, les rotations autour des liaisons C-C du squelette des chaînes sont plus aisées (Changements de conformations). Le nombre de liaisons de faible intensité, Van der Waals, diminue quand la température augmente ce qui libère les mouvements moléculaires.

Nous considérerons que la température de transition vitreuse d'un matériau T_g , est la température en-dessous de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative ou autrement dit, à la plus grande modification de la capacité de déformation.

La température T_g est habituellement utilisée pour les phases totalement ou partiellement amorphes telles que les verres et les plastiques.

Les polymères thermoplastiques (non- réticulés) sont complexes car, en plus de posséder une température de fusion T_f au-dessus de laquelle leur structure

cristalline disparaît, de tels plastiques ont une seconde température, plus basse, T_g en-dessous de laquelle ils deviennent rigides et cassants, et peuvent fissurer ou se briser en éclats.

Au-dessus de T_g , les liaisons secondaires, de Van der Waals non-covalentes entre les chaînes des polymères deviennent faibles en comparaison de l'agitation thermique, et le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans 12 ruptures. Ce comportement est l'une des propriétés qui rendent la plupart des plastiques si utiles. Un tel comportement n'existe pas pour les plastiques thermodurcissables réticulés qui, une fois fabriqués, le sont de manière irréversible et se briseront en éclats plutôt que se déformer, sans jamais redevenir plastiques ni fondre en étant chauffés.

I.1.1.2.2 Propriétés mécaniques

Les matériaux polymères sont utiles principalement en raison de leurs propriétés mécaniques. Par rapport aux métaux, les polymères et les plastiques ont un faible module d'élasticité et leur rapport résistance/poids est plus élevé. Les objets et structures en plastique ont des degrés de résistance au choc très variables, allant de très fragile à très tenace.

I.1.1.2.3 Propriétés chimiques

Propriétés chimiques du PE vis-à-vis des agents chimiques sont déterminées par leur structure paraffinique apolaire, par son caractère cristallin et sa très haute masse moléculaire. Il résiste bien aux acides forts (les acides inorganiques) et les bases fortes (les solutions salines), mais il est attaqué par les acides oxydants (les acides nitriques concentrés).

Il se gonfle dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et dans leurs dérivés halogénés, dans lesquels il se dissout à température élevée, ce qui explique sa grande perméabilité aux vapeurs de ces produits. Il est également peu perméable à la vapeur d'eau, à cause de son caractère hydrophobe (l'absorption d'eau est d'environ 0.01% et 0.5 % pour le PE contenant du noir de carbone).

✓ *Corrosion*

Le PE est inerte chimiquement. Il est imputrescible et ne se corrode pas. Un tube PE est insensible à une corrosion chimique ou électrique.

✓ *Perméation*

De par leurs caractéristiques, les tubes PE présentent une bonne résistance à la perméation de la plupart des produits chimiques. Dans le cas de la présence dans le sol d'une forte pollution de composés aromatiques, un gainage du réseau est recommandé

I.1.1.2.4 Autres propriétés

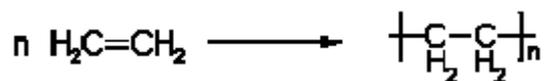
D'autres caractéristiques des polymères sont largement exploitées dans leurs applications.

- Leurs propriétés optiques, Transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité, coloration.
- Leurs propriétés électriques et électro-optiques, les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques.

Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices. Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal liquide. Lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse. Lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière [2].

I.1.2 Le Polyéthylène

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



Ou en présence d'un Co monomère de type 1-alcène pour former un copolymère. Les PE (polyéthylènes) font partie des thermoplastiques parmi toutes les matières plastiques. C'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité

à chaud et une thermo plasticité réversible, mais ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation.

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

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

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

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

- Être apte à subir des conditions industrielles qui le font passer de granules à l'objet fini (film, bouteille)
- Conférer à l'objet fini les propriétés nécessaires à son usage : transparence pour un film, stabilité dimensionnelle pour une pièce injectée, absence de "neck-in" pour une enduction [3].

I.1.2.1 Caractéristiques générales du polyéthylène

- Grâce à leur symétrie, les séquences linéaires du polyéthylène sont fortement cristallisables. Elles sont arrangées en zigzag planaire et sont assemblées suivant une symétrie orthorhombique proche du système hexagonal. La période de fibre correspond à une seule unité monomère ($c=0,254\text{nm}$).
 - Le point de fusion des meilleures zones cristallines arrangées est 135°C . Les séquences non cristallines subissent quant à elles le phénomène de transition vitreuse à -110°C . Le degré de cristallinité des polyéthylènes dépend beaucoup de leurs structures ; il peut varier de 30 à 70%, dépendant d'une haute ou d'une basse proportion de branches. Ce degré de cristallinité est généralement évalué par la densité qui varie entre 0,92 et 0,97 pour les homopolymères et peut être réduit jusqu'à 0,88 pour les copolymères linéaires (PEBDL).
 - Un cas particulier est que le polyéthylène linéaire avec une grande masse molaire ($M > 3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) dont la cristallisation peut être partiellement inhibée ($d=0,94$) non pas à cause de la proportion des branches (qui est basse) mais plutôt à cause de la viscosité très importante de la matrice[4].

I.1.3 Historique Et Développement Du Polyéthylène

L'histoire et le développement du polyéthylène sont assez récents. A partir des expériences développées au début des années 30 par « IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES » en Angleterre, a été obtenue une substance blanche et pâle résultante de l'essai de faire réagir de l'éthylène à haute pression. Cette substance fut identifiée comme de l'éthylène polymérisé. Ce polyéthylène est couramment appelé polyéthylène à basse densité et il est produit à haute pression (981 à 2942 bar).

La commercialisation de la production du polyéthylène commença en Angleterre en 1938. Les essais réalisés sur le polyéthylène révélèrent d'excellentes propriétés diélectriques et de hautes résistances. Concrètement, sa résistance à l'eau en fait un parfait isolant pour les câbles sous-marins. Pendant la deuxième guerre mondiale, la majeure partie du polyéthylène fut utilisée pour isoler les câbles dans les installations radar. La conséquence en fut une faible demande du marché extérieur. L'essor des produits emballés dans des bouteilles a fait du polyéthylène un ingrédient habituel de la vie courante. Le polyéthylène à basse densité, est utilisé sous forme de films et plaques, revêtements de papier, revêtements pour câbles et produits moulés par injection. La majeure partie est utilisée sous forme de films, ce qui représente 30 % des ventes.

Pendant les années 50, de nouvelles techniques ont été développées pour la production de polyéthylène en utilisant différents catalyseurs et variant les conditions opératoires. Particulièrement, la pression (à basse pression au lieu de haute pression).

Deux procédés de fabrication furent, alors, développés :

- Le procédé PHILLIPS qui utilise un catalyseur d'oxyde de chrome sur alumine ou sur silice.
- Le procédé ZIEGLER qui emploie un catalyseur à base d'un métal (alkyl Aluminium).

Le polyéthylène produit suivant les procédés précédemment cités, s'identifie comme polyéthylène linéaire. Comme son nom l'indique, le polyéthylène linéaire est essentiellement linéaire dans sa structure, comparé au polyéthylène à basse densité (PEBD) qui contient deux ramifications par 100 atomes de carbone.

Il y a des critères conventionnels pour caractériser les différences entre les divers Polyéthylènes :

- Par rapport à la structure (linéaire) ou à la densité.
- Par rapport à la pression (haute pression ou à basse pression).

Le catalyseur de chrome qu'utilise PHILLIPS PETROLEUM COMPANY produit des polymères de 0,92 de densité, avec un indice de fluidité élevé ou bas, avec quelques bonnes propriétés, tant du polyéthylène à basse densité que du polyéthylène linéaire. Autres types de polyéthylènes :

Polyéthylène de Bas Poids Moléculaire ou PE-BPM (en anglais LMWPE), la polymérisation est effectuée en présence d'agents de transfert de chaîne qui limitent la taille des molécules du polymère à une centaine d'unités monomériques.

Polyéthylène à Ultra Haut Poids Moléculaire ou PE-UHPM (en anglais UHMWPE), les molécules du polymère sont constituées d'environ 200 000 unités monomériques ce qui confère au matériau une grande résistance aux impacts.

Fibres de polyéthylène, qui sont obtenues par procédé sol-gel à faible concentration.

Polyéthylène Linéaire à Basse Densité ou PE-BDL (en anglais LLDPE), découvert au début des années 70, le PE-BDL est un copolymère éthylène/but-1-ène de faible masse volumique qui présente une très bonne résistance aux impacts [2].

I.1.4 Le Polyéthylène Haute Densité (PEHD)

I.1.4.1 Repères historiques

- **1951** : apparaissent les premiers brevets sur le PE linéaire de haute densité, le 28 avril, dépôt par la société Standard Oil avec un catalyseur à base d'oxyde de molybdène, et le 2 août, dépôt par la société DUPONT.
- **1953** : brevet PHILLIPS (catalyseur à oxyde de chrome) et brevet ZIEGLER (catalyseur Ziegler-Natta).
- **1955** : production industrielle de PE haute densité par catalyse Ziegler.
- **1956** : production industrielle par PHILLIPS [5].

I.1.4.2 Les voies de fabrication du polyéthylène haute densité

Les deux voies essentielles pour la fabrication du PEHD sont :

I.1.4.2.1 Polymérisation catalysée par un oxyde métallique

Ce type de polymérisation a lieu dans des conditions de température et de pression moyennes. La méthode la plus couramment employée vient du procédé Phillips. Les oxydes de chrome (Figure I.4) sont les catalyseurs les plus largement utilisés pour la

production de polyéthylène haute densité, avec un peu plus de la moitié de la production mondiale. Ils sont supportés par un support de silice poreuse, ou d'aluminosilicate à faible teneur en alumine.

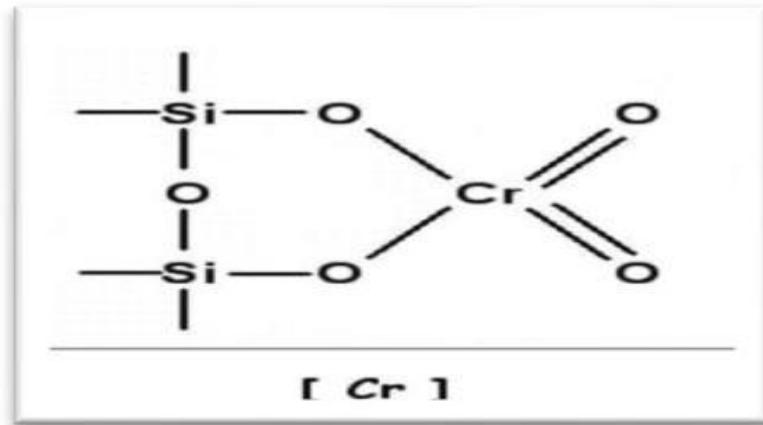


Figure I.4 : Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal.

Un mécanisme probable est proposé en **Figure I.5**. La première étape de la synthèse consiste en l'imprégnation d'un support de silice hautement poreuse ou d'aluminosilicate avec une solution aqueuse d'acide chromique ou de trioxyde de chrome. Après séchage le catalyseur est activé par un chauffage de 500 à 700°C dans un environnement oxydant, conduisant à des espèces chromate en surface, précurseurs des sites actifs. En milieu éthylène à haute température (dans le réacteur), se produit une réduction de l'état de valence selon les mécanismes. La polymérisation prend alors place à partir du site actif comprenant une liaison Cr-C qui complexe une molécule d'éthylène. Cette molécule s'insère alors entre les atomes de chrome et de carbone, l'opération se répète pour former la chaîne polymère [3].

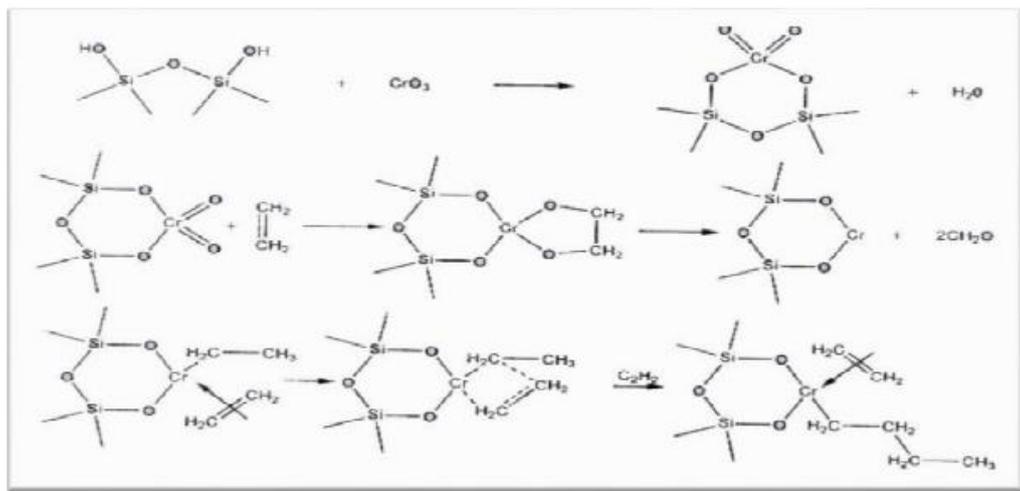


Figure 1.5 : Mécanisme de polymérisation par catalyse d'oxyde de chrome.

1.1.2.2 Polymérisation de type Ziegler-natta

Cette voie de synthèse a lieu dans des conditions de températures et de pression relativement faibles, légèrement inférieures aux conditions précédentes. De manière générale, ils consistent en un complexe entre un organométallique, avec un sel de métal de transition,

L'exemple le plus typique pour la synthèse de PEHD, présenté en Figure 1.6 est le cas du chlorure de triéthyl aluminium (AlEt_3) avec le tétrachlorure de titane (TiCl_4).

Le site actif de cette polymérisation comprend un atome de titane complexe à 4 atomes de chlore et un groupe alkyle dans une configuration octaédrique, avec un site vacant. Ce dernier permet à une molécule d'éthylène de complexer l'atome de titane. Dans l'étape suivante la molécule d'éthylène s'insère entre le métal et le groupe alkyle, créant un nouveau site vacant et permettant la répétition de l'opération qui conduit à une chaîne de PE [3].

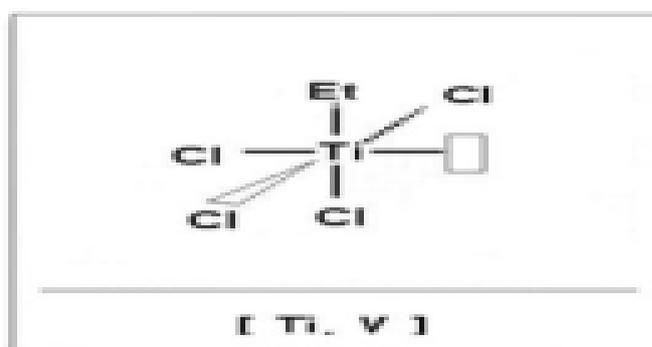


Figure 1.6 : Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta.

I.1.5 La consommation mondiale de PEHD

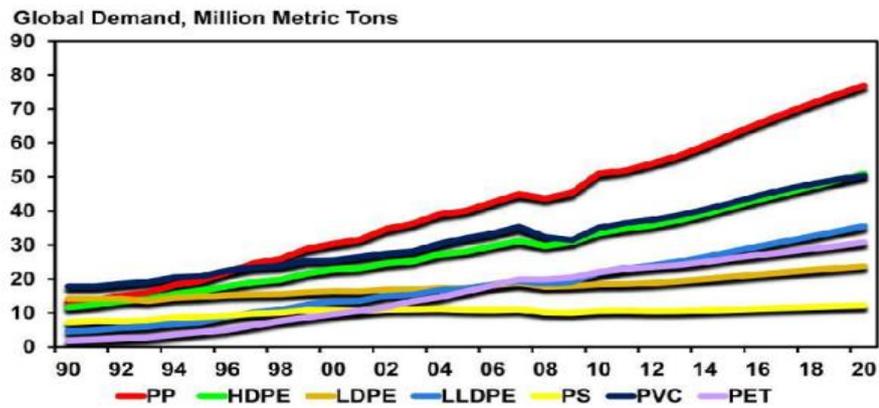


Figure I.7 : Demande global de polymères en MMT.

La figure I-8 représente en termes de volume le classement des matériaux plastique, le PEHD est le troisième matériau plastique des produits de base dans le monde après le polychlorure de vinyle et le polypropylène entre 1990 jusqu’au 2020.

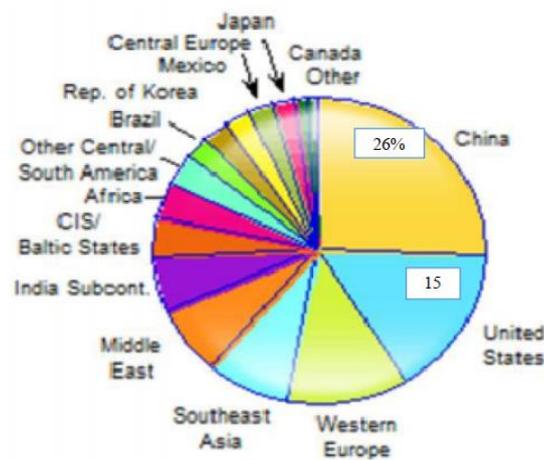


Figure I.8 : Consommation mondiale de PEHD 2014.

La consommation mondiale de PEHD est tirée par la demande chinoise, qui représente 23.5% du total du monde. Les États-Unis suivent, avec environ 20.5% du total en 2014. La production du Moyen-Orient est envoyée principalement en Chine, mais dans la prochaine décennie, la Chine va devenir beaucoup plus autonome. Au cours des cinq prochaines années, la consommation de PEHD mondiale devrait croître à environ 4,5% par an [3].

I.1.6 Capacités globales de production de PEHD

Les capacités de production sont illustrées par la figure ci-après :

Actuellement, les Etats-Unis détiennent environ 16.4% de la capacité mondiale de la production de PEHD. La Chine suit avec environ 16.2% de la capacité mondiale.

L'Arabie Saoudite exploite 11.5%. L'industrie du PEHD est dans un mode de croissance de l'offre et la demande de 4,5-5,5% par an au cours des cinq prochaines années [6].

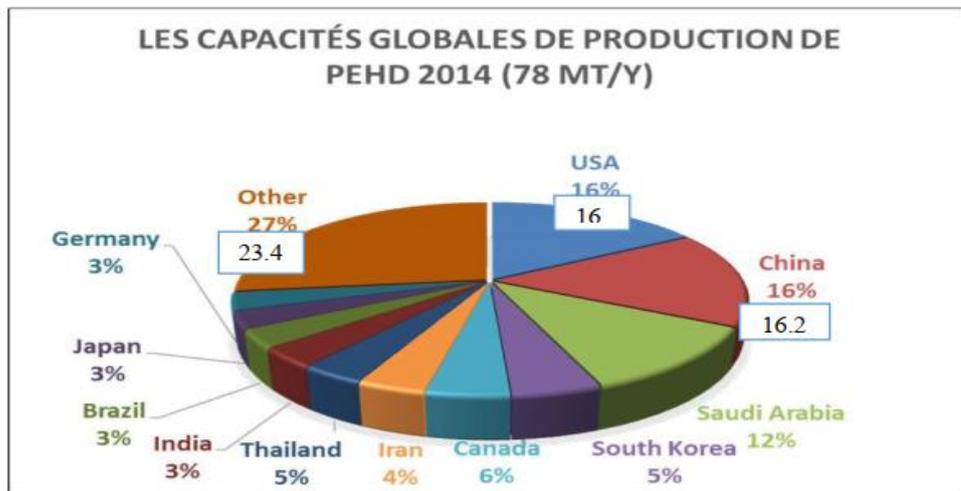


Figure I.9 : Capacité globales de production de PEHD.

I.1.7 Domaines d'application

Les utilisations du PEHD ne sont pas très différentes de celle du PEBD, bien que les caractéristiques mécaniques des deux matériaux soient nettement différentes.

Le film d'emballage est l'un des domaines d'application privilégiés du polyéthylène. Le PEBD est largement utilisé, mais le PEHD a aussi certaines applications dans ce domaine.

Le polyéthylène est utilisé pour les films agricoles. Quel que soit son type, il est aussi utilisé pour obtenir des produits semi-finis par le procédé d'extrusion (pipes, étuis pour câbles, etc.) tout comme des objets variés par l'extrusion-soufflage de corps creux ou par moulage par injection. Selon les caractéristiques mécaniques désirées, les polyéthylènes ayant une densité variable sont utilisés, avec le PEBD qui est caractérisé par une force d'impact remarquable. Pour les applications d'élaboration de câbles, le polyéthylène est généralement réticulé après l'extrusion.

Les copolymères du polyéthylène et le polyéthylène moyenne densité sont utilisés comme des élastomères synthétiques dans tous les secteurs de l'industrie du

caoutchouc en raison de leur grande inertie chimique et une faible tendance à réagir. Le PEHD peut être étiré pour donner des mono filaments qui sont utilisés dans la fabrication de cordes. Sa nature paraffinique limite son utilisation dans l'industrie du textile. L'étirage du polyéthylène linéaire qui a une importante masse molaire peut conduire à des fibres ayant un haut module d'élasticité [4].

I.1.8 Avantages et inconvénients du PEHD

I.1.8.1 Avantage

- Haute flexibilité.
- Haute résistance à l'usure.
- Haute résistance chimique.
- Résistant aux intempéries.
- Neutralité physiologique.
- Moindre densité comparé au PVC plus léger.

I.1.8.2 Inconvénients

- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène [2].

I.2 PRESENTATION DE L'UNITE CP2K

I.2.1 Historique De Complexe CP2K

Le complexe CP2K a vu le jour en janvier 2004 après que le projet de réalisation d'une unité De PEHD soit signé en avril 1991 entre l'ENIP (Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques) et Repsol Quimica (filiale de Repsol) s'inscrivant dans le cadre de la coopération Industrielle algero-espagnole. L'unité mixte portait alors le nom de POLYMED (Méditerranéenne Des Polymères).

Le capital de l'unité était détenu par l'ENIP à 64%, REPSOL a 23% et BAD (Banque Algérienne de Développement) a 13%. Par la suite, l'ENIP a décidé de racheter les parts de REPSOL et la BAD après que ces derniers aient décidé de se retirer. Aujourd'hui, Sonatrach a repris l'unité qui désormais porte le nom de CP2K.

Ce dernier comporte deux procédés de production dans une même installation :

- Procédé Phillips
- Procédé Ziegler

Mais depuis son premier démarrage, elle n'utilise que le procédé Phillips, car le catalyseur utilisé dans le procédé Ziegler (un catalyseur à base de tétrachlorure du titane) est cher comparé à Celui utilisé dans le procédé Phillips. L'usine POLYMED est conçue pour produire 13×10^4 T/an [6].

I.2.2 Situation De L'unité CP2K

Le complexe pétrochimique CP2K (POLYMED) qui comporte l'unité PEHD (Polyéthylène Haute Densité) est implanté à l'intérieur de la zone industrielle de Skikda. D'une superficie d'environ 16,68 hectares (166800 m²), dont 10 % bâtis. Il se trouve sur la cote à 06 km à l'Est du chef-lieu de la wilaya de Skikda et à une hauteur moyenne d'environ 06 m au-dessus du niveau de la mer. La position géographique est limitée comme suit :

- Au Nord : par la mer Méditerranée.
- Au Sud : par la route principale de la zone industrielle et SOMIK.
- A l'Est : par la FIR (Force d'Intervention et de Reserve).
- A l'Ouest : par CP1K (Complexe Pétrochimique 1 de Skikda) [3].



Figure I.10 : Vue satellite de la zone industriel Skikda.

I.2.3 Description De CP2K

Le CP2K a pour but de produire du polyéthylène haute densité (PEHD) d'une capacité de 130000 tonnes/an (Design). Les matières premières utilisées sont :

→ Ethylène : c'est le réactif principal, il provient du CP1K qui est actuellement est importé.

→ Isobutane : il fait partie du milieu réactionnel, il est considéré comme transporteur, provient GL1K située également à proximité.

→ Hexène : son rôle est de régler la densité du polymère et l'indice de fluidité (MI : Melt Index). Il contribue aussi dans la flexibilité, résistance et cristallisation du polymère.

→ Catalyseur : il est à base de chrome (Cr). Son nom commercial est MAGNAPORE 963, il provient des USA [5].

1.2.4 Découpage Du Complexe

Le complexe est composé de quatre zones principales (tableau I.1) qui sont :

1.2.4.1 Zone off site

C'est la zone qui comporte les utilités (chaudières, air, azote, eau distillée, eau anti-incendie, eau potable...) ainsi que les différentes installations auxiliaires de l'unité telles que : la torche, le stockage de l'isobutane et de l'hexène, le traitement des eaux et l'activation du catalyseur.

1.2.4.2 Zone humide

C'est celle qui comporte le réacteur, les différents traiteurs et les compresseurs...

1.2.4.3 Zone sèche

Elle est composée de l'extrudeuse, des soufflantes, des silos de stockage des produits finis ainsi que de la partie de l'ensachage.

1.2.4.4 Zone bâtiment

Comme son nom l'indique, c'est dans cette zone qu'on trouve : le bloc administratif, les Finances, la cantine et les vestiaires, le bloc sécurité et infirmerie, le magasin des pièces de Rechanges et l'atelier de maintenance, la sous station haute et basse tension ainsi que la Salle de contrôle et le laboratoire [2].

Tableau I.1: Découpage du complexe CP2K

Zone off site	Zone humide	Zone sèche	Zone Bâtiment
-Torche -Stockage isobutane et hexène -Traitement des eaux usées -Activation catalyseur	-Compresseur -Réacteurs -Capacités -Traiteurs	-Extrudeuse -Soufflantes -Silos de Stockage produits finis (Poudre et granulé) -Ensachage	-Bloc ADM et finance. -Cantine et vestiaires. -Bloc sécurité infirmerie. -Magasin pièces de rechange, ateliers et bloc technique. -Sous stations haute et basse tension. -Salle de contrôle processus et laboratoire.

I.2.5 Organisation du CP2K

Un organigramme résumant l'organisation du CP2K est présenté ci-dessous :

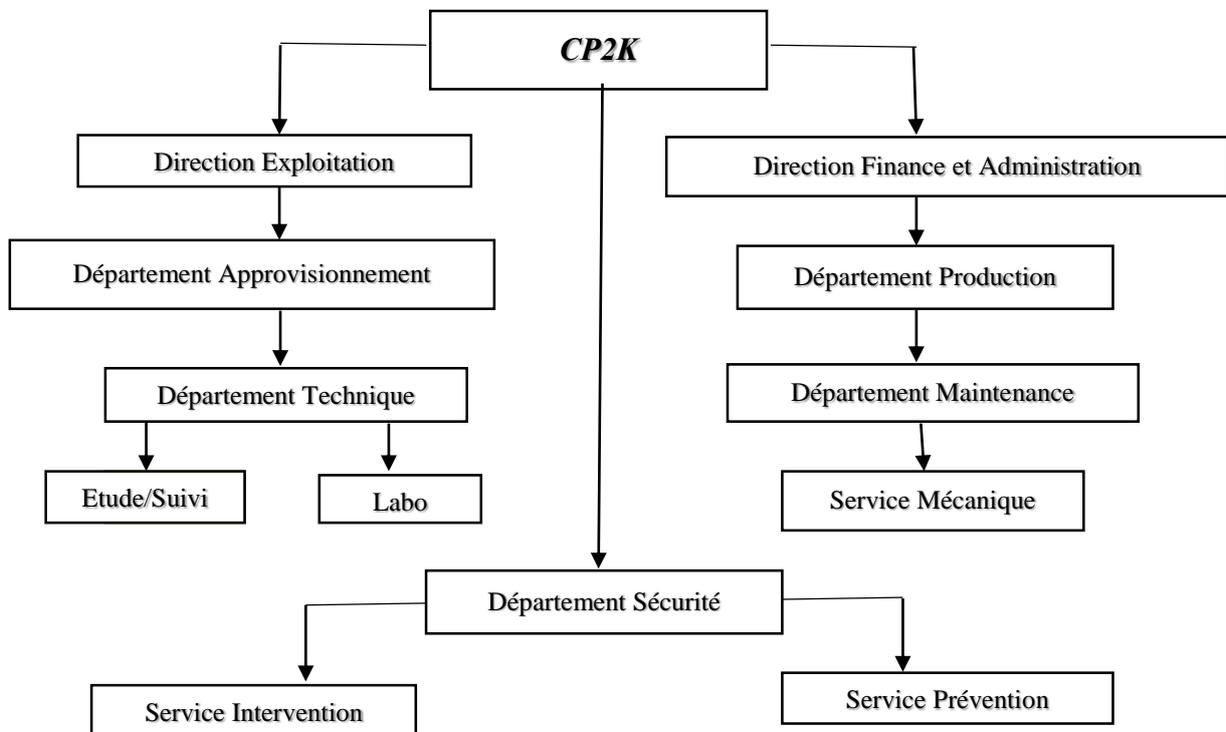


Figure I.11 : Organigramme du complexe CP2K.

Le complexe est constitué de deux directions :

- Direction finance et administration
- Direction d'exploitation qui se divise en 5 départements

I.2.5.1 Département Production

Il comporte les trois zones du complexe citées précédemment (zone off site, zone humide et zone sèche), qui sont regroupées dans deux types d'installations :

a. installations principales de l'usine

- Unité de préparation et de traitement des matières premières.
- Réacteur où se déroulent la polymérisation et la récupération du PEHD en poudre.
- Extrudeuse qui transforme la poudre en granulés.
- Stockage intermédiaire (Capacité 3500 Tonnes).
- Unité de conditionnement.

b. Installations auxiliaires

- Production de vapeur, électricité, air etc...
- Traitement des effluents.
- Matières premières, utilités et additifs (Eau, Héxène, Isobutane).
- Magasin de stockage de produit fini d'une superficie de 18 000 m² soit une capacité de 12 000 tonnes.

I.2.5.2 Département Technique

C'est un département très important, qui travaille en parallèle avec les autres départements, il est constitué de trois services :

Service étude/suivi : dont le travail est concentré sur les études des problèmes pouvant être rencontrés dans les différents départements, et d'apporter des modifications nécessaires. L'étude des nouveaux projets se fait aussi au niveau de ce service.

Service inspection : dont le rôle est de valider les équipements et des installations par des systèmes programmés.

Service laboratoire : dont la tâche est d'analyser en continu la matière première, le catalyseur et le produit fini.

Les différents tests et analyses réalisés au laboratoire sont :

- L'analyse de la pureté de la matière première.
- L'activation du catalyseur à l'échelle laboratoire.
- La production des granulés et des films par une extrudeuse soufflante à l'échelle laboratoire et des plaques par une presse.
- Les tests mécaniques et physiques tels que : le stress cracking (la résistance à la fissuration), la résistance à la torsion, la résistance à la rupture, la résistance des films au déchirement, l'opacité, le point de ramollissement, le temps nécessaire pour la dégradation (durée de vie), la densité, l'indice de fluidité (MI).

I.2.5.3 Département Maintenance

Ce département assure l'entretien et la maintenance des équipements, il est constitué de cinq services :

Service Méthodes : divisé en deux sections, section de planification et section de préparation

- Service Réalisation.
- Service Mécanique.
- Service Electricité.
- Service Instrumentation.

Le travail de ce département est divisé en deux parties, un travail périodique programmé pour chaque équipement, et un travail fait suite aux demandes formulées par le département de production en cas de pannes. Dans ce deuxième cas, le travail est d'abord planifié, puis préparé et enfin envoyé au service concerné qui dépend toujours du département de maintenance.

I.2.5.4 Département Sécurité

Le complexe CP2K comme toutes les usines comporte un département HSE (Hygiène, Sécurité et Environnement) qui, à son tour, contient deux services :

- **Service prévention**
- **Service intervention**

I.2.6 Description du procédé de fabrication de PEHD (Procédé Philips)

Le procédé original développé par PHILLIPS, utilisant un catalyseur à base de chrome, est connu sous le nom de « Solution Process ». Ce dernier est assez complexe puisqu'il exige un grand nombre d'étapes. En plus de la phase de réaction de polymérisation, laquelle se déroule dans un réacteur avec agitation, la production du polyéthylène en solution, s'accompagne d'un système de flash, de l'élimination du catalyseur et la précipitation du polymère puis le séchage de celui-ci. Ce procédé permet d'obtenir des polymères se situant dans une gamme d'indice de fluidité de 0,2 à 0,3 et une densité comprise dans l'intervalle 0,93 à 0,96. cependant, les multiples étapes qu'il exige et le coût énergétique qu'il impose, l'ont rendu obsolète face au dénommé « PF Process ». La version simplifiée, déjà connue sous le nom de « PF Process » ou Procédé des Particules, suivant lequel a été conçue l'usine de CP2K à Skikda, est développée en utilisant pratiquement le même catalyseur que le procédé original. La différence réside dans le nouveau procédé, suivant lequel la polymérisation a lieu dans un réacteur sous forme de boucle. Dans celui-ci, les particules solides se forment dans un milieu en présence de solvant au lieu de la phase de solution qui était obtenue avec le Procédé antérieur. Le procédé de particule est divisé en une série d'étapes ou systèmes :

- Traitement de Matières Premières.
- Activation et Addition du Catalyseur.
- Polymérisation dans un Réacteur sous forme de Boucle.
- Système de Flash et Séchage du Polymère.
- Purification et Récupération du Gaz de Recyclage.

Le procédé se termine par le système de finition du polymère, extrusion et séchage de Celui-ci. Le résultat est un granulé « pellet » d'une certaine taille et d'une qualité apte à une grande variété d'applications. Les caractéristiques les plus remarquables dans le procédé PHILLIPS de production de Polymères, est la basse teneur en certains composés permise dans les courants alimentation du réacteur, particulièrement pour l'éthylène. De là, la nécessité de se soumettre à un processus de conditionnement et de purification de nombreux produits, afin d'obtenir le degré de pureté exigé par la réaction. Pratiquement tous les catalyseurs utilisés dans l'usine sont détruits par des composés considérés comme poisons, comme l'acétylène, l'oxygène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, des alcools, de l'eau, etc. Les essais

de laboratoire atteignent le chiffre de 200 kilogrammes de catalyseur détruits par kilogramme de poison fort, présent dans le réacteur [2].

La figure suivante présente le schéma technologique de procédé de production de PEHD

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

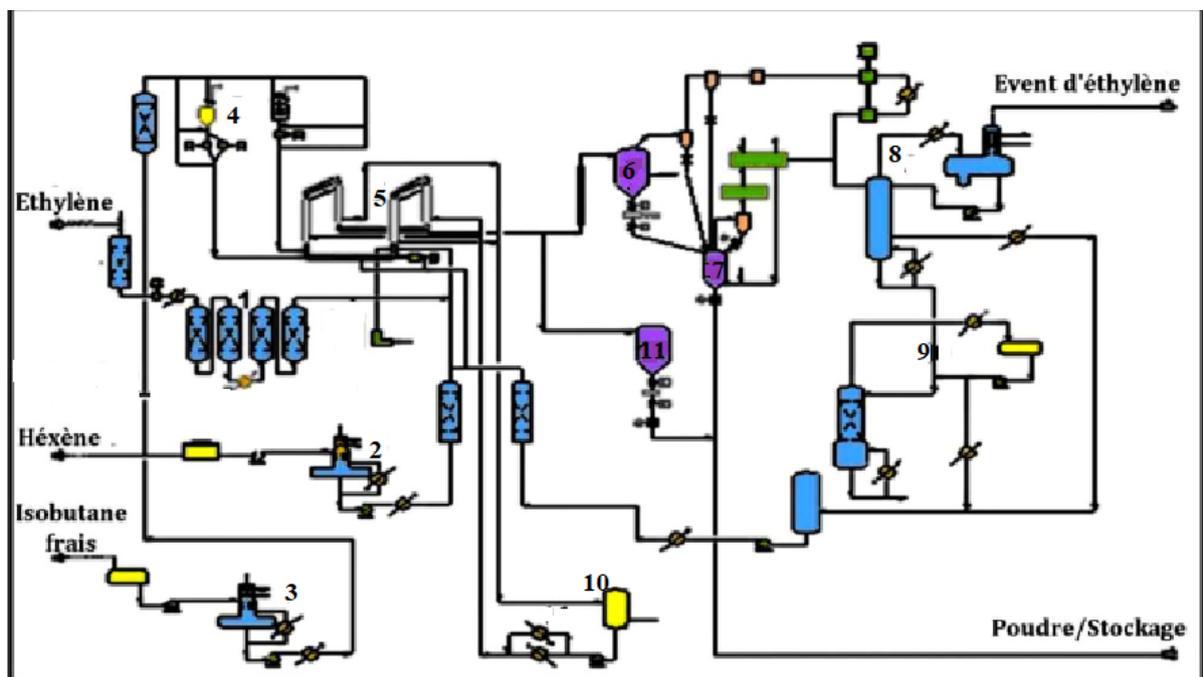


Figure I.12 : Schéma du procédé Phillips pour la production de PEHD.

1.2.6.1 Préparation et traitement des matières premières

La matière première subit une série de traitement avant d'être injectée dans le réacteur.

1.2.6.1.1 L'Éthylène : C'est la matière première du procédé, elle est reçue à l'Usine, moyennant une tuyauterie Provenant de l'installation d'éthylène adjacente à celle-ci, à 16,9 kg/cm² Et à la température ambiante. Pour l'élimination des impuretés trouvées dans l'éthylène qui résultent de son Craquage ou de son stockage et transport, il passe par les étapes présentées dans le schéma ci-dessous :

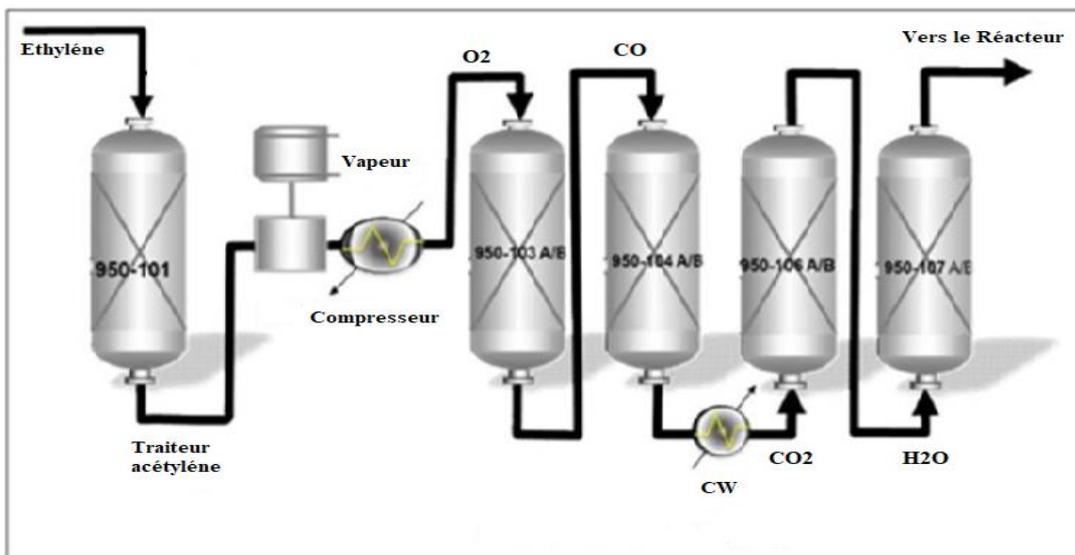


Figure I.13 : Traitement de l'éthylène.

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

-Traitement d'isobutane frais : L'isobutane frais avant d'être incorporé à la production passe par des étapes de traitement. Il passe par la colonne de dégazage 950-121 pour éliminer le gaz absorbé dans le courant puis il sera séché dans le traiteur d'élimination de l'eau 950-124 A/B, qui fonctionne par l'adsorption sur un tamis moléculaire ZEOCHEM 13X, type 1003, ces sécheurs exigent une régénération tous les 30 jours.

-Traitement d'isobutane recyclé : C'est l'essentiel de l'isobutane utilisé dans l'unité car il est récupéré dans presque sa totalité. Il est pompé du réservoir de stockage 950-176 vers les sécheurs d'isobutane de recyclage 950-125 A/B, ces sécheurs exigent une régénération tous les 30 jours.

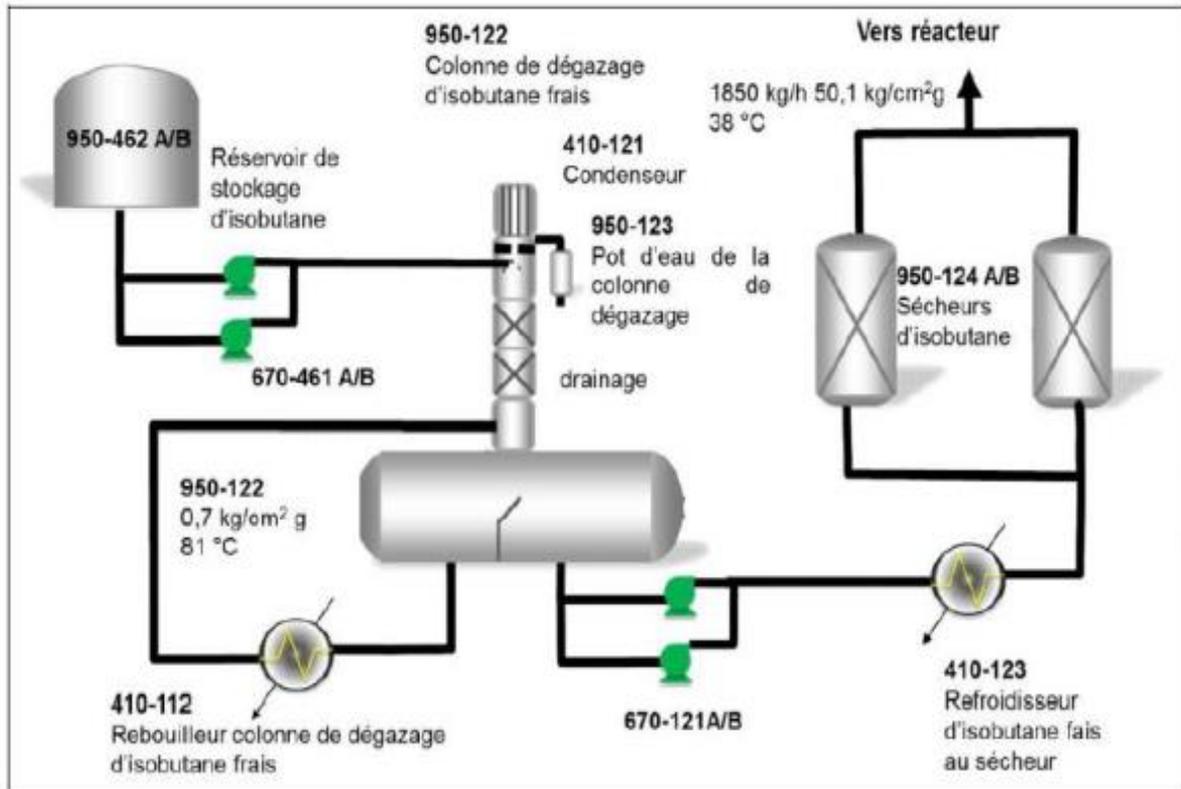


Figure I.14: Traitement de l'isobutane.

1.2.6.1.3 L'hexène : C'est le composé ajouté en petite quantité au réacteur pour produire des copolymères, il Altère la structure moléculaire du polymère et change donc les propriétés physiques de ce Dernier. Avant qu'il entre dans le réacteur, il passe par des étapes de traitements

Commençant par la colonne de dégazage 950-111 pour éliminer le gaz absorbé dans le courant, puis il sera séché dans le traiteur d'élimination de l'eau 950-114, qui fonctionne Par l'adsorption sur un tamis moléculaire ZEOCHEM 13X, type 1003 [6].

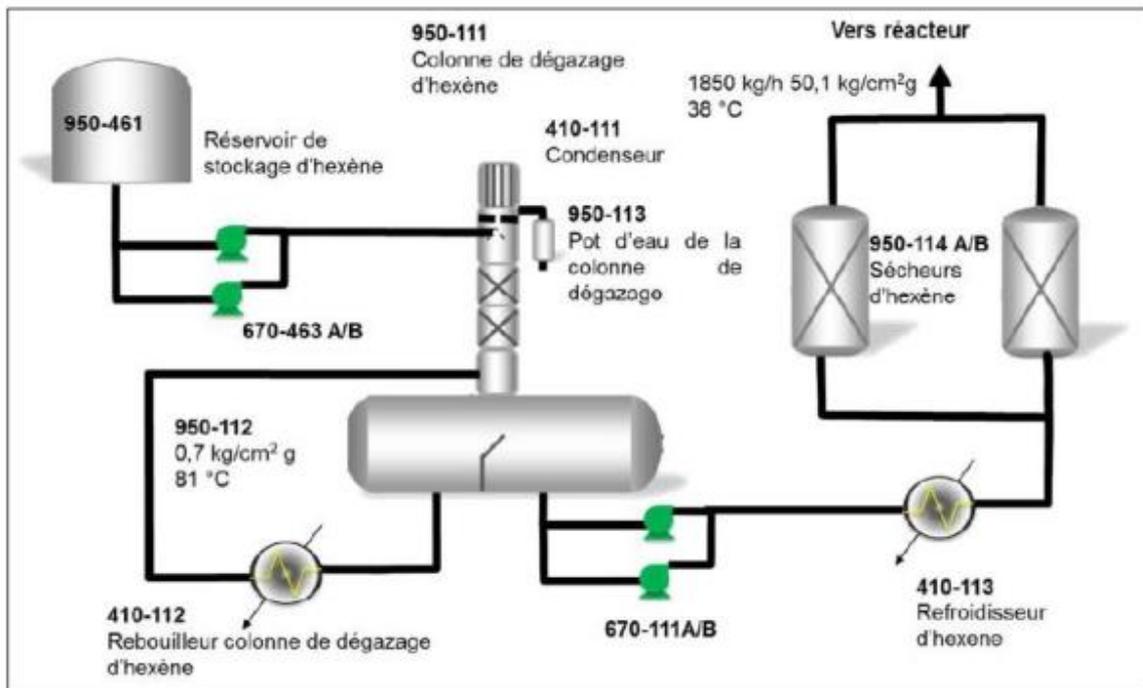


Figure I.15 : Traitement de l'hexène.

I.2.6.2 L'activation des catalyseurs de polymérisation

Le catalyseur de la réaction de polymérisation peut être de deux types selon le produit à fabriquer. Le type PF (PHILLIPS) exige un processus préalable d'oxydation sur lit fluidifié moyennant de l'air chaud sec, à des températures qui atteignent 982°C. Le type XPF (ZIEGLER) s'alimente au réacteur selon la forme commerciale (sans traitement dans l'unité). Dans les deux cas, il est dosé selon une proportion appropriée, Comme « slurry » (coulis) avec de l'isobutane. En général, la productivité du catalyseur est en fonction du temps de résidence du polymère, de la concentration d'éthylène et de polymère dans le réacteur, de la présence de poisons dans les différents courants d'alimentation, du type de catalyseur, de la température Et la procédure d'activation du catalyseur de chrome, de la température du réacteur et du type de polymère en train d'être produit (homopolymère ou copolymère) [7].

I.2.6.2.1 Le catalyseur PF et son activation

Le catalyseur de chrome (PF), avant d'être incorporé au réacteur, doit être activé moyennant réchauffement, par lots, dans un lit fluidifié avec de l'air provenant de l'usine. Le principal objectif de l'activation du catalyseur PF, est d'éliminer l'eau et les volatiles par le contact avec de l'air sec et chaud dans un lit fluide. En plus de

l'élimination de l'eau du catalyseur, le changement de l'état d'oxydation du chrome, de Cr^{+3} à Cr^{+6} .

Dans le réacteur, en contact avec l'éthylène, la valence du chrome passe de Cr^{+6} à Cr^{+2} . C'est le Cr^{+2} qui polymérise l'éthylène en polyéthylène.

Le catalyseur PF est ajouté au réacteur sous forme d'une solution de catalyseur en isobutane frais (boue de catalyseur). Le catalyseur de chrome (PF) déjà activé, est additionné comme une poudre sèche, depuis les trémies de décharge du catalyseur, jusqu'aux dépôts du catalyseur où il est mélangé avec de l'isobutane frais qui est alimenté par le fond du dépôt.

L'alimentation du catalyseur au réacteur s'effectue moyennant les alimentateurs de catalyseur PF, avec un volume de dosage de 35 cm^3 [7].

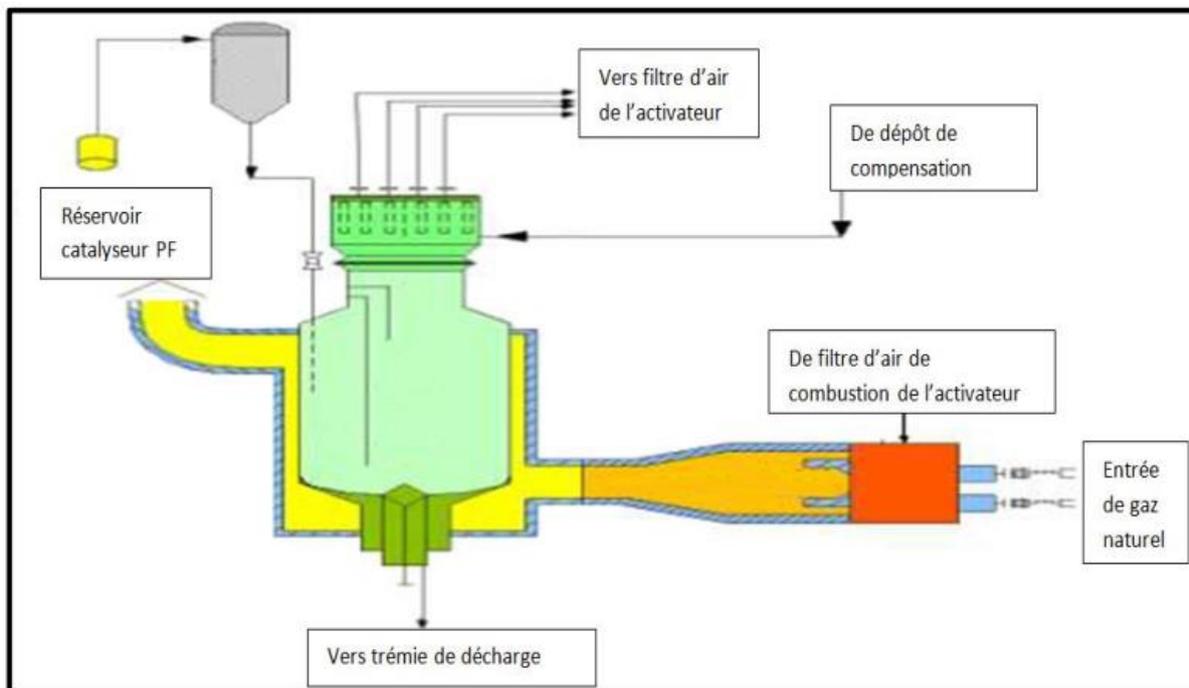


Figure I.16 : Activateur du catalyseur.

1.2.6.2.2 Le catalyseur XPF

Le catalyseur XPF exige la présence dans le réacteur d'un Co-catalyseur de TEA, dans une solution de n-hexane à 8 % en poids de TEA. De même, pour obtenir une bonne productivité du catalyseur PF, il faut additionner au réacteur un Co-catalyseur de TEA, dans une solution de n-hexane à 1,5 % en poids de TEA.

Le catalyseur XPF arrive à l'usine dans des dépôts cylindriques, dans une solution d'hexène. La solution est mélangée, dans un mélangeur à rouleaux, pendant 24 heures environ. Il est envoyé depuis les cylindres aux dépôts de mélange de coulis XPF, où on lui ajoute de l'isobutane frais [7].

I.2.7 Le Réacteur 950-155

Le réacteur 950-155 est une tuyauterie de diamètre interne de 560 mm en forme de boucle, composé de quatre tronçons verticaux, unis par des tronçons horizontaux. Les tronçons verticaux disposent de chemises calorifugées pour réfrigération. Celles-ci, de 760 mm de diamètre extérieur, ont des conditions de design respectivement pour la pression et la température de 15 kg/cm²g et 142°C.

Le réacteur, d'une capacité de 78,3 m³ et d'une longueur de 304 m, construit en acier au carbone, possède des conditions de design de 56,3 kg/cm²g et 142°C pour la pression et la température.

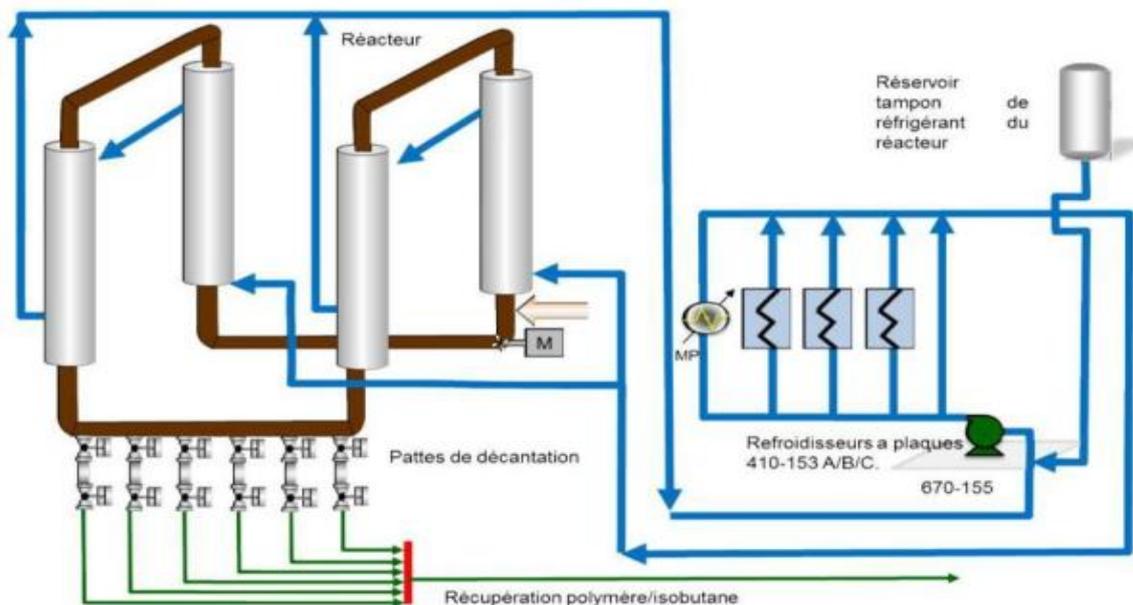


Figure I.17 : Schéma montre le réacteur du Procédé.

Pendant le fonctionnement les conditions opératoires sont 42,2 kg/cm² et de 85 à 110°C. La pression dans le réacteur se contrôle au moyen de l'indicateur du contrôleur de pression PIC- 16147. La température dans le réacteur se contrôle au moyen de l'indicateur du contrôleur de température TIC-17169.

Le réacteur dispose de six pattes de décantation, 950-160 A'EF, de tuyauteries de 10" sch. 80, qui partent d'un des tronçons horizontaux du réacteur 950-155. La fonction

de la patte de décantation est de concentrer le polymère solide contenu dans le mélange de polyéthylène-isobutane moyennant décantation, avant que le produit soit déchargé à la Chambre de flash, 950-161.

La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine au moyen du système de réfrigération du réacteur ; celui-ci est conçu tant pour réchauffement que pour refroidissement. Le réfrigérant circule dans les chemises des quatre pattes verticales du réacteur [5].



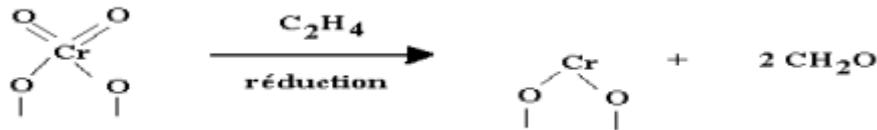
Figure I.18: Réacteur de la polymérisation.

I.2.7.1 Réaction de polymérisation

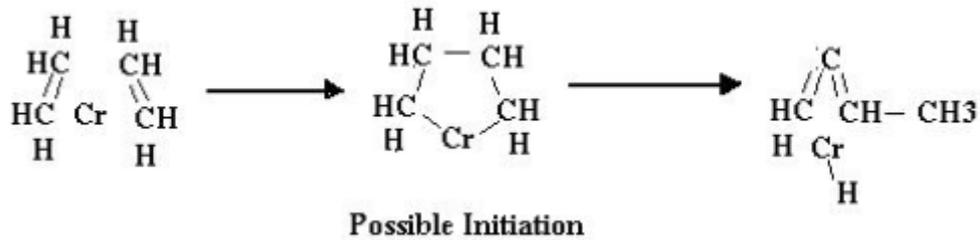
La polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur PF, est radicalaire, cependant elle suit les trois règles suivantes :

- 1- Initiation.
- 2- propagation.
- 3- terminaison.

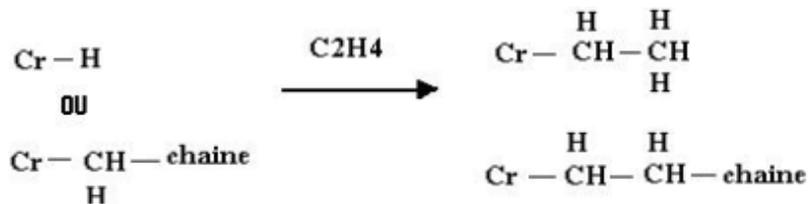
-Reste à indiquer que le catalyseur passe d'abord par son état de réduction selon la réaction :



1- Initiation : dans cette étape, il y a formation de fragment libre.



2-Propagation



3-Terminaison



1.2.7.2 Alimentation au réacteur

L'isobutane de recyclage, l'hexène-1 et l'éthylène arrivent au réacteur 950-155 par la ligne principale d'alimentation au réacteur. L'hexène et l'isobutane de recyclage sont mélangés dans le Mélangeur statique d'isobutane/hexène, 340-121.

L'alimentation au réacteur des différents courants s'ajuste en fonction de certaines variables. Le liquide contenu dans le réacteur circule approximativement à 8,6 m/s, au moyen de la Pompe du réacteur 670-151. Le réacteur est une tuyauterie en forme de boucle, constituée de quatre tronçons verticaux avec des chemises calorifugées, unis par des tronçons horizontaux.

1.2.7.2.1 Éthylène

Le débit d'éthylène au réacteur est contrôlé par l'indicateur du contrôleur d'éthylène FIC-14072 avec indication sur DCS et alarme de faible débit. L'éthylène alimenté est comptabilisé sur DCS par le FQI-14072.

Le contrôleur reçoit le point de consigne de l'indicateur du contrôleur AIC-13015A en fonction de la concentration d'éthylène dans le gaz de flash et donc dans le mélange du réacteur [5].

1.2.7.2.2 Héxène

Le débit d'hexène au réacteur est contrôlé par l'indicateur du contrôleur de flux FIC-14071 avec indication sur DCS et alarme de faible débit. L'hexène alimenté est comptabilisé sur DCS par le FQI-14071.

L'hexène au réacteur provient de l'éthylène alimenté à celui-ci. Le rapport d'hexène/éthylène est une variable importante pour maintenir la densité du polymère dans des limites spécifiées. Cette valeur, provenant du mesureur de flux d'éthylène, est modifiée par la concentration d'hexène dans le gaz de flash, le signal provenant de AIC-13015B ou par la quantité d'hexène incorporé au réacteur au moyen de l'isobutane de recyclage alimenté à celui-ci AI-13020 B [5].

1.2.7.2.3 Isobutane

a) Isobutane de Recyclage

Le débit d'isobutane de recyclage est contrôlé par l'indicateur du contrôleur de flux FIC-14070, avec indication sur DCS et alarme de faible débit. L'isobutane de recyclage alimenté est comptabilisé sur DCS par le FQI-14070.

Ce contrôleur reçoit le point de consigne de l'indicateur du contrôleur de pourcentage en poids de solides dans le réacteur NIC-13584.

b) Isobutane frais

L'isobutane frais (IBF) est utilisé dans les systèmes d'addition de catalyseurs PF, dans le système d'addition de Co-catalyseurs, dans le dépôt de chargement de scavenger et dans pompe du réacteur. Il est utilisé comme matériau de nettoyage afin d'éviter d'éventuels bouchons de polymère pouvant boucher les orifices et les lignes de petit diamètre [6].

1.2.7.2.3 Système d'additifs et scavenger au réacteur

a) L'addition d'antistatique au réacteur

L'antistatique pour la réaction, utilisé pour diminuer la friction du mélange avec les parois du réacteur, s'ajoute dans le pot d'addition d'antistatique 950-151.

Le remplissage du dépôt avec de l'antistatique se réalise par une connexion de tête prévue dans ce but. Une fois le dépôt chargé, on additionne aussi par la tête l'hexène frais, pour dilution de l'antistatique, jusqu'à une concentration de 95 % en poids d'hexène. L'hexène alimenté se mesure par le rota mètre FI-14035.

La sortie d'hexène/antistatique depuis le pot d'addition d'antistatique 950-151 s'effectue par le fond du dépôt, vers le dépôt de mélange d'antistatique 950-152, par pressurisation avec de l'azote à basse pression.

On a aussi prévu de l'azote à basse pression pour éliminer l'oxygène ou l'air présent dans la solution d'antistatique stockée dans le pot 950-151. L'azote bouillonne à travers le mélange et s'évente vers la torche.

L'alimentation d'azote au pot d'addition d'antistatique se mesure par le rota-mètre FI - 14034.

Le mélange adéquat de la solution d'hexène/antistatique s'obtient au moyen de l'éducateur d'antistatique au réacteur 160-151 situé au fond du dépôt de mélange d'antistatique 950-152.

Le mélange homogénéisé s'écoule par pressurisation par de l'azote à haute pression au dépôt d'alimentation d'antistatique au réacteur 950-153 à partir duquel il sera alimenté au réacteur à travers le filtre d'antistatique au réacteur 350-151 A/B.

Le contrôle du débit de la solution d'antistatique au réacteur est réalisé par le contrôleur FIC- 14037, avec indication sur DCS et alarme de haut et bas débit. Celui-ci, en fonction du point de consigne, règle l'ouverture et la fermeture de la vanne FV-14037 [5].

b) l'addition de Scavenger au Réacteur

Le Scavenger (diéthylzinc) reçu dans des bidons métalliques, s'alimente au réacteur depuis le dépôt de chargement de scavenger 950-154. Il est utilisé pour diminuer certains poisons lors de la mise en marche du réacteur.

L'opération de remplissage du dépôt de chargement de scavenger 950-154, se réalise manuellement depuis le site, par pressurisation du produit contenu dans le bidon,

avec de l'azote de basse pression. L'alimentation d'azote et la sortie du produit sont réalisées par des tuyaux flexibles qui se connectent au bidon et disposés à cet effet. Ceux-ci devront être purgés avec de l'azote, pour déplacer l'air présent, dû au caractère pyrophorique du produit utilisé comme scavenger.

Le scavenger qui sort du bidon est transporté au dépôt de charge de scavenger en utilisant de l'isobutane comme moyen de transport. Le débit de celui-ci est mesuré par le rota mètre FI-14038 [5].

I.2.7.3 Variable de fonctionnement

I.2.7.3.1 Primaire

- *Indice de Fluidité (MI)*

Les valeurs de l'indice de fluidité d'un polymère sont mesurées à partir de sa capacité de traitement. Plus l'indice de fluidité est élevé, plus facile en résulte l'extrusion, le moulage ou la fabrication du polymère. L'indice de fluidité du polyéthylène est surtout contrôlé par la température du réacteur. Au fur et à mesure que la température du réacteur augmente, l'indice de fluidité augmente, bien qu'il y ait d'autres variables pouvant être manipulées pour varier l'indice de fluidité.

- *Densité du polymère*

La densité du polymère est surtout contrôlée par la quantité d'hexène-1 alimenté au réacteur. Le rapport en poids hexène-1/éthylène dans l'alimentation doit rester constant pour maintenir une densité uniforme dans le polymère. Au fur et à mesure que le rapport hexène-1/éthylène augmente, la densité du polymère diminue et vice versa.

- *Productivité*

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

I.2.7.3.2 Secondaires

D'autres variables qui ont de l'influence sur les propriétés du produit fini sont la densité apparente, le gonflement et la solubilité du polymère et la présence de fines. Pour la plupart, les valeurs de ces variables sont intrinsèques au procédé. Jusqu'à présent, on ne sait pas comment les contrôler [2].

I.2.7.4 Solides dans le réacteur

La densité du mélange de polymère contenu dans le réacteur, se mesure par radiation avec des rayons gamma. En utilisant la densité, la température et la concentration d'éthylène du mélange contenu dans réacteur, afin de déterminer le pourcentage en poids de solides présents dans le réacteur. Le poids de solides peut se trouver manuellement au moyen de l'abaque [8].

I.2.7.5 Système de réfrigération du réacteur

Le système de réfrigération du réacteur est un circuit fermé d'eau traitée avec des additifs chimiques.

Cette eau traitée arrive à travers une tuyauterie de 30pouce à la zone du réacteur. Le flux de réfrigérant se divise en deux courants d'à peu près le même débit, mesurés et indiqués sur DCS par le FI-14097 et le FI-14098.

Chacun des courants passe en série à travers des chemises des deux pattes du réacteur. Les deux courants s'écoulent en parallèle et se recombinent à la sortie de leurs secondes pattes correspondantes. Chaque courant entre par le fond de sa première patte et sort par la partie supérieure de celle-ci. Il entre par la tête de sa seconde patte et sort par le fond de celle-ci, revenant à la sortie du réservoir tampon de réfrigérant du réacteur 950-159.

Le contrôle de la température du réacteur est réalisé par le contrôleur TIC-17169, avec enregistreur et indication sur DCS. Celui-ci envoie le point de consigne au contrôleur de température du réfrigérant, TIC-17184. S'il y a une très haute température dans le réacteur TSHH- 17169, on passe le contrôle de l'alimentation d'éthylène au réacteur [8].

Pour mesurer la température du réacteur, on a disposé plusieurs thermocouples, avec indication sur DCS, identifiés par les items TI-17167, TI-17168 et TI-17170.

Le débit normal d'eau de réfrigération au réacteur est de 2786 m³/h. La température minimale du réfrigérant du réacteur devrait être d'environ 70°C pendant l'opération normale, sauf dans le cas où le réacteur serait sale [9].

I.2.7.6 Pompe du Réacteur

La pompe du réacteur 670-151 est horizontale à flux axial, fonctionne en continu à 1900 tours par minute et est actionnée par moteur électrique.

La pompe dont le corps est en acier au carbone et les internes sont en aluminium, a des conditions de design de 60,8 kg/cm²g et 150°C respectivement pour la pression et la température. Elle circule un débit de 7308 m³/h, avec une pression de refoulement de 44,65 kg/+969cm²g.

La pompe du réacteur dispose d'un système de joint à la garniture intérieure et extérieure, au moyen d'huile minérale blanche et d'un système de lubrification de paliers. Elle dispose de même d'un système de "flushing" ou lavage par de l'isobutane de recyclage et d'un système de réfrigération selon le plan API-E.

Le système d'étanchéité intérieur inclut le piston d'huile d'étanchéité 630-151 et le refroidisseur d'huile d'étanchéité de la pompe du réacteur 410-151. Pour le système d'étanchéité extérieur, selon API 52, on dispose du dépôt d'huile d'étanchéité de la pompe du réacteur 950-156, avec serpentin pour refroidissement.

Le système de lubrification de la pompe est composé de la pompe d'huile aux paliers de la pompe du réacteur 670-153, du Dépôt d'huile des paliers de la pompe du réacteur

950-157, du refroidisseur d'huile d'étanchéité de la pompe du réacteur 410-151 et du filtre d'huile des paliers de la pompe du réacteur 350-153 A/B.

Le système de lavage alimente de l'isobutane frais ou de recyclage à la pompe. Le débit d'alimentation est contrôlé par le FIC-14103 ou FIC-14104 avec indications sur DCS et alarme de faible débit, suivant si on réalise le lavage avec de l'isobutane frais ou de l'isobutane de recyclage. L'isobutane alimente aussi le piston d'huile d'étanchéité 630-151 comme fluide moteur de celui-ci [8].

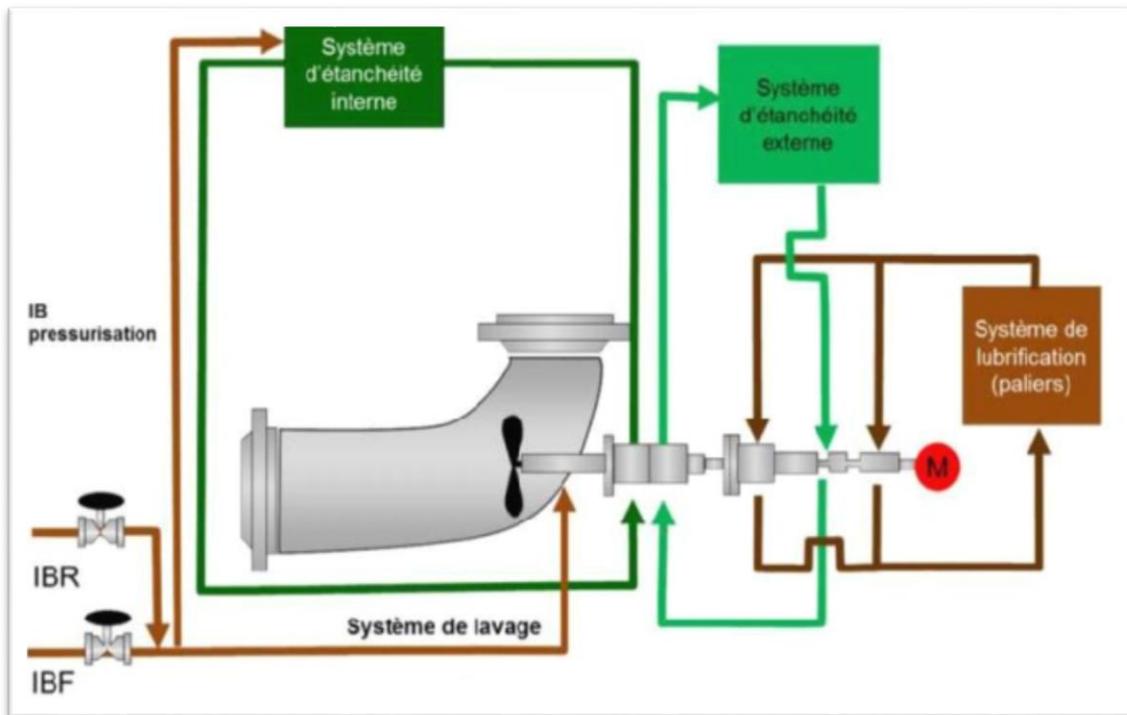


Figure I.19 : Schéma de pompe du réacteur 670-151.

I.2.7.7 Le système d'inhibition

Le système d'inhibition de la réaction fournit à tout moment un moyen pour tuer la réaction de polymérisation dans le réacteur. Le système d'inhibition peut être activé manuellement (localement ou depuis le panneau) ou automatiquement. Le système d'inhibition de la réaction est composé de deux dépôts, 950-150 A/B, qui contiennent l'agent inhibiteur, le méthanol.

Une fois le système d'inhibition activé, celui-ci injecte l'agent inhibiteur dans le réacteur, moyennant pressurisation avec de l'azote à haute pression. L'un des dépôts alimente l'inhibiteur à la partie supérieure du réacteur et le second dépôt le fournit à la partie inférieure de celui-ci.

Les lignes d'addition d'agent inhibiteur parviennent à une bonne distribution de ce dernier en l'injectant à quatre points différents du réacteur. Le flux, à chacun de ces points, est contrôlé par les orifices de restriction FO-14225, FO-14224 pour la partie supérieure et FO-14227, FO-14226 pour la partie inférieure [9].

I.2.7.8 L'encrassement du réacteur

Comme cités précédemment les paramètres primaires qu'il faut contrôler pour obtenir les grades spécifiques du produit sont : La densité, l'indice de fluidité (MI), et la teneur en cendre. Ces contrôles se réalisent par la manipulation d'autres

variables telles que la température, le débit d'hexène, et la concentration d'éthylène dans le réacteur.

La manipulation et le suivi de ces variables nous permettraient aussi d'éviter tous risques qui pourraient se produire et provoquer l'encrassement du réacteur [3].

I.2.8 La Zone De Purification Et De Récupération

I.2.8.1 Vaporisation et séchage de polymère

Le polymère déchargé du réacteur est conduit par les lignes de flash réchauffées avec de l'eau, vers la Chambre de flash 950-161 où il se sépare de l'isobutane. Il est récupéré par la tête de celle-ci dans le gaz de flash et le polymère est mené par le fond vers la Colonne de purge 950-162. Le mélange réduit sa pression de 42,2 kg/cm²g, pression normale d'opération dans le réacteur, à 0,37 kg/cm²g, pression normale d'opération dans la Chambre de flash. Moyennant des lignes de flash, le mélange est réchauffé par de l'eau chaude et on favorise la vaporisation de l'isobutane, l'éthylène, l'hexène et l'hexane présents.

Dans la chambre de flash est apportée la chaleur nécessaire à garantir la vaporisation complète des hydrocarbures qui accompagnent le polymère. Cet apport se réalise au moyen de la propre chaleur sensible du polymère ou par circulation d'eau chaude dans les panneaux prévus dans à cet effet. Les vapeurs d'hydrocarbure sortent par la tête de la Chambre de flash et se dirigent au système de purification et de récupération de solvant du gaz de recyclage. Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la Chambre de flash à la Colonne de purge. L'hydrocarbure présent dans les pores de polymère, est éliminé dans la colonne de purge. A la base de celle-ci, on injecte de l'azote pour séparer les traces d'hydrocarbure. Le polymère déjà sec se décharge par le fond de celle-ci vers les silos de poudre au moyen du transport pneumatique. La vapeur, du gaz de purge, qui sort par la tête de la Colonne, est envoyée au système de récupération de gaz de purge, à travers le Filtre à manches de la colonne, pour séparer l'isobutane et l'azote présents dans le courant [7].

I.2.8.2 Purification et récupération du gaz de recyclage

Le gaz de flash provenant de la tête de la Chambre de flash 950-161 va être soumis à un système de récupération de solides, purification et récupération du solvant.

Le gaz de flash après avoir traversé le Cyclone de fines de la Chambre de flash, est envoyé au Filtre à manches de la Chambre de flash 350-162, et au Filtre de garde de gaz de recyclage 350-171 A/B, pour récupérer les solides qu'entraîne le courant.

Une fois les solides récupérés, le gaz est envoyé à un système de purification du gaz à travers le Compresseur de gaz de recyclage 160-171 A/B. Après la compression, le courant entre dans la Colonne d'isobutane de recyclage 950-173 pour séparer l'isobutane de composants tels que l'éthylène, l'hexène, l'hexane et autres produits lourds qu'il comporte.

L'extraction latérale de la colonne est de l'isobutane de recyclage récupéré qui est envoyé au Réservoir de stockage d'isobutane de recyclage 950-176. Le courant de tête est de l'isobutane riche en éthylène qui est envoyé à l'Accumulateur de la colonne de recyclage 950-174 à travers le Condenseur de la colonne de recyclage 410-173. Les non condensables sont alimentés à la colonne d'évent d'éthylène 950-175 pour la séparation de l'isobutane. Le courant du fond est envoyé à la Colonne deshexaniseuses. On va y récupérer 100 % de l'isobutane et 95 % de l'hexène/hexane envoyé. La vapeur de tête de cette colonne est envoyée à l'Accumulateur de la deshexaniseuse 950-182 à travers le Condenseur de la deshexaniseuse 410-182. Le liquide du fond, le courant d'hexène et d'hexane sont envoyés à la torche [7].

1.2.8.3 Récupération du gaz de purge

Le gaz provenant du Filtre à manches de la colonne de purge 350-164 ou directement depuis la Colonne de purge 950-162, dans le cas où il aurait été dévié par la ligne de by-pass du filtre à manches, s'alimente au Système de récupération de gaz de purge, à travers le Booster de gaz de purge 050-191.

Dans le système de récupération de gaz de purge, l'isobutane est récupéré du courant d'azote et l'azote est recyclé vers la Colonne de purge 950-162, pour la réchauffer. Le gaz de purge provenant du filtre à manches de la colonne de purge 350-164 à travers le Filtre de gaz de purge 350-191 A/B, arrive au Séparateur d'aspiration du 1er étage du compresseur de gaz de purge 950-192 à travers le Refroidisseur du compresseur, Le courant provenant du Dépôt d'aspiration du 1er étage du compresseur de gaz de purge est comprimé de 0,73 kg/cm²g jusqu'à 36,53 kg/cm²g, au moyen du Compresseur de gaz de purge 160-192. Le courant de gaz est refroidi avant chaque étage de compression. la décharge finale du compresseur se refroidit

dans le Refroidisseur final du compresseur de gaz de purge 410-195. Chaque étage possède son propre dépôt d'aspiration La décharge du compresseur passe au système de séparation d'isobutane/azote du gaz de purge par refroidissement, dans lequel on récupère de l'azote et on l'envoi de nouveau à la colonne de purge [5].

I.2.8.4 Transport pneumatique et de finition

Une fois la poudre de polymère déchargée de la Colonne de Purge 950-162 ou de la Chambre de flash alternative 950-164, celle-ci entre dans le Système de Transport Pneumatique et de Finition, dans l'Aire Sèche de l'Usine.

Le polymère déchargé peut être stocké en tant que poudre dans les Silos de poudre 950-211 pour, l'alimentation postérieure à l'extruder ou peut être alimenté directement à l'extruder 250-231. Ces transports se réalisent par transport pneumatique avec de l'azote.

Normalement, la poudre est extrudée sous forme de pellets ou granulés dans l'extruder. La poudre de polymère y est mélangée et fondue ; la masse fondue est coupée en pellets d'environ 3,2 mm de diamètre et 2,1 mm de longueur. Le granulé de sortie de l'extruder, après séchage, se décharge dans les Silos mélangeurs 950-261, ou dans le Silo de produit hors spécification 950-262, moyennant transport pneumatique avec de l'air.

Le granulé est envoyé des silos mélangeurs ou du silo de produit hors spécifications vers les Silos de stockage de granulés 950-271, vers les Silos de charge de granulés en vrac dans des camions 950-281, ou vers les silos d'alimentation aux lignes d'ensachage 950-292 A/B, moyennant transport pneumatique avec de l'air [9].



Figure I.20 : Système de finition et d'ensachage de PEHD.

I.2.9 GRADES DU PEHD PRODUITS AU NIVEAU DE CP2K

Etant donné que le PEHD trouve un bon nombre d'applications, comme la fabrication des pipes, des films plastiques pour différents usages, bouteilles, etc. des grades différents doivent être produits. Ainsi, le complexe CP2K propose toute une gamme de PEHD comportant neuf grades différents. Ces derniers sont caractérisés par leur indice de fluidité et leur densité, qui sont rapportés dans le tableau II.2.

Tableau I.2: Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations [4].

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

CONCLUSION

L'importance des matériaux polymères fait qu'il est difficile d'imaginer notre environnement se débarrasser de ce matériau. La production et la consommation de matériaux polymères sont devenues une référence de développement. La quantité de plastique synthétique produite a atteint 265 millions de tonnes en 2010. La production mondiale a continué d'augmenter, et cette augmentation est devenue plus visible et se poursuit encore aujourd'hui.

Le polyéthylène représente à lui seul un quart de cette production en raison de son faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. De plus, ce polymère permet généralement une mise en forme aisée telle que l'extrusion ou l'injection. Il possède également d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et possède une grande inertie chimique et biologique.

Le polyéthylène haute densité, HDPE, est devenu un composant populaire et nécessaire de la vie quotidienne. Il occupe une grande partie de la production mondiale de polymères car c'est un matériau de base pour l'industrie de transformation des polymères et des plastiques. Il a su remplacer un grand nombre de matériaux aux usages différents au cours du siècle dernier et continue de le faire aujourd'hui.

La demande de polyéthylène est en croissance partout dans le monde et l'Algérie ne fait pas exception à cette tendance. Ainsi, pour satisfaire le marché national, l'Algérie a acquis l'unité POLYMED existante de COMPLEX POLYMERS 2SKIKDA (CP2K) afin de réduire ses importations de polyéthylène et essayer d'aller dans le sens de l'exportation.

Etude Expérimentale

Effets et Caractéristique du PEHD

INTRODUCTION

Le contrôle de la densité, de l'indice de fluidité et de la teneur en cendres est effectué expérimentalement sur différentes qualités de PEHD à l'aide de méthodes de mesure.

L'objectif du procédé Philips (PF) est de produire un PEHD souhaité à un certain indice de fluidité, Ces caractéristiques souhaitées sont obtenues en manipulant d'autres variables. Un grand nombre de ces variables du procédé (PF) sont interdépendantes. Une compréhension complète de ces variables et de leurs relations est nécessaire pour un contrôle précis du réacteur et essentiellement pour une qualité de produit constante et un fonctionnement sans problème.

II.1 CERTIFICAT D'ANALYSE

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

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

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

II.2 INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LES PROPRIETES DU PEHD

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

Notant que la qualité des granulés étant directement liée à la qualité de la poudre, les études de ce travail ont été faites sur la poudre.

II.2.1 L'indice de fluidité (Melt index)

C'est un paramètre très important pour le contrôle de la qualité du PEHD. L'analyse est réalisée selon la norme ASTM-D1238, (Méthode d'essai standard pour les taux de fluidité des thermoplastiques par compteur à lait extrudé).

Le but de l'indice de fluidité de la résine à l'état fondu, est donné des informations sur la viscosité et la masse molaire moyenne ainsi que sur le débit par rapport à la vitesse d'écoulement et d'extrusion en gramme pour 10 minutes.

Le principe de ce test est de définir la quantité du polymère fondu à la température d'essai 190°C, poussée à travers la filière capillaire de 2,09 mm de diamètre par une charge spécifique de 2,16 kg.

II.2.1.1 Appareillage

L'essai est réalisé par un plastomètre, cet appareillage comporte les accessoires suivants :

- Cylindre et un piston en acier.
- Elément chauffant et un thermorégulateur.
- Thermomètre.
- Filière en acier trempé.
- Charge.
- Des accessoires pour le nettoyage et la mesure.

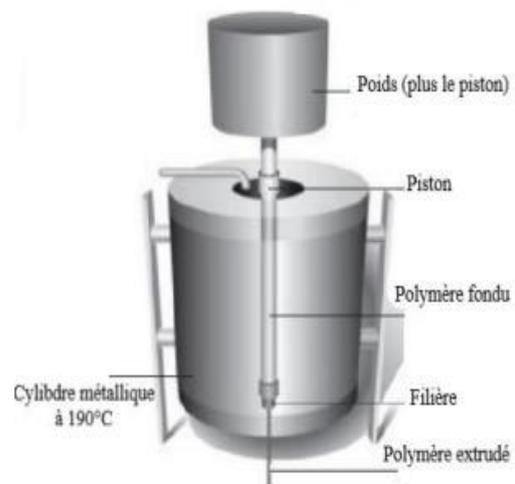


Figure II.1 : Plastomètre.

II.2.1.2 Mode opératoire

Connecter le matériel en tenant compte des conditions d'essai ($T = 190 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $m = 2,16 \text{ kg}$) donnant des débits compris entre 0,15 et 50 g/10 min, nettoyer et vérifier la propreté du plastomère d'extrusion : alésage du cylindre, moule et piston afin qu'ils soient exempts de tout résidu d'essais antérieurs, versez 4 g de la poudre prétraitée aux antioxydants dans le cylindre et insérez le piston avec une légère pression (soit 30 g de poudre pour 0,06 g d'antioxydants), versez l'échantillon à analyser dans le cylindre et chauffer sans poids pendant 3 minutes puis en pesant pendant 3 minutes en libérant des bulles d'air, en mettant le produit en flux pendant 10 minutes et en coupant la pièce extrudée en une seule fois, en coupant la résine usée et en la pesant pour déterminer la MI de notre échantillon qui est la quantité extrudée en grammes en dix minutes,

Le test a été réalisé selon la norme ASTM-D 1238. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau et la courbe.

Tableau II.1 : la variation de MI en fonction du temps

Temps(min)	1	2	3	4	5	6	7	8
MI (g/min)	0,35	0,37	0,38	0,28	0,31	0,33	0,31	0,23
La norme	0,25-0,43							

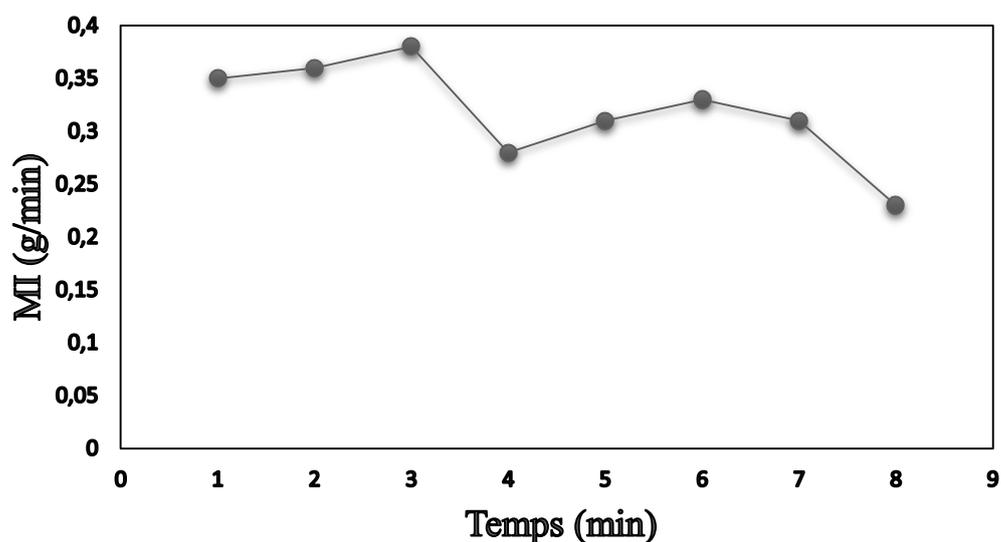


Figure II.2 : Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps.

Le figure II.2. Représente la variation de l'indice de fluidité en fonction du temps on remarque qu'il y a un chevauchement entre les valeurs MI est le temps et ce résultat est difficile à expliquer que les valeurs de l'indice de fluidité sont dans les normes et que les paramètres.

II.2.1.3 Les paramètres influençant l'indice de fluidité

Nous signalons ici que des études antérieures ont montré que l'indice de fluidité est étroitement lié aux paramètres suivants :

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

II.2.1.3.1 La concentration d'éthylène

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

Tableau II.2 : Variation de MI en fonction de la concentration de l'éthylène

Ethylène %mol	2,4	2,6	3,0	3,5	3,7	4,0	4,4	4,9	5,2	5,7	6,5	6,8	7	7,5	7,9	8,1
MI moyen	0,78	0,76	0,73	0,7	0,67	0,65	0,63	0,61	0,60	0,58	0,55	0,48	0,51	0,49	0,46	0,44

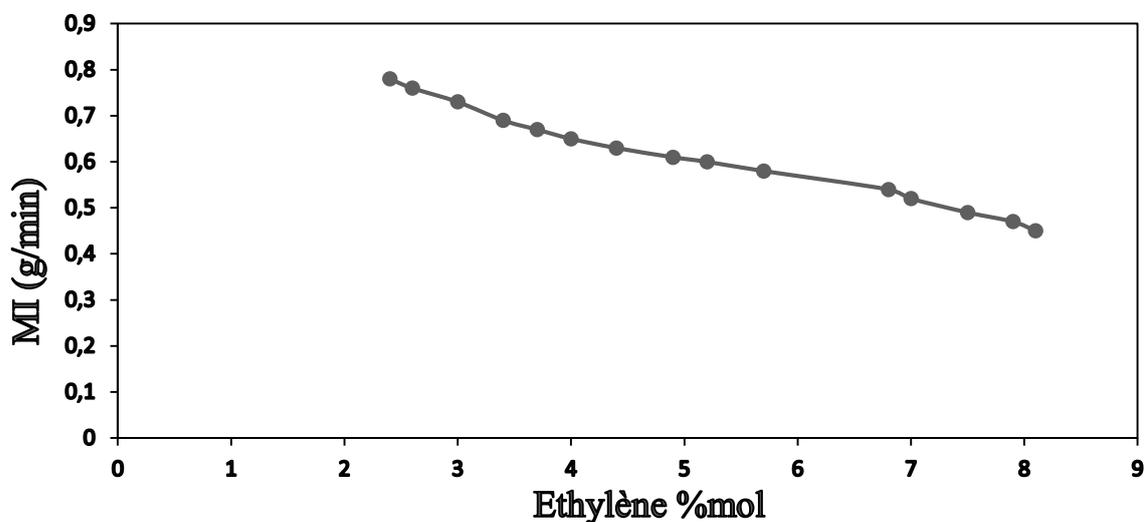


Figure II.3 : Variation du MI en fonction de la concentration de l'éthylène.

Cette figure représente la variation de l'indice de fluidité en fonction de la concentration d'éthylène. La concentration d'éthylène est la variable qui donne la réponse la plus rapide pour le changement de l'indice de fluidité de la poudre dans le réacteur. A partir de la figure II.3, on remarque que la concentration d'éthylène à un effet inverse sur l'indice de fluidité.

Pour l'obtention d'un PEHD dans les normes de l'indice de fluidité (0,55-0,70), il faut travailler avec des concentrations d'éthylène entre 3,5 %mol - 6,5 %mol. Dans le cas où la concentration d'éthylène dans l'isobutane est inférieure à 3,5%mol, on observe dans une condition d'épuisement de l'éthylène présent dans le réacteur et d'augmentation de l'indice de fluidité.

A température maximum, il y'a une perte de l'aspect granulaire du polymère et il se forme de grandes quantités de polymères déformés. Cela est dû au fait que le solvant devient meilleur pour le polymère au fur et à mesure que la concentration d'éthylène diminue. Pour résoudre ce problème, il faut augmenter le débit d'alimentation d'éthylène.

Si la concentration d'éthylène est supérieure à 6,5 mol%, on obtient un polyéthylène filamenteux, et on aura un risque de bouchage de la grille du nettoyage de la chambre de flash à cause de la saturation du réacteur. Des mesures correctrices pour cette situation sont recommandées :

- a) Passer le contrôle en mode manuel et réduire le débit d'alimentation d'éthylène. En même temps, augmenter rapidement de 20% le débit d'isobutane pour parvenir à la condition plein liquide dans le réacteur.
- b) Mettre les vannes PTO qui se trouvent en service sous cycle manuel au moins toutes les Trois minutes pour éviter des bouchons.
- c) Augmenter l'alimentation du catalyseur pendant 15 ou 20 minutes.
- d) Une fois les conditions du réacteur plein liquide rétablies, réduire l'isobutane de recyclage au débit normal et remettre le réacteur en opération normale.

II.2.1.3.2 La productivité du catalyseur

La productivité du catalyseur est définie comme étant le rapport entre le débit de production et le débit du catalyseur. Des recherches ont été faites et ont trouvé que

l'indice de fluidité de la poudre dépend énormément de la productivité du catalyseur.

Les valeurs de la productivité avec l'indice de fluidité correspondant à des conditions opératoires très proches sont regroupés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Variation du MI en fonction de la productivité de catalyseur

Productivité	2	2,1	2,3	2,4	2,5	2,7	2,9	3	3,1	3,2	3,3
MI (g/min)	0,75	0,72	0,71	0,69	0,67	0,65	0,63	0,61	0,59	0,57	0,55

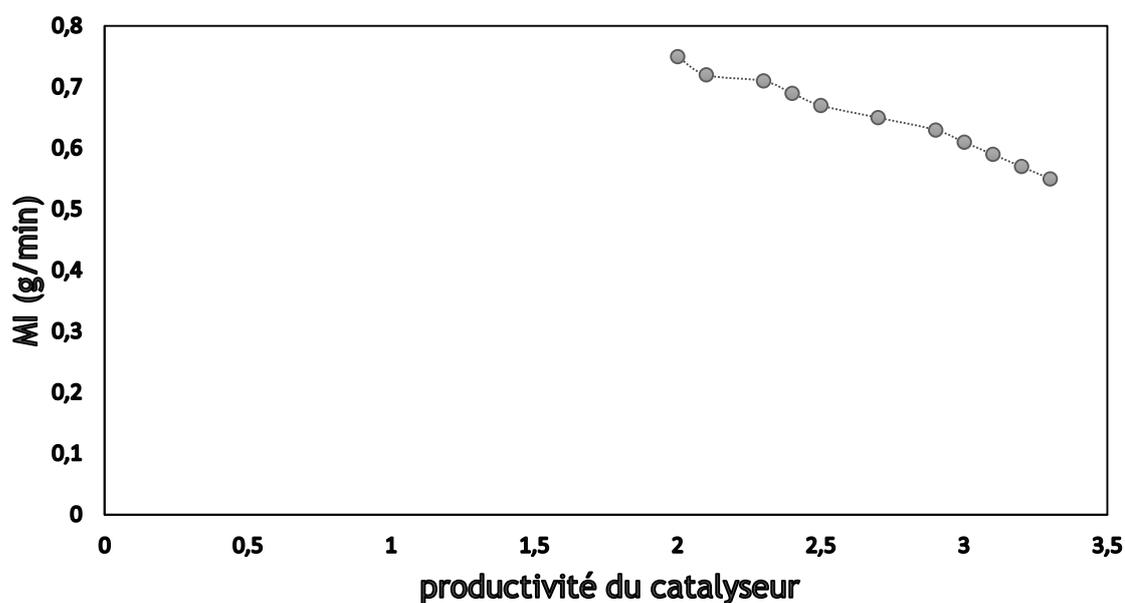


Figure II.4 : Variation du MI en fonction de la productivité de catalyseur.

Cette figure représente la variation de l'indice de fusion en fonction du rendement du catalyseur, on constate que le rendement du catalyseur augmente lorsque l'indice de fusion diminue. Il est recommandé de travailler avec un rendement de l'ordre de 2,3 - 3,3 (kg PEHD/kg catalyseur) Le rendement du catalyseur est fonction :

- du temps de séjour dans le réacteur.
- de la concentration en éthylène dans le four réaction.
- Concentrations de solides dans le réacteur.
- Concentrations de toxines dans différentes charges.
- Type de catalyseur.
- Température d'activation du catalyseur.
- Température dans la cuve du réacteur.
- Type du polymère produit.

II.2.1.3.3 La température du réacteur

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

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.4 : Variation de MI en fonction de la température du réacteur

Température (C°)	101,71	101,91	102,31	102,61	103,01	103,51	103,81	104,01	104,21
MI (g/min)	0,56	0,58	0,62	0,65	0,68	0,71	0,76	0,83	0,87

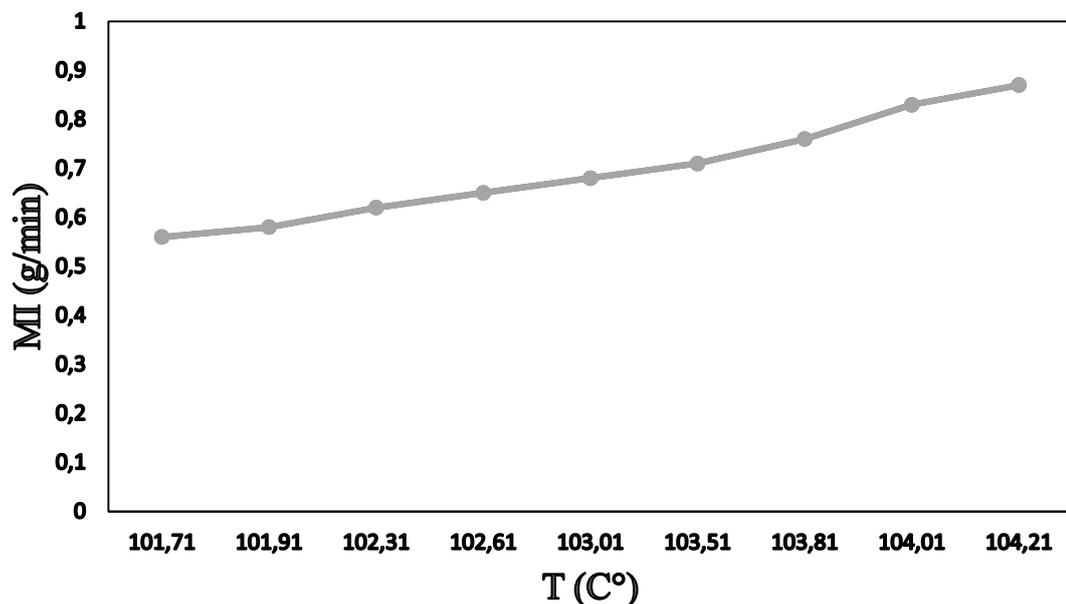


Figure II.5 : Variation du MI en fonction de la température.

Cette figure représente la variation l'indice de fluidité qui augmente quand la température du réacteur augmente. En effet, le changement de la température à un effet direct sur l'indice de fluidité. La température dans le réacteur peut dépasser la température maximale d'opération de 103,5°C. Dans ce cas le polymère gonfle de telle façon qu'il ne reste pas de volume libre dans

Le réacteur.

Les particules ne trouvent pas d'espace libre pour se déplacer, ce qui rend difficile l'élimination de La chaleur. Cela provoque l'encrassement et l'obstruction du réacteur et des mesures urgent sont à envisage :

- a) Vérifier la pompe de réfrigération et le contrôleur du débit.

- b) Modérer la réaction en augmentant le débit d'antistatique pour amortir la réaction.
- c) Inhiber la réaction que de boucher le réacteur. La réaction de polymérisation après l'inhibition ne peut reprendre qu'après 24 heures, mais si le réacteur est bouché l'unité s'arrête pendant 02 mois et l'impact sur le manque à produire est considérable. Mesures urgentes sont à envisager.

II.2.1.3.4 Le taux des solides

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

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.5: Variation de MI en fonction du taux de solides

Taux de solide (poids)	32,06	32,98	33,82	33,88	34,09	34,8	35,33	35,45	35,56	36,08
MI (g/min)	0,74	0,69	0,65	0,63	0,6	0,59	0,57	0,55	0,53	0,51

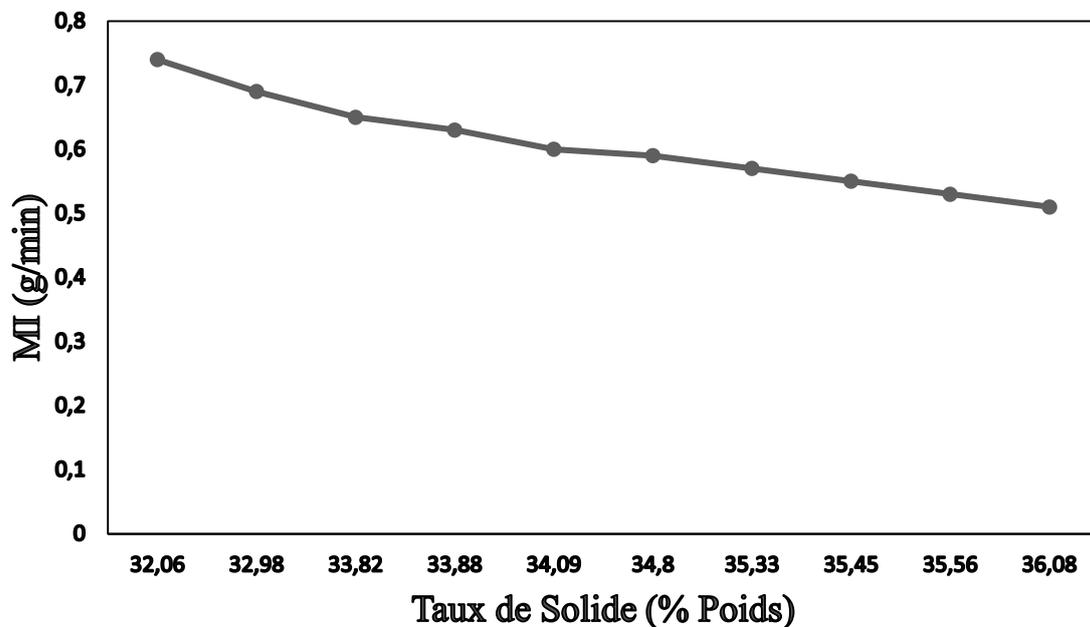


Figure II.6 : Variation du MI en fonction du taux de solides.

Cette figure, nous avons constaté que lorsque l'indice de fluidité diminuait, le taux de solides augmentait. L'augmentation du taux de matières solides à un certain effet sur les propriétés des polymères. Elle peut améliorer la résistance mécanique des polymères, leur transparence, leur aptitude au traitement et leur état de fusion. En résumé, l'augmentation de l'extrait sec et la diminution de l'indice de fluidité sont deux paramètres importants dans l'industrie des polymères, dont l'impact sur les propriétés finales des polymères doit être pris en compte lors de la formulation de nouveaux produits et de leur optimisation.

Tableau II.6 : Récapitulatif des paramètres influençant l'indice de fluidité.

Paramètres influençant l'indice de fluidité	Degré variable	Degré sur MI
Température du réacteur	Augmentation de 0.5 °C	Augmentation de 7.5 à 13%
Concentration d'éthylène	Augmentation 0.5 %mol	Diminution de 15-20%
Taux des solides	Augmentation 29-30 %wt	Augmentation 3-10%
Productivité du catalyseur	Augmentation	Diminution

II.2.2 La densité du PEHD

La densité est déterminée par repérage et comparaison du niveau de l'échantillon stabilisé par rapport aux niveaux des standards à densité connue, se trouvant en permanence dans la colonne du liquide à gradients de densité. Le but de ce paramètre est de déterminer la densité du HDPE à 23 °C au moyen d'une colonne à gradient de densité.

Cette méthode est réalisée selon la norme ASTM D-1505. Elle est déterminée en identifiant et en comparant du niveau de l'échantillon stabilisé par rapport aux niveaux des standards de densité connue. La colonne est constituée des mélanges de deux liquides miscibles, créant un gradient de densité de haut en bas. L'introduction des billes avec une précision de densité certifiée de 10^{-4} g/cm³ permet l'étalonnage des colonnes.

II.2.2.1 Mode opératoire

L'ensemble plaque/échantillon est placé dans une presse hydraulique qui fond et comprime la poudre à 177 °C et 100 bar, puis cisaille les échantillons depuis le centre

de gravité d'un cercle pré-rempli, les échantillons rincés à l'isopropanol étant introduits dans la colonne de gradient, puis laissée en équilibre (≈ 15 min), la localisation de leurs hauteurs permet de déterminer des valeurs moyennes d'intensité aux hauteurs des sphères dessus et dessous.

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

$$\text{Densité (g/cm}^3\text{)} = (Y/Z) * (B-A) + A$$

Où :

Y = distance entre le spécimen et le standard à basse densité (cm) ;

Z = distance entre les deux billes standards (cm) ;

A = densité de la bille en dessous du spécimen (haute densité) (g/cm³) ;

B = densité de la bille au-dessus du spécimen (basse densité) (g/cm³).

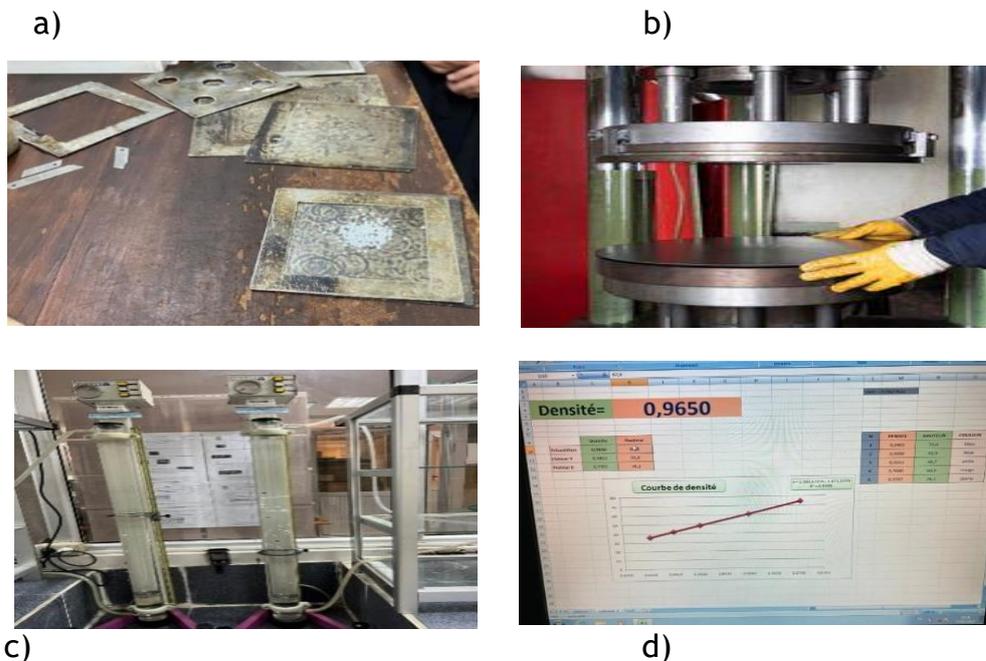


Figure II.7 : Séries des photos du dispositif utilisé dans l'analyse de densité (a et b : Préparation des échantillons/ c : Détermination de la hauteur/ d : Détermination de la densité.

Notant que pour la préparation de l'ensemble plaque/échantillon, il faut :

- Nettoyer les plaques et le moule ;
- Préparer l'échantillon en pesant pour la plaque de 1mm (22g) et pour la plaque de 2mm (40g) ;
- Et mettre du film transparent entre les plaques et l'échantillon.

La densité est mesurée selon la norme ASTM-D 1505 et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.7 et illustrés par la courbe II.8.

Tableau II.7 : Variation de la densité en fonction du temps

Temps (min)	1	2	3	4	5	6	7	8
Densité (g/cm ³)	0,9565	0,9562	0,9573	0,9560	0,9564	0,9571	0,9569	0,9555
Norme	0,9530-0,9580							

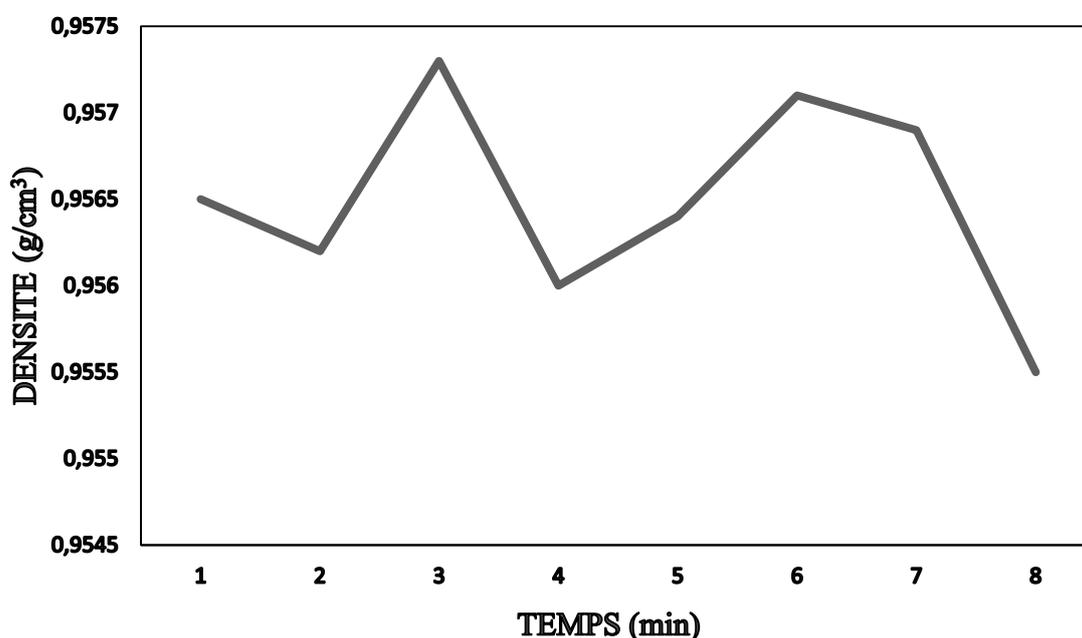


Figure II.8 : Variation de la densité en fonction du temps.

Les résultats obtenus à partir de la densité sont bien dans les normes. La densité varie entre 0,9555 comme valeur minimale jusqu'à 0,9573 sans dépasser les spécifications avec une moyenne de 0,9564 g/cm³ et un écart type de 0,0006.

II.2.2.2 Les paramètres influençant la densité du PEHD

II.2.2.2.1 Rapport hexène/éthylène

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

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

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.8 : Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène

Hexène/ Ethylène	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3
Densité (g/cm ³)	0,9591	0,9585	0,9580	0,9577	0,9569	0,9565	0,9566
Hexène/ Ethylène	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0
Densité (g/cm ³)	0,9559	0,9553	0,9550	0,9548	0,9546	0,9536	0,9524
Norme	0,9530-0,9580						

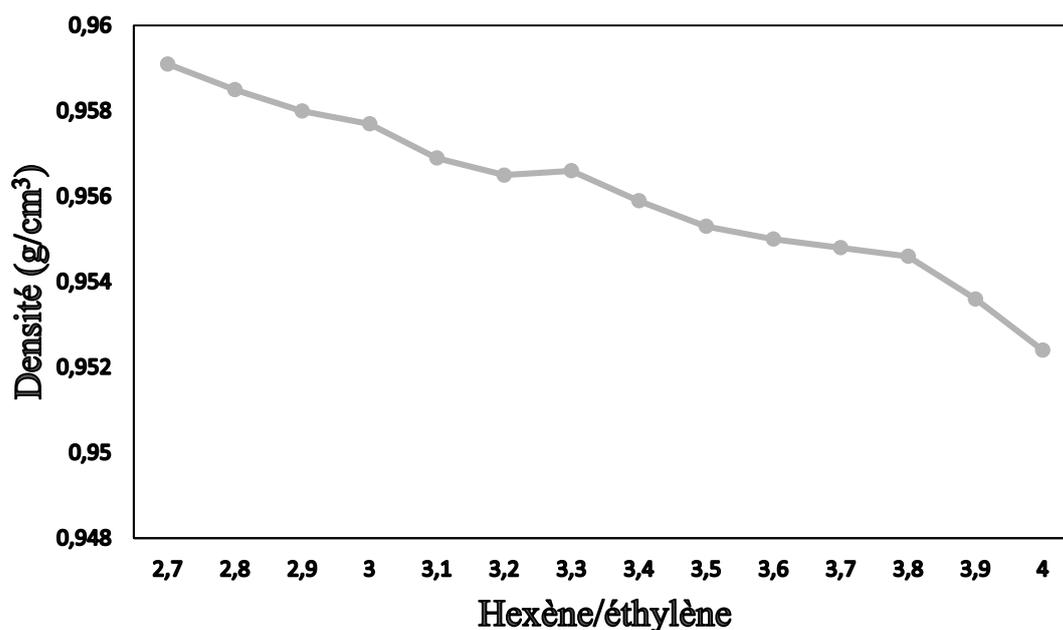


Figure II.9 : Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène.

D'après la figure, nous notons que lorsque le rapport hexène/éthylène augmente, la densité du polymère diminue et vice versa (l'hexène réduit la ramification dans la chaîne moléculaire du polymère).

Pour obtenir le polymère de la norme, il faut travailler avec un rapport hexène/éthylène de (2,9-3,9) Kg hexène/ éthylène.

Le rapport massique hexène/éthylène dans le réacteur doit être maintenu constant pour maintenir une densité uniforme dans le polymère.

II.2.3 La teneur en cendre

La teneur en cendre est déterminée par incinération d'une petite quantité d'échantillon par la méthode de pesée dans le but de déterminer de quantité de matière inorganique contenue dans le polymère. L'objectif est la détermination la quantité de substances inorganiques dans les polymères. Son principe est de peser incinère un petit échantillon dans un four à moufle.

Pour la réalisation de cette essai on suit le mode opératoire suivant :

on sucre le creuset en porcelaine dans une étuve ventilée à 800 degrés Celsius pendant deux heures, puis on le sort du four et on le laisse refroidir sur la table, puis on le met dans un dessiccateur à température ambiante pendant une heure avec le du creuset vide Vider le creuset, noter le poids (P_2), placer le creuset dans un couvercle et calciner l'échantillon avec une flamme de brûleur, puis placer le creuset avec le reste de l'échantillon dans un four à moufle à rôtir pendant 2 heures, retirer à la sortie du four et laisser refroidir sur le comptoir avant de le placer dans un dessiccateur à température ambiante pendant 1 heure, on pèse le creuset avec de la cendre puis on note P. Le pourcentage de cendre se calcule par la formule :

$$\text{cendres \%pds} = \frac{P_3 - P_1}{P_2} \times 100$$

Avec :

P_1 : Poids du creuset vide en g.

P_2 : Poids du creuset avec l'échantillon avant calcination en g.

P_3 : Poids du creuset avec l'échantillon après calcination en g.



Four à moufle

Dessiccateur

Figure II.10 : Séries des photos du dispositif utilisé dans l'analyse de la teneur en cendre.

II.2.3.2 Les paramètres influençant la teneur en cendre

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

Tableau II.9: La variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur.

Productivité	2,0	2,08	2,12	2,22	2,27	2,5	2,7	2,85	3,03
Teneur en cendre (%)	0,051	0,048	0,046	0,045	0,043	0,040	0,038	0,035	0,033

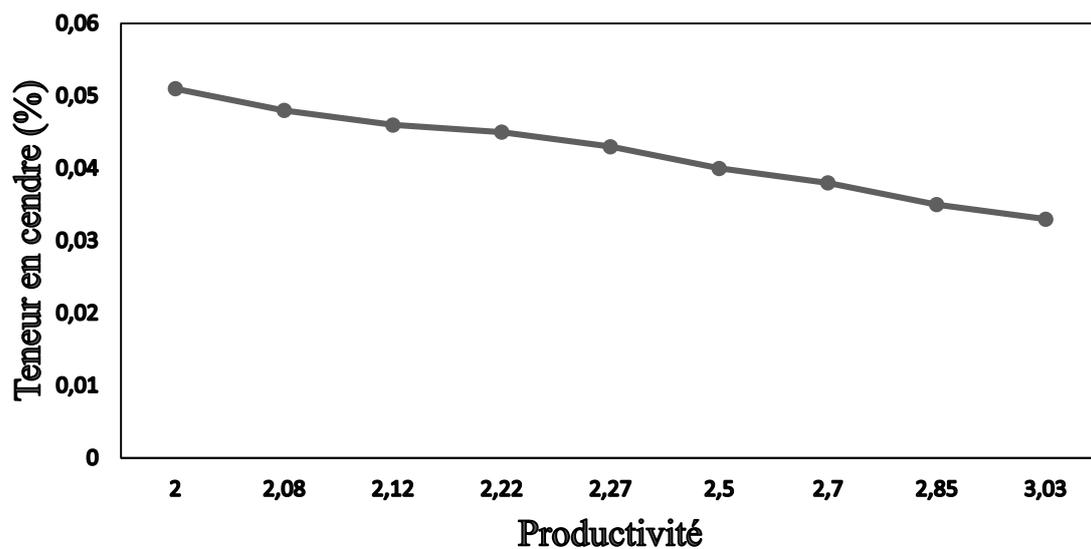


Figure II.11 : La variation de la teneur en cendre en fonction de la productivité du catalyseur.

D'après le figure, on peut voir que lorsque la productivité augmente, la teneur en cendres du polymère diminue et vice versa. Avec une moyenne de 0,0388%.

CONCLUSION

Le PEHD produit au niveau du complexe CP2K est soumis à une étude de l'effet des paramètres opératoires sur ses propriétés, en utilisant le procédé PHILIPS (PF). Le PEHD est considéré comme compatible s'il a un certain indice de fluidité, densité. Ces propriétés sont contrôlées expérimentalement sur différentes qualités de PEHD grâce à des méthodes de mesure.

Ces propriétés sont obtenues en manipulant d'autres variables interdépendantes telles que la concentration d'éthylène, la température, la productivité du catalyseur et la concentration d'hexane. En contrôlant efficacement ces variables, nous obtenons un PEHD de haute qualité.

Une compréhension complète de ceux-ci et de leurs relations est nécessaire non seulement pour obtenir une qualité de produit uniforme, mais également pour exécuter le processus sans problème en évitant les blocages et l'encrassement du réacteur.

CONCLUSION GENERALE

Les plastiques sont principalement fabriqués par des procédés pétrochimiques. A partir du pétrole ou du gaz naturel, les usages sont très divers et rentrent dans les petites choses de l'individu. Et avec les progrès et le développement observés dans le domaine des plastiques afin de les utiliser dans la vie quotidienne, il doit y avoir une amélioration continue des processus de production. Le polyéthylène est l'un des plastiques les plus populaires et a une brillance de plus en plus étonnante. Il est largement utilisé. Cependant, ce plastique n'a pas encore atteint le niveau de maturité. Ces matériaux à usage général ne cessent de développer leurs utilisations et de nouveaux marchés, et les pays du monde s'efforcent d'atteindre une production élevée de polyéthylène, car il s'agit d'un composant commun et nécessaire. De vie, et l'Algérie fait partie de ces pays qui travaillent sur ce sujet. La manière de produire du polyéthylène haute densité au niveau du complexe CP2K à Skikda afin de réduire ses importations de polyéthylène et pourquoi pas l'exporter s'il y a un surplus. La formation pratique que nous avons faite dans l'unité POLYMED « CP2K » de Skikda a été utile car elle nous a permis de vérifier en pratique certaines des connaissances théoriques acquises au cours de la formation. On peut conclure que l'effet des paramètres de fonctionnement sur les propriétés du polyéthylène haute densité produit au niveau du composé CP2K, en utilisant le procédé Phillips. Le PEHD est considéré comme compatible s'il contient un certain indice de fluidité et de densité. Ces propriétés sont testées expérimentalement sur différents grades de PEHD. Les paramètres PEHD requis sont atteints en manipulant d'autres variables telles que (concentration d'éthylène, température du réacteur, rendement du catalyseur et concentration d'hexane). En contrôlant efficacement ces variables, non seulement une excellente qualité de HDPE est obtenue, mais également les problèmes de blocage du réacteur sont évités. Et son saleté. Bien que la période de formation n'ait pas été suffisante, elle nous a permis de constater deux choses : la première est l'importance de la partie théorique à partir de laquelle on doit comprendre l'explication scientifique du problème et l'autre est l'importance de la pratique que l'on doit gérer les problèmes de leur côté expérimental

Références Bibliographiques

- [1] :M.Bouterfa, thèse de MAGISTER « Étude de la détermination du paramètre».
- [2] : Annab.H ; Adjeroud.S, influence des additifs (silice) sur les propriétés du polyéthylène haute densité Cp2k, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum Elbouaghi (2019/2020).
- [3] : Nathalie Schultz, « Comparaison entre les polyéthylène haute et basse densité PEHD et PEBD»,mars 2000.
- [4] : Amel ; Karim, Amélioration du taux de récupération de l'isobutane dans l'accumulateur de l'isobutane, projet professionnel de fin de formation (diplôme d'ingénieur spécialisé), Sonatrach IAP Boumerdes (2013).
- [5] : Zarouri.O, traitement de la charge et analyse des problèmes associés à l'hydrogène, projet professionnel de fin formation (diplôme d'ingénieur spécialisé) Sonatrach/IAP (2017).
- [6] : Gharsaalah.A, Amélioration de l'indice de fluidité de PEHD produit au niveau du CP2K à l'aide de réseau de neurones artificiel, Mémoire de Master 2, École Nationale Polytechnique Skikda (2017).
- [7] :Boubessil.M, Amélioration de l'activation du catalyseur PF, Rapport professionnel de fin de formation,Sonatrach/IAP (2015).
- [8] : Manuel d'opération, CP2K(polymed) de Skikda,INTEDRA 23 juin 2000.
- [9] : Alidra.H ; Bourouis.D, influence des additifs (noir de carbone) sur la qualité du PEHD projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé en Instrumentation pétrolière,2015-2017.