

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université M'Hamed Bougara-Boumerdes

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Département Génie des Procédés Chimiques



Mémoire de Master

Présenté par

CHERIEF Sarah

Et

KHALFALLAH Halima Chatila

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés : Technologie de la pétrochimie

Influence des paramètres opératoires sur le degré de Polymérisation de l'éthylène- Polymed SKIKDA CP2K

Devant le jury :

M. KADDOUR	Omar	Professeur	UMBB	Président
M. DEKKOUCHE	Seghir	MAB	UMBB	Examineur
M. HAMADA	Boudjamaa	Professeur	UMBB	Encadrant

Dédicaces :

Je dédie ce mémoire à ma famille, source inépuisable de soutien et d'inspiration.

À mes parents dont l'amour inconditionnel et les sacrifices ont façonné la personne que je suis aujourd'hui. Vous avez toujours cru en moi, même dans les moments où je doutais de moi-même. Votre soutien m'a permis de surmonter les obstacles et de poursuivre mes rêves avec détermination

À ma grand-mère, pour sa sagesse et ses prières. Sa présence est une bénédiction dans ma vie.

À mon grand-père, source de sagesse dans ma vie. Merci pour tous les moments précieux partagés ensemble.

À mon frère et ma petite sœur, Je vous souhaite à tous deux une vie pleine de bonheur, de réussite et de belles aventures. Que vos rêves se réalisent et que vous trouviez toujours la force de surmonter les défis.

À mes tantes Amina, Zineb et Dalila pour leur gentillesse, leur générosité et leur encouragement. Vous avez toutes contribué, chacune à sa manière, à mon parcours. Votre présence dans ma vie est un cadeau inestimable

À ma chère copine et mon binôme CHATILA ainsi que sa famille.

À mes deux copines ANIA et MERIEM que j'aime beaucoup.

À tous ceux qui ont veillé sur mon instruction

À tous ceux que j'aime et qui m'aiment

Avec l'expression de ma reconnaissance et mon respect.

Sarah

Dédicaces :

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

A la Mémoire de ma chère Mama,

Ce travail est dédié à Ma chère Mama, décédée trop tôt, aucune dédicace ne pouvait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices qu'elle a consenti pour mon instruction et mon bien être.

J'espère qu'elle est fière de sa fille. Que Dieu tout-puissant ait pitié d'elle.

A la Mémoire de mon Père,

Ce travail est dédié à mon cher Papa pour son amour et affection, décédé trop tôt, qui rêvait de me voir telle que je suis aujourd'hui.

J'espère qu'il soit fier de sa fille. Que Dieu tout-puissant ait pitié de lui.

A ma chère Tata,

A vous, chère maman je dis merci pour tout le soutien et l'amour que vous me portez et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux.

Puisse Dieu, le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A ma sœur Sabra et mon frère Mohamed, qui je le sais, ma réussite est très importante à leurs yeux.

A ma chère Sarah, merci pour ton grand cœur, toutes tes qualités qui seraient trop longues à énumérer. Ma vie ne serait pas magique sans ton présence et ton sincère amitié.

A Sidali Pherief et Fernane Halima, merci énormément pour votre soutien plus que précieux, Dieu vous paye pour tous vos bienfaits.

A mes chères Farah et Inès, qui sont devenus plus qu'une famille pour moi. Votre compréhension, votre soutien et nos expériences partagés ont rendu ce chemin d'autant plus significatif et mémorable.

Pour finir, à tous ceux que j'aime et qui m'aiment, je dédie ce mémoire.

Khalifallah Halima Phatila

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de notre projet de fin d'études et à la finalisation de ce mémoire.

Nous exprimons notre sincère gratitude à nos enseignants qui nous ont formées, à leur tête notre encadreur : Mr HAMMADA Boudjema qui n'a à aucun moment hésité à nous orienter en nous apportant aide et conseils dont nous avons besoin dans notre travail. Nous le saluons pour sa patience, son écoute et la confiance qu'il a mise en nous.

Nous remercions chaleureusement les membres du jury qui ont accepté d'examiner ce mémoire.

Par ailleurs, nous rendons hommage au personnel du complexe CP2K – Skikda, notamment : Monsieur ZAROURI Oussama, Monsieur REZOUIEG Farés, Monsieur SASSANE Mohamed, Monsieur MOSBAH Fayçal et Monsieur ABDESLAM qui nous ont bien accueillies et aidées en mettant à notre disposition tous les moyens dont nous avons besoin le long de la période de notre stage pratique.

Nous tenons à remercier Monsieur NAIT AMAR Menad pour son aide et son soutien si précieux à la réalisation de notre mémoire.

Nos sincères remerciements vont à Madame M. TRIAKI : Ingénieur au CRD et Madame N. REBAI : Ingénieur à l'IAP pour leur assistance et leurs précieuses orientations.

Sans oublier Mme AICHAOUI Louisa, Mr DJEMAA Hakim, Mr CHERIEF Sidali et Mme FERNANE Amina.

Résumé

Ce mémoire dont le thème est : « Influence des paramètres opératoires sur le degré de polymérisation de l'éthylène » explore l'effet des paramètres opératoires sur le degré de polymérisation de l'éthylène à haute densité. L'étude est réalisée au sein du complexe CP2K/Skikda.

La recherche se concentre sur des paramètres clés tels que la température, la concentration de l'éthylène et le rapport hexène/éthylène ainsi que leurs effets sur le processus de polymérisation.

À travers une série d'expériences contrôlées, nous avons pu déterminer les conditions optimales permettant de maximiser le degré de polymérisation et améliorer la qualité du polymère.

L'étude met l'accent sur l'importance du contrôle des conditions opératoires pour atteindre les caractéristiques souhaitées du polymère.

Mots-clés : Polymérisation, Polymères, Polyéthylène à haute densité, Degré de polymérisation, Paramètres opératoires, Indice de fluidité, Densité, CP2K/Skikda.

Abstract

This thesis whose theme is: «Influence of operating parameters on the degree of polymerization of ethylene» explores the effect of operating parameters on the degree of polymerization of ethylene at high density. The study is carried out within the CP2K/Skikda complex.

The research focuses on key parameters such as temperature, ethylene concentration and hexene/ethylene ratio and their effects on the polymerization process.

Through a series of controlled experiments, we were able to determine the optimal conditions to maximize the degree of polymerization and improve the quality of the polymer.

The study emphasizes the importance of operating conditions control to achieve the desired polymer characteristics.

Keywords: Polymerization, Polymers, High density polyethylene, Degree of polymerization, Operating parameters, Fluidity index, Density, CP2K/Skikda.

ملخص

تستكشف هذه الأطروحة التي موضوعها: «تأثير المعايير العملية على درجة بلمرة الإيثيلين» أثر المعايير العملية في بلمرة الإيثيلين عند درجة كثافة عالية. الدراسة أجريت داخل مجمع CP2K/سكيدة

يركز البحث على تأثير المعايير الرئيسية كدرجة الحرارة وتركيز الإيثيلين ونسبة الهكسين/الإيثيلين في عملية البلمرة. من خلال سلسلة من التجارب المؤطرة، تمكنا من تحديد الظروف المثلى لبلوغ أقصى درجة للبلمرة وتحسين جودة البوليمر. تؤكد الدراسة على أهمية التحكم في شروط العملية للحصول على الخصائص الأمثل للبوليمر.

الكلمات الرئيسية: البلمرة، البوليمرات، البولي إيثيلين عالي الكثافة، درجة البلمرة، المعايير العملية، مؤشر السوائل، الكثافة، CP2K/سكيدة

Sommaire

Dédicaces	
Remerciements	
Résumé	
Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	ii
Liste des abréviations.....	iii
INTRODUCTION	12
CHAPITRE I : GENERALITES	3
A / DEFINITIONS	3
A.1. LES POLYMÈRES :	3
A.1.1 Définition du polymère :	3
A.2. LA POLYMÉRISATION :	13
B/ PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE	19
B.1.1. Historique :	19
B.1.2. Les différentes zones du complexe :	19
B.1.3. Grades du PEHD produits au niveau de CP2K :	20
CHAPITRE II	21
TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE.....	21
II.1. Description du procédé de fabrication du PEHD [8] :	22
II.1.1. Introduction :	22
II.2. Description du procédé PHILLIPS :	22
II.2.1. Les charges utilisées :	22
II.2.2. Les conditions opératoires :	23
II.2.3. Schéma technologique du procédé PHILLIPS :	23
II.2.4. Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation :	24
II.2.5. Traitement des matières premières :	24
II.2.6. Le réacteur et son alimentation 950-155 :	29
II.2.7. Chemin du gaz de recyclage :	33
II.2.8. Chemin de poudre (Transport pneumatique) :	33
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	21
III.1. Bilans matières du réacteur	34
III.1.1. Données de départ	34
III.2. Calcul du bilan matière de l'installation	35

III.2.1. Capacité horaire de l'installation pour le polyéthylène.....	35
III.2.2. Quantité du polyéthylène à bas poids moléculaire	35
III.2.3. bilan de l'éthylène	35
III.2.4 Bilan d'hexène	36
III.2.5. Bilan de catalyseur.....	37
III.2.6 Bilan des pertes :.....	38
III.3. Calcul du bilan thermique du réacteur :	41
III.3.1. Calcul de Q1 :.....	42
III.3.2. Calcul de Q2 :.....	44
III.3.3. Calcul QR	47
III.3.4. Calcul Q3 :.....	47
III.3.5. Calcul Q4 :	48
III.4. Influence des conditions opératoires sur le degré de polymérisation de l'éthylène :..	49
III.4.1. Les paramètres influençant sur l'indice de fluidité :	50
III.4.2. Paramètres influençant la densité du PEHD :.....	54
III.4.3. L'encrassement du réacteur (le fouling) :.....	56
III.4.4. Types d'encrassement :	56
III.4.5. Les signes d'encrassement :	57
III.4.6. Encrassement solutions.....	57
PARTIE SECURITE	62
DANS LE COMPLEXE CP2K	62
IV.1. Système anti incendie :	62
IV.1.1. Pomperiez :.....	62
IV.2. Système auxiliaire :	63
IV.3. Moyens de communication et alerte :	64
IV.4. Produits et recommandations :.....	65
Conclusion	75
Liste des références.....	77
Annexes	78

Liste des figures

Chapitre I

Figure I - 1 Représentation schématique d'un polymère	3
Figure I - 2 Arrangement monodimensionnel.	4
Figure I - 3 Schéma d'une macromolécule en réseau réticulé	4
Figure I - 4 Représentation schématique d'un polymère thermoplastique	6
Figure I - 5 Représentation schématique d'un polymère thermodurcissable	7
Figure I - 6 Polymérisation de l'éthylène	9
Figure I - 7 Différents type de polyéthylène (PE).	10
Figure I - 8 Structure du PEBD.	11
Figure I - 9 Structure du PEHD.	11
Figure I - 10 Représentation schématique de la polymérisation par étapes.	13
Figure I - 11 Représentation schématique de la polymérisation en suspension.	18
Figure I - 12 Position du complexe CP2K dans la zone industrielle	19

Chapitre II

Figure II - 1 Schéma du procédé Phillips pour la production de PEHD	24
Figure II - 2 le réacteur du procédé utilisé au niveau de CP2K	30
Figure II - 3 Schéma montrant les pattes de décantation	33

Chapitre III

Figure III - 1 Schéma représentant le bilan matière total du réacteur.	34
Figure III - 2 Schéma représente le bilan thermique total de réacteur	41
Figure III - 3 Appareillage utilisé pour mesurer l'indice de fluidité.	50
Figure III - 4 Variation du MI en fonction de la température du réacteur.	51
Figure III - 5 Variation de MI en fonction de la concentration de l'éthylène	52
Figure III - 6 Appareillage utilisé pour mesurer la densité.	54
Figure III - 7 Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène.	55

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I - 1 Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et leurs utilisations 20

Chapitre III

Tableau III - 1 Données de départ.....	34
Tableau III - 2 Bilan total des matières.....	40
Tableau III - 3 Bilan thermique total du réacteur.	48
Tableau III - 4 Variation de MI en fonction de la température du réacteur.....	51
Tableau III - 5 variation de MI en fonction de la concentration de l'éthylène.....	52
Tableau III - 6 Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène.....	55

Liste des abréviations :

PEHD : polyéthylène haute densité.

PEBD : polyéthylène basse densité.

DPn : degré de polymérisation.

GL1K : Complexe de liquéfaction 1 Skikda.

GL2K : Complexe de liquéfaction 2 Skikda.

CP1K : Complexe Pétrochimique 1 Skikda.

CP2K : Complexe Pétrochimique 2 Skikda.

RA1K : Raffinerie 1 Skikda.

RA2K : Raffinerie 2 Skikda.

TRC : Transport par canalisation.

ENIP : Entreprise nationale de pétrochimie.

POLYMED : Société méditerranéenne des polymères.

ESCR : Environmental Stress Crack Resistance.

MI : Melt index (indice de fluidité).

Le nom d'équipement :

950-101 : Réacteur d'élimination d'acétylène.

950-103 A/B : Réacteur d'élimination d'oxygène.

950-104 A/B : Réacteur d'élimination de monoxyde de carbone.

950-106 A/B : Réacteur d'élimination de dioxyde de carbone.

950-107 A/B : Réacteur sécheur de l'éthylène.

950-122 : Réservoir d'alimentation de l'isobutane frais.

410-121 : Condenseur colonne de dégazage de l'isobutane frais.

950-114 : Traiteur d'élimination de l'eau de l'hexène.

950-176 : Réservoir de stockage de l'isobutane de recyclage.

950-125 A/B : Sécheur d'isobutane de recyclage.

950-132 : Sécheur d'hydrogène.

350-131 A/B : Filtre d'hydrogène traité.

950-155 : Réacteur.

950-160 A/B/C/D/E/F : Pattes de décantation de réacteur.

950-161 : Chambre de flash.

950-151 : Pot d'addition d'antistatique.

950-154 : Réservoir de charge du scavenger.

Symboles et leurs significations :

Ch : Capacité horaire de l'installation pour le polyéthylène.

Nj : le nombre de jours de fonctionnement.

T : Taux de conversion.

GPOL : Quantité du polyéthylène.

GPOL.B : Quantité du polyéthylène à bas poids moléculaires.

GET.c : Quantité d'éthylène convertit.

GET.to : Quantité d'éthylène totale.

GET.nc : Quantité d'éthylène non convertit.

GHx : Quantité d'hexène totale.

CHx.nc : Quantité d'hexène non convertit.

Ccat : Quantité totale de catalyseur dans l'activation.

Gcat.act : Quantité de catalyseur activée.

Gcat.nc : Quantité de catalyseur non activée.

GPER : Quantité des pertes.

Cpet : la chaleur spécifique de l'éthylène.

P : Pression de la réaction.

T : Température.

H1 : L'enthalpie de l'isobutane.

p^{15} : La masse volumique de l'isobutane.

CpIB : la chaleur spécifique de l'isobutane.

H2 : L'enthalpie de l'isobutane recyclé.

ΔH : La chaleur dégagée par la réaction.

Geau : Débit de l'eau de refroidissement.

Cpeau : La chaleur spécifique de l'eau.

Les unités :

Kg/h : Débit.

Kg : Masse.

°C : Température en Celsius.

Kcal/h : Quantité de chaleur par heure .

Kcal/kg°C : Chaleur spécifique.

atm : Pression atmosphérique.

Kcal/kg : l'enthalpie.

Kg/m³ : Masse volumique.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La pétrochimie désigne l'ensemble des méthodes qui cherchent à transformer des fractions provenant du pétrole ou du gaz naturel afin de générer les composés chimiques essentiels (les grands intermédiaires) de l'industrie chimique, comme les oléfines et les aromatiques. Ces substances sont ensuite utilisées pour produire des produits chimiques qui sont utilisés dans divers secteurs tels que la plasturgie, la pharmacie, l'agriculture, la cosmétique, l'électronique, l'automobile, l'aéronautique, le textile et autres, où les polymères sont la principale composante.

Depuis leur découverte au 19^e siècle, les polymères ont révolutionné notre monde, façonnant les aspects fondamentaux de la société moderne. Leur polyvalence, leur légèreté et leur malléabilité en ont fait les matériaux de choix dans une vaste gamme d'applications, allant des emballages alimentaires aux composants électroniques sophistiqués.

Il est difficile de concevoir comment notre environnement pourrait se passer de ces matières polymères en raison de leur importance, leur production et leur consommation sont donc devenues des éléments essentiels du développement et une compétition s'est lancée depuis longtemps pour mettre à jour de nouvelles méthodes de leur fabrication.

Parmi ces polymères, le polyéthylène avec sa structure simple mais robuste, se distingue comme l'un des matériaux les plus répandus et les plus indispensables de notre ère.

La demande en polyéthylène continue de croître à l'échelle mondiale et l'Algérie ne fait pas exception à cette tendance. Par conséquent et afin de répondre aux besoins du marché national, l'Algérie s'est, entre autres, dotée de l'unité POLYMED de Skikda (CP2K) spécialisée dans la synthèse du polyéthylène, permettant ainsi de réduire les importations de ce dernier et d'en exporter l'excédent.

Dans ce mémoire, nous nous proposons de traiter une des phases principales de synthèse du polyéthylène qui est : **la réaction de polymérisation.**

Pour ce faire, nous avons scinder ce travail en trois chapitres, à savoir :

Un premier chapitre intitulé Généralités et comprenant deux grandes parties : la partie A : Polymères et Réaction de polymérisation ainsi que la partie B : Présentation de la zone d'étude.

Dans ce chapitre, nous présenterons les polymères avec leur structure moléculaire unique et certaines de leurs propriétés remarquables. Nous examinerons ensuite en détail le polyéthylène haute densité (PEHD), en décrivant sa structure chimique, ses propriétés physiques et ses principales applications industrielles ainsi que les différentes réactions de polymérisation avec leur cinétique et leur thermodynamique.

Par ailleurs, nous décrirons le complexe CP2K qui abrite l'unité POLYMED.

INTRODUCTION

Un deuxième chapitre : Technologie de polymérisation de l'Éthylène à haute densité, qui traite des différentes phases du procédé de polymérisation de l'Éthylène à haute densité.

Le troisième chapitre : Résultats et Discussions divisé en deux parties : Bilan Matières - Bilan énergétique et Influence des paramètres opératoires sur le degré de polymérisation de l'Éthylène à haute densité.

Dans ce dernier chapitre, nous calculerons les bilans matières et énergétiques et nous mettrons en relief l'influence de certaines variables telles que la température, sur le degré de polymérisation de l'Éthylène à haute densité.

Nous avons jugé utile et nécessaire même si ce n'est pas directement en relation avec notre thématique, de consacrer une partie au volet Sécurité que nous avons intitulée : Sécurité dans le complexe CP2K.

Nous terminerons enfin, avec une conclusion générale.

CHAPITRE I : GENERALITES

A / DEFINITIONS

A.1. LES POLYMÈRES :

A.1.1 Définition du polymère :

Un polymère est une macromolécule de masse molaire très élevée composée de nombreuses unités répétitives appelées monomères. Ces derniers sont liés entre eux par des liaisons covalentes pour former de longues chaînes [1]. La structure du polymère est représentée dans la **Figure I.1** suivante :

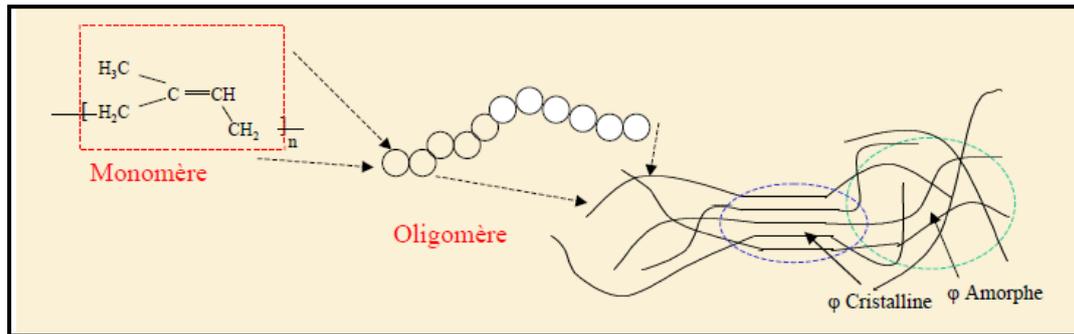


Figure I - 1 Représentation schématique d'un polymère

Les polymères peuvent être naturels tels que les protéines, les glucides et les acides nucléiques (ADN) ou synthétiques tels que les plastiques, les caoutchoucs et les fibres synthétiques.

Les différents polymères présentent un ensemble de propriétés physiques et chimiques, comprenant notamment la flexibilité, la résistance mécanique et chimique ainsi que l'isolation électrique. Ces caractéristiques permettent leur usage dans de nombreuses applications industrielles, médicales et domestiques.

A.1.2. Classification des polymères :

Les polymères ne peuvent pas être classés dans une seule catégorie en raison de leurs structures complexes, de leurs différents comportements et de leur large gamme d'application. Cependant, ils peuvent être classés sur la base des critères suivants :

A.1.2.1. Selon l'architecture des chaînes moléculaires :

- a) **Arrangement linéaire ou monodimensionnel (Figure I.2) :** Les polymères linéaires sont des polymères dont les molécules sont composées de chaînes d'atomes plus ou moins longues et droites appelées squelette, tel que le PVC (polychlorure de vinyle).

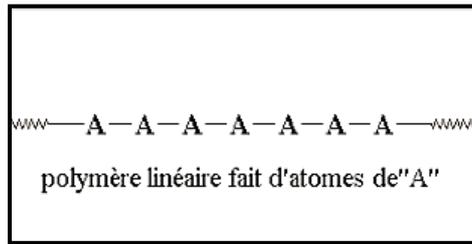


Figure I - 2 Arrangement monodimensionnel.

b) Arrangement non linéaire (Figure I.3) :

- ❖ **Polymère ramifié** : polymère présentant au moins un point de ramification (branchement), où des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur la chaîne lors de la polymérisation.
- ❖ **Polymère réticulé** : composé de monomères bi et trifonctionnels liés entre eux par des liaisons covalentes plus fortes que dans les polymères linéaires. La bakélite et la mélamine en sont des exemples.

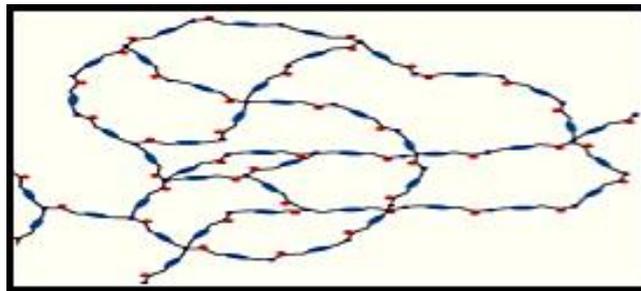


Figure I - 3 Schéma d'une macromolécule en réseau réticulé

- ❖ **Polymère en étoile** : polymère ramifié globulaire présentant un seul point de ramification (cœur) d'où émanent plusieurs chaînes linéaires.

A.1.2.2. Selon leur origine :

- **Polymères naturels** : obtenus à partir de sources végétales ou animales telles les protéines, l'amidon, la cellulose. Ces polymères jouent des rôles vitaux dans les organismes vivants et sont également utilisés dans de nombreux produits industriels et commerciaux. Il existe également des polymères biodégradables appelés biopolymères.
- **Polymères semi-synthétiques** : obtenus par modification chimique de polymères naturels afin de transformer certaines de leurs propriétés. C'est l'exemple du nitrate de cellulose et l'acétate de cellulose qui ont toujours été d'une certaine importance économique [2].

- **Polymères synthétiques** : créés par l'Homme et obtenus par polymérisation de monomères, généralement issus de l'industrie du pétrole. Exemples : polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET)...

A.1.2.3. Selon le nombre de motifs :

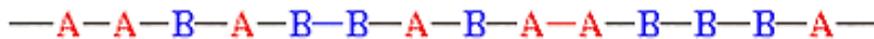
a) **Les homopolymères** : constitués d'un seul type de monomères. Par exemple : le polyéthylène est [1] un homopolymère composé d'unités monomères d'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) liées les unes aux autres par des liaisons covalentes [1]. Chaque unité du monomère d'éthylène est répétée dans la chaîne polymère, formant une structure homopolymère.

b) **Les copolymères** : composés de plusieurs types de monomères (comme le PET). Il existe plusieurs types de copolymères :

- **Copolymère alterné** : deux monomères s'alternent sur la chaîne.



- **Copolymère statistique (aléatoire)** : deux monomères différents (A et B) disposés aléatoirement le long de la chaîne suivant une statistique.



- **Copolymère bloc (séquencé)** : les monomères identiques sont regroupés en bloc au sein de la chaîne polymère. Un copolymère bloc peut être considéré comme deux homopolymères réunis à leurs extrémités



A.1.2.4. Selon leurs comportements mécaniques :

- **Élastomères** : ce sont des polymères caoutchouteux dotés de longues chaînes flexibles et de faibles forces intermoléculaires. À l'état non chargé (sans tension), ils présentent une faible cristallinité (et sont donc fortement amorphes), et une élasticité réversible significative. Exemple : le caoutchouc naturel [5].
- **Fibres synthétiques** ce sont des polymères solides et flexibles à longue chaîne caractérisés par des régions hautement cristallines résultant principalement de forces secondaires (liaison hydrogène). leur élasticité est nettement inférieure à celle des plastiques et des élastomères. Ils présentent également une résistance élevée à la traction, un poids léger, ils sont souvent utilisés dans les textiles et les cordes exemples : le nylon, le polyester
- **Polymères thermoplastiques (Figure I.4)** : polymères composés de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des liaisons secondaires faibles de type Van der Waals ou d'hydrogène [1]. Les chaînes peuvent être :

- **Linéaires et denses** : le polymère sera dans ce cas rigide, comme le PEHD (polyéthylène haute densité).
- **Ramifiées** : le polymère sera plus souple comme le PEBD (polyéthylène basse densité).

Les polymères thermoplastiques peuvent être déformés plastiquement sous l'effet de la température ; ce phénomène est réversible et théoriquement répétable. Il est alors possible de changer plusieurs fois leur forme, ce qui permet leur recyclage. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles pouvant être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente. Quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [3].

Ils ont une cristallinité modérée et peuvent subir une élongation.

Parmi les thermoplastiques on trouve : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC).

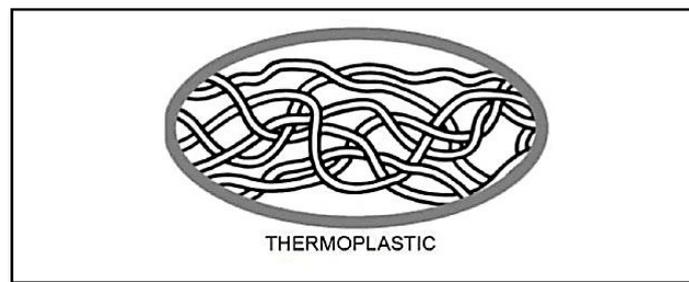


Figure I - 4 Représentation schématique d'un polymère thermoplastique

- **Les polymères thermodurcissables (Figure I.5)** : ils sont constitués de chaînes linéaires réticulées entre elles.

Les polymères thermodurcissables sont rigides, en raison de leur taux de réticulation élevé. A chaud, ils se dégradent par rupture des chaînes moléculaires et sont difficilement recyclables car ils ne fondent pas. Les polymères thermodurcissables se composent de monomères de base, nettement plus complexes que ceux des thermoplastiques tel que les résines époxydes [4].

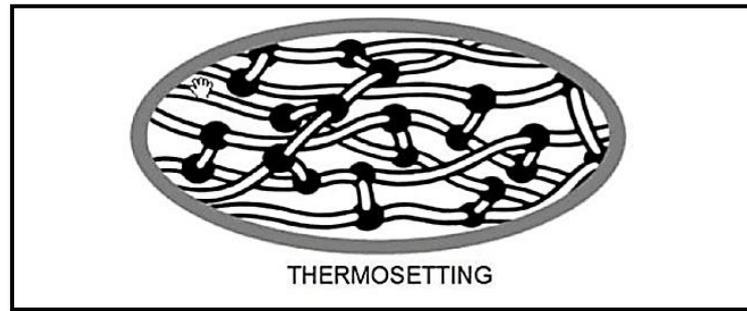


Figure I - 5 Représentation schématique d'un polymère thermodurcissable

A.1.2.5. Selon leurs morphologies :

En fonction de leurs structures physiques, les états de polymères sont :

- **L'état amorphe** : se caractérise par un arrangement désordonné des chaînes polymères. Ils sont vitreux, transparents, flexibles et facile à déformés et sont généralement très résistant à la rupture. Les polymères amorphes n'ont pas un point de fusion précis.
- **L'état cristallin** : caractérisé par un arrangement ordonné des chaînes polymères, ils sont opaques à la lumière visible, ils présentent une résistance mécanique élevée, une rigidité accrue et une meilleure résistance à la traction, comparés aux polymères amorphes.
- **L'état semi-cristallin** : ils sont composés de régions cristallinisées ordonnées alternées avec des régions amorphes désordonnées. Ils présentent une meilleure résistance mécanique, une rigidité accrue et une meilleure résistance à la traction par rapport aux polymères amorphes.

A.1.3. Types de polymères : Sur la base du type de chaîne principale, les polymères peuvent être divisés en :

- **Polymères organiques** : polymères dont les unités monomères contiennent principalement des atomes de carbone. Ils sont largement répandus dans la nature et sont également synthétisés en laboratoire pour une variété d'applications.
- **Polymères inorganiques** : contrairement aux polymères organiques, ils sont composés d'éléments autres que le carbone, tels que le silicium, le soufre, le phosphore, le bore, etc. Les polymères inorganiques peuvent être synthétisés en laboratoire comme ils existent naturellement dans certaines structures.

A.1.4. Propriétés des polymères : Les matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que les métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

À température ambiante, un polymère peut être solide ou liquide (plus ou moins visqueux) : un polymère liquide peut être transformé en matériau s'il est réticulable et un polymère linéaire liquide peut être utilisé comme matériau pour créer des matériaux élastomères.

Les polymères ont un comportement viscoélastique et démontrent, en effet, simultanément des propriétés élastiques et un caractère visqueux [6].

A.1.4.1. Propriétés physiques : Plus la chaîne est longue et la réticulation forte, plus la résistance à la traction du polymère est élevée.

Les polymères ne fondent pas. Ils se transforment de cristallin en semi-cristallin seulement.

A.1.4.2. Propriétés chimiques : Le polymère est activé avec une liaison hydrogène et une liaison ionique, ce qui entraîne une meilleure force de réticulation, tandis que les chaînes latérales de liaison dipôle-dipôle offrent une grande flexibilité. Les polymères avec des chaînes de liaison des forces de Van der Waals sont connus pour être faibles mais ont un point de fusion bas.

A.1.4.3. Propriétés électriques : Les polymères sont couramment utilisés comme isolants électriques dans les câbles et les circuits électroniques, mais certains peuvent également conduire l'électricité, soit naturellement, soit lorsqu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.

A.1.5. Utilisations des polymères :

Les polymères ont un grand nombre d'applications à tous les échelons de la vie. Les différents domaines d'application sont entre autres : la construction mécanique, la robotique, l'énergétique ou encore l'aéronautique (voir annexe I) [7].

A.1.6. Le Polyéthylène (PE) :

A.1.6.1. Définition : Le polyéthylène est la polyoléfine la plus ancienne préparée industriellement et l'un des polymères les plus utilisés dans le monde grâce à son faible coût, sa facilité d'utilisation et à son important effet barrière contre l'humidité. Sa production mondiale était d'environ 120 millions de tonnes en 2023 [8]. Il est obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) conduisant à des macromolécules composées par la répétition du monomère CH_2 , comme le montre la figure suivante (**Figure I.6**) :

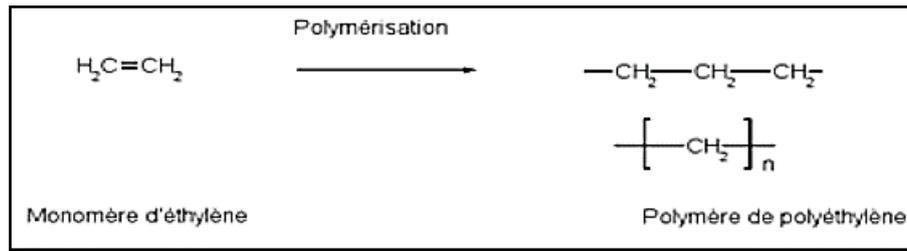


Figure I - 6 Polymérisation de l'éthylène

Il n'en demeure pas moins que le polyéthylène a un point faible qui est sa grande perméabilité à la plupart des solvants organiques et gazeux [9].

Le polyéthylène se présente sous forme d'une longue chaîne linéaire ($-\text{CH}_2-$) sans aucun branchement. Cependant dans les procédés classiques, des accidents peuvent survenir au cours de la polymérisation produisant des chaînes d'unités ($-\text{CH}_2-$) successives présentant des branchements plus ou moins longs et espacés.

Diverses méthodes de fabrication ont été développées pour contrôler ce phénomène et obtenir différents types de polyéthylène adaptés à diverses applications. Ces méthodes incluent la méthode «métallocène», la méthode Ziegler-Natta qui produisent des macromolécules quasi-linéaires ou le procédé PHILLIPS.

Les polyéthylènes font partie des thermoplastiques, ce qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoélasticité réversible. Cependant, leur nature varie selon les modes de polymérisation. De plus, la combustion du PE ne génère aucun produit toxique [8].

A.1.6.2. Différents types de Polyéthylène :

Il existe principalement trois grandes familles (**Figure I.7**) qui se distinguent par leur densité :

- Polyéthylène basse densité ou PEBD (LDPE : low-density polyethylene) : Densité $< 0,935$
- Polyéthylène haute densité ou PEHD (HDPE : high-density polyethylene) : Densité $> 0,955$
- Polyéthylène moyenne densité ou PEMD (MDPE : medium density polyethylene) : Densité $0,935 < d < 0,955$ [10].

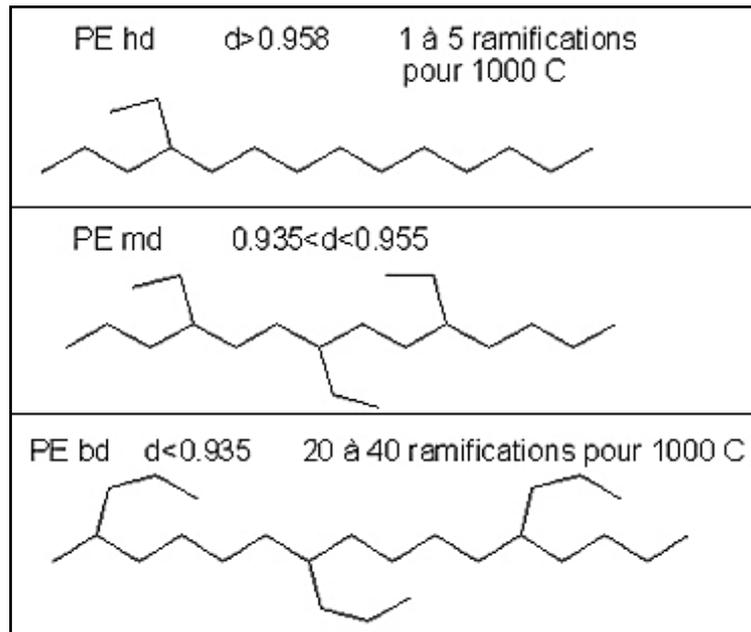


Figure I - 7 Différents type de polyéthylène (PE).

A.1.6.3. Histoire et développement des procédés de production du polyéthylène :

Le polyéthylène a été développé dans les années 1930 par "IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES" en Angleterre, résultant de la réaction de l'éthylène à haute pression. Sa commercialisation a débuté en 1938, avec des utilisations initiales dans les câbles sous-marins en raison de ses propriétés diélectriques et de sa résistance. Dans les années 1950, de nouvelles techniques de fabrication ont émergé, notamment le procédé PHILLIPS et le procédé ZIEGLER, produisant du polyéthylène linéaire à partir de catalyseurs spécifiques, en contraste avec le polyéthylène à basse densité.

A.1.6.4. Polyéthylène à basse densité (PEBD) :

Le polyéthylène à basse densité (PEBD ou LDPE) est un polymère semi-cristallin, thermoplastique, fabriqué en polymérisant des monomères d'éthylène gazeux. La composition chimique générale de ce polymère est $(-CH_2-CH_2-)_n$ [11]. Il est inerte, blanchâtre, semi-opaque, souple et flexible (**Figure I.8**) [12].

Le PEBD est très ramifié, ce qui lui donne une structure plus complexe, induisant une densité plus faible et une flexibilité plus grande comparée à celle qu'on peut obtenir dans le cas du PEHD.

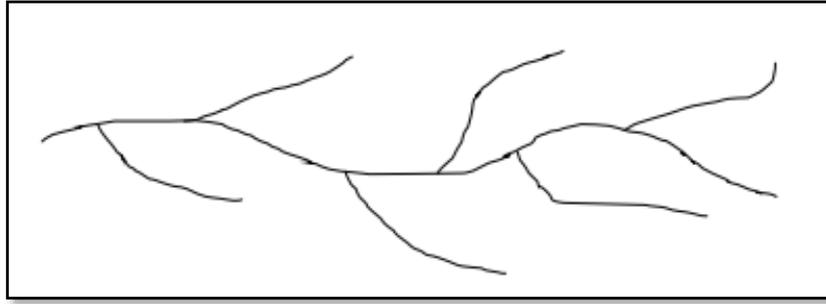


Figure I - 8 Structure du PEBD.

Il est possible de produire ce polymère à haute consommation en polymérisant de l'éthylène radicalaire (éthane) à une pression élevée (1800-2000bars), à environ 200° [2].

Ce matériau a une résistance aux chocs, ce qui en fait un bon candidat pour les applications en emballage.

A.1.6.5. Polyéthylène à haute densité (PEHD) :

Le polyéthylène à haute densité a été synthétisé en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler.

A.1.6.5.1. Structure : La molécule de PEHD est un long assemblage linéaire de 500 à 1000 molécules d'éthylène pratiquement sans ramifications et qui se cristallise pour donner un solide rigide (**Figure I.9**) :

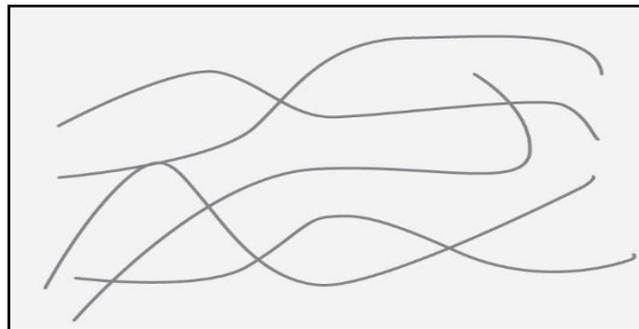


Figure I - 9 Structure du PEHD

A.1.6.5.2. Propriétés :

A.1.6.5.2.1 Propriétés mécaniques :

La cristallinité du PEHD est corrélée à sa rigidité et à sa dureté. Son module d'élasticité varie d'environ 1600 MPa, tandis que la dureté varie d'environ 60. Le PEHD est un

thermoplastique résistant aux chocs et aux impacts, même à des températures basses ($T < 0^{\circ}\text{C}$), vu sa faible température de transition vitreuse « T_g » (allant jusqu'à -110°C)

A.1.6.5.2 Propriétés thermiques :

La température de fusion du PEHD varie de 120°C à 136°C .

Sa température de transition vitreuse est de -110°C

A.1.6.5.2.3 Propriétés chimiques :

La structure paraffinique apolaire du PEHD, sa cristallinité et sa très haute masse moléculaire déterminent ses propriétés chimiques. Il est résistant aux acides forts et aux bases fortes mais sensible aux acides oxydants. Il se gonfle dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ainsi que leurs dérivés halogénés où il se dissout à une température élevée.

A.1.6.5.2.4 Propriétés électriques :

Quelle que soit sa masse moléculaire et sa cristallinité, le PEHD présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique pour laquelle il est un matériau idéal en raison de sa faible permittivité relative et de son faible facteur de dissipation diélectrique.

A.1.6.5.3 Utilisation du PEHD :

Le polyéthylène linéaire produit par PHILLIPS réunit les caractéristiques requises pour les produits obtenus du moulage par soufflage, par injection ou par rotation y compris la haute résistance à la fusion et à l'impact ; conditions essentielles à ce procédé.

Il est retrouvé dans divers domaines de production industrielles tels que la fabrication de bouteilles pour détergents, d'emballages pour utilisation générale, de plaques pour thermo conformation, de films et de mono-filaments ainsi dans le domaine des Tuyauteries [13].

A.2. LA POLYMERISATION :

A.2.1 : Définition :

La polymérisation est un processus chimique par lequel des monomères se combinent pour former une structure moléculaire plus complexe et de poids moléculaire supérieur appelée polymère (macromolécule). Cette réaction conduit généralement à la formation de longues chaînes (ou réseaux de molécules), donnant naissance à une grande variété de matériaux plastiques de caoutchoucs et d'autres polymères utilisés dans des différents domaines industriels [14].

Les conditions de température, de pression et de milieu réactionnel peuvent influencer la vitesse et le résultat de la réaction de polymérisation.

Il existe plusieurs types de polymérisation, dont chacun est déterminé par le mécanisme selon lequel les monomères se sont combinés pour former des polymères [15].

A.2.1.1 : Polymérisation par étapes (Figure I. 10) :

Elle implique la réaction d'un monomère avec deux groupements fonctionnels réactifs différents ou la combinaison de deux monomères bi-fonctionnels formant un polymère et générant un sous-produit qui est souvent, de l'eau. Les groupements réactifs peuvent être par exemple : l'alcool plus l'acide pour les polyesters ; l'amine plus l'acide pour les polyamides.

Ce processus est considéré comme un processus d'équilibre, tout comme la plupart des réactions chimiques et il peut être déplacé dans n'importe quelle direction en fonction des conditions opératoires.

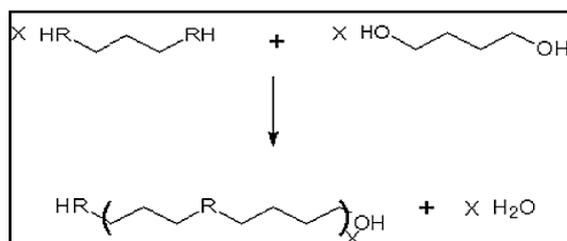


Figure I - 10 Représentation schématique de la polymérisation par étapes.

A.2.1.2 : Polymérisation en chaîne :

C'est une méthode qui consiste à combiner des monomères pour créer des polymères en ajoutant successivement des unités de monomères et sans créer de sous-produits. Elle peut produire des polymères linéaires ou ramifiés et ce, en fonction de la structure des monomères utilisés et des conditions de réaction.

Les réactions de polymérisation en chaîne se déroulent en trois étapes principales :

- **L'amorçage** : l'initiation produit des radicaux libres réactifs ou des centres actifs qui amorcent la réaction de polymérisation. Il est possible de déclencher cette étape en utilisant différents moyens tels que la chaleur, la lumière, ou en ajoutant un amorceur ou un initiateur.
- **La propagation** : les macromolécules s'accroissent. C'est un processus réactionnel : chaque nouvelle liaison créant un nouveau radical réactif qui peut réagir avec un autre monomère.
- **La terminaison** : la propagation continue jusqu'à l'élimination des radicaux libres par différents mécanismes de terminaison.

Il existe deux types de cette polymérisation et les mécanismes réactionnels de chacun sont différents, avec des initiateurs ou des catalyseurs différents amorçant la réaction et produisant des polymères aux structures et des propriétés différentes. Il s'agit de la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique.

a. Polymérisation radicalaire :

C'est un type de polymérisation en chaîne qui implique l'utilisation de radicaux libres pour initier et propager la réaction de polymérisation. Elle se déroule en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

La première phase est la phase d'amorçage ; cette étape désigne la formation d'un centre actif sur une molécule de monomère M . Elle se produit en deux temps :

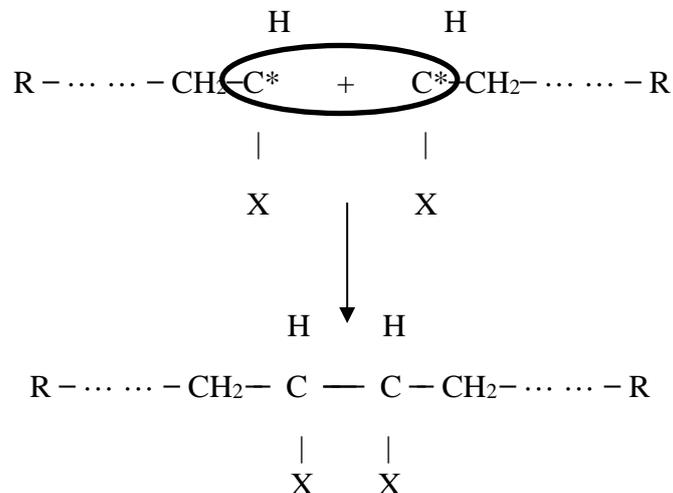
1. La formation d'un radical libre R^* à partir d'une molécule d'initiateur : $I \rightarrow nR^*$
2. L'addition du radical libre sur un monomère M qui portera alors un centre actif : $R^* + M \rightarrow RM^*$

La phase suivante est celle de la propagation, où un grand nombre d'additions successives de molécules monomères M sont répétées sur le centre actif formé. Le temps requis pour ajouter un monomère est extrêmement court : il s'élève à environ une milliseconde. En conséquence, plusieurs milliers d'ajouts peuvent être réalisés en quelques secondes : $RM^* + M \rightarrow RMM^*$

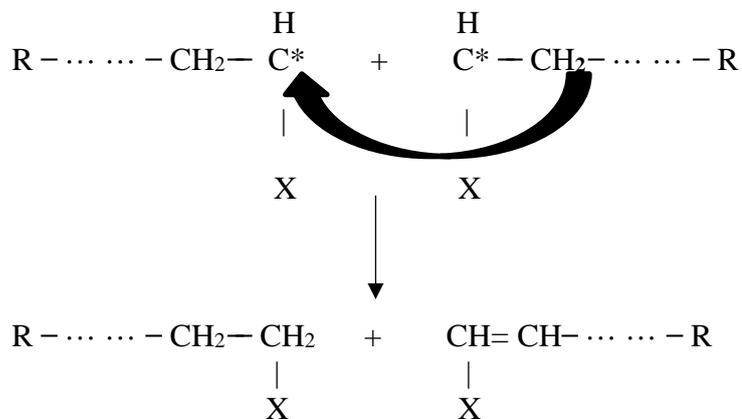


La troisième phase est la phase de terminaison où la croissance de la chaîne de polymère s'arrête et le centre actif disparaît. Les réactions de terminaison sont :

- soit une combinaison :



- soit une dismutation :



b. Polymérisation ionique :

Contrairement à la polymérisation radicalaire qui utilise des radicaux libres, elle utilise des ions actifs (anions et cations) pour initier la réaction de polymérisation. La polymérisation ionique est souvent réalisée à des températures assez basses pour stimuler la réactivité des ions. Les monomères utilisés doivent être choisis avec précaution pour éviter toute réaction indésirable avec les ions actifs.

Il existe deux types de polymérisation ionique ;

b.1.Polymérisation anionique :

Un amorceur en polymérisation anionique joue un rôle essentiel en fournissant des anions fortement nucléophiles qui peuvent réagir avec le monomère M pour produire le monomère activé M^- .

b.2.Polymérisation cationique :

Le rôle d'un amorceur de polymérisation cationique est crucial car il fournit des cations très électrophiles capables de réagir avec le monomère M pour former le monomère activé M^+ . La principale caractéristique des centres actifs en polymérisation cationique réside dans leur grande réactivité, ce qui entraîne de nombreuses réactions de terminaison et de transfert.

A.2.2. Degré de polymérisation :

Le degré de polymérisation fait référence à la moyenne de monomères contenus dans une molécule polymère. Un degré de polymérisation élevé indique une longue chaîne polymère avec de nombreux monomères répétés. Plus il est élevé, plus la chaîne polymère est longue.

Par exemple : pour le polyéthylène, polymère couramment utilisé, le degré de polymérisation est le nombre de monomères d'éthylène liés pour former la chaîne polymère [16].

$$DPn = \frac{M}{M_0}$$

Le degré de polymérisation revêt une importance capitale dans la caractérisation des polymères, influençant de manière significative leurs propriétés physiques et mécaniques : un degré de polymérisation élevé se traduit par une viscosité accrue et une résistance mécanique renforcée, tandis qu'un degré trop bas peut engendrer une fragilité et une cassure prématurée du matériau. De plus, le degré de polymérisation exerce une influence déterminante sur les processus de mise en forme et de transformation des polymères et est fortement influencé par les conditions de polymérisation : durée de la réaction, température, concentration des réactifs ainsi que la présence d'inhibiteurs ou de régulateurs de chaîne.

Il est souvent déterminé à l'aide de techniques analytiques avancées telles que la viscosimétrie, la spectrométrie de masse ou encore la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

A.2.3. Thermodynamique de la polymérisation :

La thermodynamique de la réaction de polymérisation est un domaine complexe qui intègre plusieurs aspects clés de la chimie physique, notamment les variations d'énergie et les facteurs entropiques et enthalpiques. Lorsqu'un monomère se polymérise pour former un polymère, la réaction implique généralement la formation de liaisons covalentes entre les unités monomériques, ce qui entraîne des changements thermodynamiques significatifs [17].

Pour que la polymérisation soit spontanée, cela signifie que la réaction se déroule sans besoin d'un apport d'énergie extérieure une fois les conditions initiales réunies, il est nécessaire que l'énergie libre de Gibbs (ΔG) soit négative. En termes thermodynamiques, la spontanéité d'une réaction est déterminée par l'énergie libre de Gibbs, définie par l'équation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Pour qu'une polymérisation soit spontanée, ΔG doit être négatif. Cela signifie que l'enthalpie négative (libération de chaleur) doit compenser la réduction de l'entropie, surtout à des températures plus basses. À des températures élevées, le terme $T\Delta S$ peut devenir suffisamment important pour rendre ΔG positif, inhibant ainsi la polymérisation [17].

A.2.4. Cinétique de la polymérisation :

La cinétique de la polymérisation fait référence à l'étude de la vitesse à laquelle se déroule la réaction de polymérisation. Elle se décompose en deux principaux types de polymérisation : la polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne [15,18].

Dans la polymérisation par étapes, les monomères réagissent graduellement pour former des liaisons covalentes sans la création de radicaux libres, nécessitant souvent des catalyseurs spécifiques et des conditions réactionnelles précises. En revanche, la polymérisation en chaîne démarre avec la formation de radicaux libres ou d'espèces réactives, conduisant à une propagation rapide de la réaction à mesure que les radicaux réagissent avec les monomères pour étendre la chaîne polymère. Cette méthode est généralement plus rapide que la polymérisation par étapes, mais les réactions de terminaison, qui mettent fin à la croissance de la chaîne, peuvent varier en fonction des conditions réactionnelles, aux cours desquelles deux radicaux polymères se neutralisent soit par combinaison, soit par dismutation. Ces deux processus qui rompent la chaîne de propagation sont très rapides et exothermiques [15,18].

A.2.5. Techniques de polymérisation :

Lors d'une polymérisation, la chaleur libérée peut réduire la masse molaire moyenne du polymère et augmenter la viscosité du produit, surtout dans les polyadditions. Cela nécessite un mélange régulier pour évacuer efficacement la chaleur. Peu importe le type de polymérisation (en chaîne, polycondensation), la synthèse industrielle des polymères peut se faire dans diverses conditions opératoires. Il existe quatre principales techniques de mise en œuvre : en masse, en solution (ou en milieu dispersé), en suspension et en émulsion. Chacune de ces techniques est adaptée aux caractéristiques du produit et aux applications prévues [17,19].

A.2.5.1. En masse :

La polymérisation en masse implique l'ajout d'un initiateur radical soluble à un monomère pur à l'état liquide, où le monomère dissout l'initiateur. La réaction est déclenchée par le chauffage ou l'exposition au rayonnement, devenant plus visqueuse à mesure que la réaction progresse. Cette méthode est la plus simple car elle ne nécessite ni solvant ni dispersant, et est adaptée à de nombreux types de polymères.

A.2.5.2. En solution :

La polymérisation en solution est une méthode industrielle où un monomère est dissous dans un solvant non réactif contenant un catalyseur ou un initiateur. La réaction produit un polymère soluble dans le solvant qui absorbe la chaleur libérée, réduisant ainsi le taux de réaction. Cela empêche également l'accélération automatique à des concentrations élevées de monomères.

A.2.5.3. En suspension :

La polymérisation en suspension, également connue sous le nom de polymérisation perlée, est une méthode largement utilisée pour la fabrication de la plupart des polymères thermoplastiques courants, y compris le méthacrylate de méthyle, le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, le styrène, ainsi que certains monomères gazeux tels que l'éthylène, le propylène et le formaldéhyde. Ce processus implique un système composé d'un milieu dispersant, de monomères, d'agents stabilisants et d'initiateurs solubles dans le monomère, avec l'eau comme phase continue dans la plupart des cas.

Les avantages de la polymérisation en suspension incluent l'efficacité du refroidissement par l'eau, la rentabilité et l'écologie du milieu de transfert, ainsi que la facilité de régulation de la température et de la viscosité. De plus, la polymérisation, la purification et le traitement du polymère sont plus simples qu'avec d'autres méthodes.

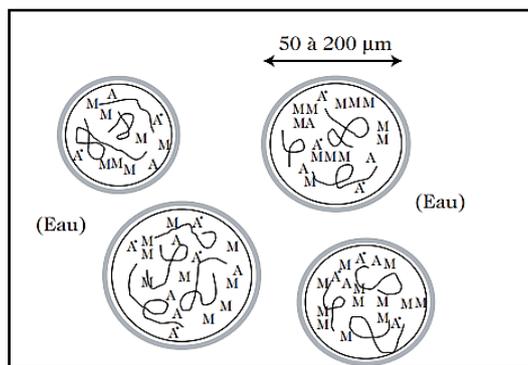


Figure I - 11 Représentation schématique de la polymérisation en suspension.

A.2.5.4. En émulsion :

Il s'agit d'un mécanisme qui comprend un milieu dispersant, des monomères, un émulsifiant, un initiateur et éventuellement des modificateurs, avec de l'eau en phase continue.

Pour stabiliser les gouttelettes de monomère en suspension, on utilise principalement des émulsifiants ioniques et non ioniques .

B/ PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE

Le complexe CP2K (POLYMED) fait partie du grand complexe pétrochimique de Skikda qui en abrite d'autres :

- Le complexe Gaz liquéfié (GL1K, GL2K)
- La centrale thermoélectrique
- Le complexe Matière plastique (CP1K, **CP2K**)
- Le complexe Raffinage (RA1K, RA2K)
- L'unité Gaz industriel
- L'unité Transport des hydrocarbures (TRC)

Le complexe CP2K avec une superficie d'environ 17 hectares, comprend l'unité PEHD (Polyéthylène Haute Densité). Il est localisé en bord de mer, à 06 km à l'Est du chef-lieu de la wilaya de Skikda et présente une hauteur moyenne d'environ 06 m au-dessus du niveau de la mer. Sa localisation est représentée dans la **Figure I.12** :

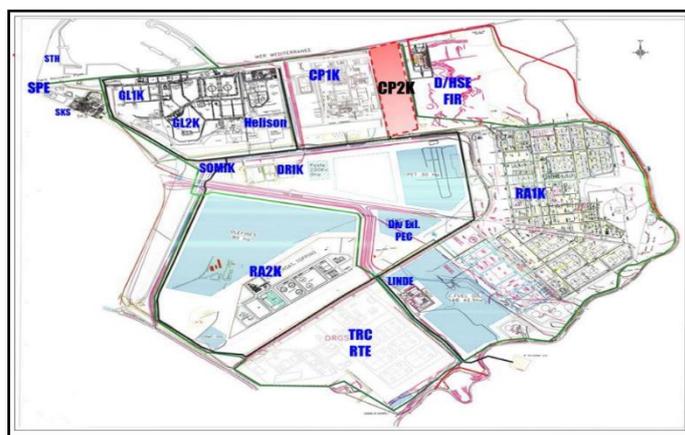


Figure I - 12 Position du complexe CP2K dans la zone industrielle

B.1.1. Historique :

Le complexe CP2K est issu d'un projet de coopération entre l'ENIP et Repsol Química, établi en janvier 2004. Actuellement sous la direction de SONATRACH, ce complexe intègre deux procédés de production, Phillips et Ziegler, mais utilise uniquement le procédé Phillips en raison du coût plus élevé du catalyseur du procédé Ziegler. L'usine POLYMED a une capacité de production annuelle de 130 000 tonnes.

B.1.2. Les différentes zones du complexe :

Le complexe est composé de quatre zones importantes qui sont :

B.1.2.1. Zone off site :

- Les utilités (chaudière, air, azote, eau dessalée, eau anti incendie, eau potable et détente du gaz).
- Torche.
- Stockage isobutane et hexène.

CHAPITRE I : GENERALITES

- Traitement des eaux usées.
- Activation catalyseur activation catalyseur.

B.1.2.2. Zone humide :

- Traiteurs.
- Réacteur.
- Compresseurs.

B.1.2.3. Zone sèche :

- Extrudeuse.
- Soufflantes.
- Silos de stockage produits finis (poudre et granulé).
- Ensachage.

B.1.2.4. Zone bâtiment :

- 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 process et laboratoire.

B.1.3. Grades du PEHD produits au niveau de CP2K :

Leurs densités sont rapportées dans le tableau suivant :

Tableau I - 1 Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et leurs utilisations

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
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,

CHAPITRE I : GENERALITES

			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 minimum	Soufflage : des bouteilles de petite et grande taille

Certains grades sont produits plus que d'autres, ce qui s'explique par la nécessité pour CP2K de suivre la tendance du marché en essayant de répondre à la demande formulée par ses clients.

CHAPITRE II

TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE

II.1. Description du procédé de fabrication du PEHD [8] :

II.1.1. Introduction :

L'usine de POLYMED de Skikda a adopté deux procédés de production dans une même installation : Procédé Phillips et Procédé Ziegler.

Cependant, ce dernier n'est pas utilisé car le catalyseur qu'il demande (un catalyseur à base de tétrachlorure de titane) est très coûteux.

II.2. Description du procédé PHILLIPS :

Le "Solution Process" est le nom du procédé original développé par PHILLIPS. Il utilise un catalyseur de chrome sur de l'alumina de silice. Il était plutôt difficile car il nécessitait de nombreuses étapes. Outre la phase de réaction, qui se déroulait dans un réacteur à agitation, il consistait à produire du polyéthylène en solution, il y avait un système de flash, l'élimination du catalyseur, la précipitation du polymère et le séchage de sa solution.

Ce procédé faisait apparaître des polymères se situant dans une gamme d'index 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 exigeait et le coût énergétique qu'il supposait, l'ont rendu obsolète face au dénommé "PF Process" ou Procédé de particules

Ce dernier est une version simplifiée et à la suite de son adoption, l'usine de CP2K a été créée, est développée en utilisant presque le même catalyseur que le procédé initial.

Ce nouveau procédé se distingue par le fait que la polymérisation se produit dans un réacteur sous forme de boucle. Dans celui-ci, les particules solides se forment dans un milieu de solvant au lieu de la phase de solution qui était obtenue avec le procédé initial.

Le procédé de particule est divisé en plusieurs étapes : Traitement des 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 la finition du polymère, son extrusion et son séchage. Le produit final est un granulé (pellet) de taille et de qualité appropriées pour une grande diversité d'utilisation.

II.2.1. Les charges utilisées :

- L'éthylène en phase gazeuse, qui est la charge principale.
- L'isobutane en phase liquide, qui est le milieu réactionnel.
- L'hexène en phase liquide et Hydrogène en phase gazeuse avec de faibles quantités.
- Le catalyseur qui est de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) supporté sur silice.

II.2.2. Les conditions opératoires :

Les deux conditions essentielles dans le réacteur sont :

- La température : qui varie de 93 à 110°C, selon le grade à produire.
- La pression : qui oscille entre 42 et 44 bars, selon la fermeture ou l'ouverture des vannes de décharge.

II.2.3. Schéma technologique du procédé PHILLIPS :

La **Figure II.1.** Représente le schéma technologique du procédé de production de PEHD ;

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

CHAPITRE II : TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE

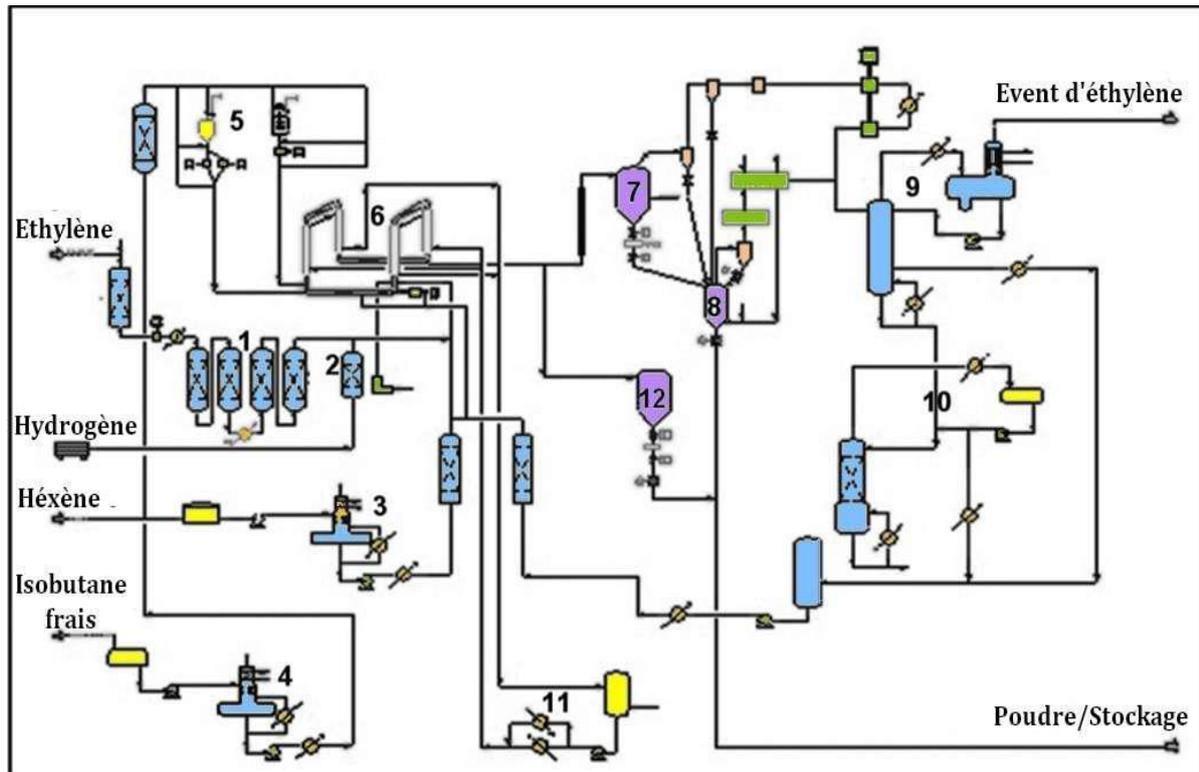


Figure II - 1 Schéma du procédé Phillips pour la production de PEHD

II.2.4. Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation :

Le catalyseur PF à base de chrome, est activé avant son utilisation dans le réacteur en le chauffant dans un lit fluidisé avec de l'air chaud sec, jusqu'à 982°C. Cette activation vise à éliminer l'eau et les substances volatiles du catalyseur, tout en modifiant l'état d'oxydation du chrome. En réagissant avec l'éthylène dans le réacteur, le chrome passe à un état différent de Cr^3 à Cr^6 , favorisant la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène. L'air utilisé pour l'activation doit atteindre une température de rosée de -82°C, réalisée via l'unité de séchage d'air. La productivité du catalyseur dépend de plusieurs facteurs, notamment le temps de résidence du polymère, la concentration des réactifs, la température et la procédure d'activation

II.2.5. Traitement des matières premières :

II.2.5.1. Éthylène :

Au début, l'éthylène était reçu dans l'unité, moyennant une pression dans les tuyauteries provenant de CP1K, à 16,9 bars et à température ambiante. Comme le CP1K est à l'arrêt, l'éthylène utilisé actuellement est importé.

Lorsque l'éthylène remplit les exigences contractuelles, il sera nécessaire de le traiter afin d'éliminer certains composés avant d'être utilisé dans la production. L'acétylène, l'oxygène, le

CHAPITRE II : TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE

monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau et le méthanol sont des substances toxiques pour le catalyseur de la réaction (voir annexe III).

II.2.5.1.1. Elimination de l'acétylène (950-101) :

Le réacteur d'élimination de l'acétylène 950-101, a un diamètre de 1524 mm et une hauteur de 3340 mm. Il contient 2453 kg de catalyseur BASF RO-20/13, pour l'élimination de l'acétylène par addition de l'hydrogène. Le catalyseur est situé sur deux lits superposés, chacun d'une épaisseur de 150 mm. Ils sont composés de sphères inertes.

Le réacteur fonctionne aux conditions d'opération normales suivantes :

- Débit d'éthylène : 23.190 kg/h.
- Pression : 15,8 kg/cm²g.
- Température: 20 à 40°C.
- Débit de l'hydrogène: 0 à 37,5 g/h.

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/ cm²g
- Température : 425°C.

La teneur en acétylène dans le courant d'éthylène ainsi que le débit d'éthylène déterminent le débit d'hydrogène à ajouter au réacteur à travers un contrôleur de débit. L'hydrogène passe à travers le filtre 350-133, où sont éliminées les particules solides, puis il se mélange avec l'éthylène et ils passent au convertisseur de l'acétylène. Celui-ci est conçu pour un débit d'hydrogène maximum de 25 kg/h, aux conditions de service.

II.2.5.1.2. Élimination de l'oxygène (950-103 A/B) :

De la sortie du compresseur d'éthylène 160-101, le courant arrive au réacteur d'élimination de l'oxygène 950-103, à travers le réchauffeur d'éthylène fonctionnant à la vapeur d'eau 410-101, pour maintenir la température dans le courant d'éthylène d'alimentation aux réacteurs à 124°C. Le réacteur d'élimination de l'oxygène a un diamètre de 1525 mm et une hauteur de 7170 mm. Il contient 12350 kg de catalyseur BASF R3-15 réparti sur deux lits superposés, chacun d'une épaisseur de 150 mm d'épaisseur.

Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène: 23.190 kg/h.

CHAPITRE II : TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE

- Pression : 57,2 kg/cm²g.
- Température : 124°C.

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²g.
- Température : 210°C.

En opération normale, le flux d'éthylène à travers le réacteur est dans le sens descendant. Un seul réacteur se trouvera en service. Le second sera en régénération.

II.2.5.1.3. Elimination du monoxyde de carbone (950-104 A/B) :

Les réacteurs d'élimination de monoxyde de carbone (950-104 A/B) ont un diamètre de 1525 mm et une hauteur entre tangentes de 7170 mm. Les réacteurs contiennent 12.350 kg de catalyseur BASF R3-15, pour l'élimination du CO qui comporte l'éthylène. Le catalyseur est situé sur deux lits superposés, chacun de 150 mm d'épaisseur. Ils sont composés de sphères inertes DENSTONE 57, de 6,4 mm et 3,2 mm de diamètre respectivement pour celles du lit inférieur et supérieur. Au-dessus de ces deux lits, une grille de maille 6 x 6 mm, en acier inoxydable a été disposée.

Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23,190 kg/h.
- Pression : 57,2 kg/cm²g.
- Température : 124°C.

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/ cm²g.
- Température : 200°C.

II.2.5.1.4. Elimination de Dioxyde de carbone (950-106 A/B) :

Le dioxyde de carbone présent dans le courant d'éthylène doit être éliminé, car c'est un fort poison pour le catalyseur PF. Les réacteurs (950-106 A/B) de 1830 mm de diamètre et hauteur

CHAPITRE II : TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE

entre tangentes de 8365 mm contiennent 2 types d'alumines, disposées en lits superposés. L'alumine est située sur deux lits superposés, chacun d'eux de 150 mm d'épaisseur, composés de sphères inertes DENSTONE 57, de 6,4 mm et 3,2 mm de diamètre, pour celles respectivement du lit inférieur et supérieur.

Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène: 23.190 kg/h.
- Pression : 56,2 kg/cm²g.
- Température : 38°C

Les conditions de régénération sont :

- Pression : 3,8 kg/cm²g.
- Température : 290°C.

II.2.5.1.5. Elimination de l'eau et du méthanol (950-107 A/B) :

L'éthylène est séché dans les sècheurs 950-107 A/B, dont les dimensions sont de 1830 mm de diamètre et 7010 mm de hauteur. Le flux de l'éthylène traversant le lit est dans le sens ascendant. L'eau et le méthanol éliminés du courant d'éthylène sont retenus dans un lit à tamis moléculaire, ZEOCHEM 13X, composé de 8975 kg de sphères d'un diamètre de 2 à 3 mm environ. Le tamis est réparti sur deux lits superposés, chacun d'eux est d'une épaisseur de 150 mm, composés de sphères inertes DENSTONE 57, dont le diamètre est de 6,4 mm pour le lit inférieur et 3,2 mm pour le lit supérieur. Ce type de tamis a une certaine capacité de retenir le dioxyde de carbone, mais pas avec la même efficacité que le lit d'alumine disposé à cet effet dans le réacteur précédent.

Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h.
- Pression : 56,2 kg/ cm²g.
- Température : 38°C

Les conditions de régénération sont :

CHAPITRE II : TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE

- Pression : 3,8 kg/ cm²g.
- Température : 290°C.

II.2.5.2. Hexène :

L'hexène est un composant crucial pour la production de copolymères, mais sa composition étrangère nécessite un contrôle précis pour maintenir les propriétés physiques des polymères, notamment la densité, la flexibilité, la cristallisation et la résistance à la rupture. De plus, il contient un antistatique essentiel pour prévenir l'encrassement des parois. Avant utilisation, l'hexène est traité dans une colonne de dégazage pour éliminer l'eau et les autres impuretés légères, puis séché dans un traiteur d'élimination de l'eau pour assurer sa pureté (voir annexe V).

II.2.5.3. Isobutane :

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

II.2.5.3.1. L'isobutane frais :

L'isobutane frais est un agent de nettoyage et de lavage essentiel dans divers systèmes de réaction, notamment pour prévenir les obstructions des lignes et orifices de petit diamètre. Il est également crucial pour fournir l'énergie nécessaire au bon déroulement de la réaction. Avant son utilisation, il subit un processus d'élimination de l'eau et des gaz absorbés dans une colonne de dégazage 950-122 d'un diamètre de 406,4 mm et d'une hauteur de 8745mm, à une pression de design de 10,7 kg/ cm²g et une température de design de 90°C. Elle est composée de deux lits de 0,40m³ chacun, remplis d'anneaux pall en acier inoxydable d'un diamètre de 25mm, pour l'élimination de l'eau et d'autres matières légères du courant d'isobutane. La colonne dispose en tête d'une cheminée et d'un plateau de soutirage pour recueillir l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête 410-121.

A la sortie de la colonne, l'isobutane est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau 950-114, qui fonctionne par adsorption à l'aide de tamis moléculaires.

II.2.5.3.2. L'isobutane de recyclage :

L'isobutane est une ressource primordiale dans notre unité, étant récupéré presque entièrement. Il est acheminé depuis le réservoir de stockage 950-176 vers les sécheurs d'isobutane de recyclage 950-125 A/B où il est traité pour éliminer l'eau et assurer sa pureté. Ce processus est précédé d'un refroidissement afin de dissiper la chaleur générée lors du pompage. Après le traitement, l'isobutane recyclé, dépourvu d'impuretés et sec, est utilisé comme solvant dans le réacteur. Les conditions de design pour les sécheurs 950-125 A/B sont respectivement

CHAPITRE II : TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE

maintenues à une pression de 69,3 kg/cm²g et une température de 63°C en opération normale, et à 9,75 kg/cm²g et 315°C pour la régénération (voir annexe IV).

III.2.5.4. L'hydrogène :

L'hydrogène, essentiel dans notre processus de production, est reçu dans des cylindres à haute pression et température. Il est utilisé pour réguler l'index de fluidité du polymère, ce qui dépend de la longueur de la chaîne moléculaire. Le séchage de l'hydrogène dans les sècheurs 950-132 A/B suivi par le passage à travers les filtres 350-131 A/B, est une étape cruciale avant son incorporation dans le processus de production pour garantir sa pureté.

II.2.6. Le réacteur et son alimentation 950-155 :

Le réacteur doit polymériser de l'éthylène dans un homopolymère de polyéthylène ou dans un copolymère d'éthylène et d'hexène de certaines caractéristiques, à un rythme de production fixe. Le produit obtenu dans le réacteur doit respecter certaines spécifications : maintenir les propriétés telles que la densité, l'index de fluidité dans une gamme déterminée selon l'utilisation finale qu'on lui destine. Le débit de production de polymère doit aussi être contrôlé. Ces valeurs se contrôlent par la manipulation d'autres variables, telles que le type de catalyseur, la température d'activation du catalyseur, la concentration d'hydrogène, d'hexène, d'éthylène, la température dans le réacteur.

La polymérisation a lieu dans le réacteur en opération continue. 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 la réfrigération. Celles-ci, de 760 mm de diamètre extérieur, ont des conditions de design qui sont une pression de 15 kg/cm²g et une température de 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 respectivement. Pendant le fonctionnement, les conditions opératoires sont de 42,2 kg/cm²g et de 93 à 110 °C.

Le réacteur dispose de six pattes de décantation, 950-160 A/B/C/D/E/F, de tuyauteries longues de 2210mm et de diamètre extérieur de 27,3 mm, 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 polyéthylène-isobutane par décantation, avant que le produit ne soit déchargé dans la chambre de flash 950-161.

II.2.6.1. Alimentation du réacteur :

Après avoir été traitées dans les différentes parties précédentes, les matières premières sont envoyées vers le réacteur afin de l'alimenter.

CHAPITRE II : TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE

Le réacteur reçoit l'isobutane de recyclage, l'hydrogène, l'hexène-1 et l'éthylène via une ligne principale d'alimentation. L'hexène et l'isobutane de recyclage sont mélangés dans un mélangeur statique d'isobutane/hexène. L'hydrogène se mélange avec l'éthylène et s'additionne au courant d'isobutane de recyclage/hexène à la sortie du mélangeur. Les différents courants alimentent le réacteur en fonction de certaines variables.

Le liquide présent dans le réacteur se déplace à une vitesse d'environ 8,6 m/s, grâce à une pompe spéciale du réacteur (qui peut entraîner simultanément les trois phases).

La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kcal/kg de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine au moyen du système de réfrigération du réacteur ; celui-ci est conçu tant pour le chauffage que pour le refroidissement. Le réfrigérant circule dans les chemises des quatre pattes verticales du réacteur (**Figure II.3**).



Figure II - 2 le réacteur du procédé utilisé au niveau de CP2K

II.2.6.2. 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.

b) l'addition de Scavenger au Réacteur

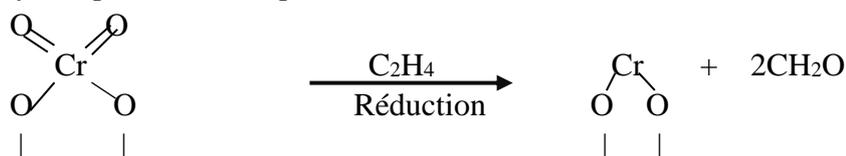
Le Scavenger (diéthylzinc) reçu dans des bidons métalliques, s'alimente au réacteur depuis le dépôt de chargement de scavenger 950-154. Il est utilisé pour diminuer certains poisons lors de la mise en marche du réacteur.

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.

II.2.6.3. Mécanisme réactionnel du procédé :

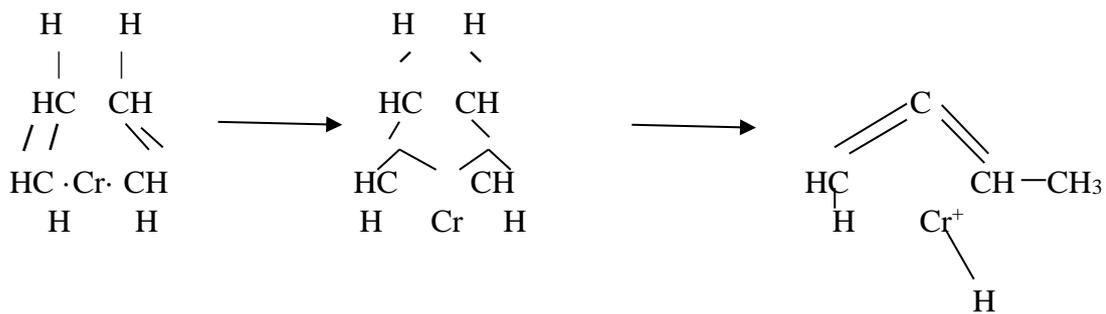
La polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur PF est radicalaire. Cependant, elle suit les trois étapes suivantes : Initiation, propagation et terminaison.

- Le catalyseur passe d'abord par son état de réduction selon la réaction suivante :

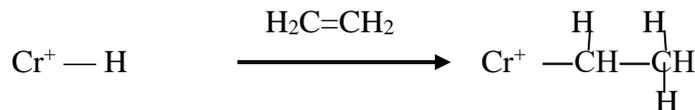


- Initiation** : dans cette étape, il y a formation de fragment libre sur la base de déplacement électrochimique au niveau de Cr avec changement de valence.

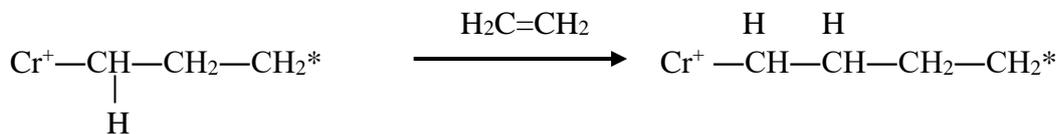
CHAPITRE II : TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE



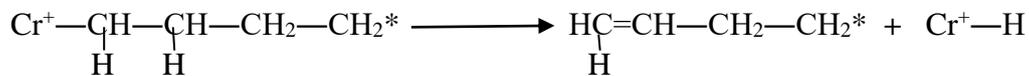
▪ **Propagation :**



Où



▪ **Terminaison :**



Le temps de résidence du polymère est en fonction du débit de production du polymère et de la concentration des solides dans le réacteur. Les conditions d'opération sont choisies de manière à ce que 36% en poids du mélange réactionnel dans le réacteur soit solide.

Le temps minimum de résidence pour les réacteurs industriels n'est pas défini. Pour maintenir une productivité du catalyseur d'environ 3000 kg de polymère par 1 kg de catalyseur de chrome, le temps de résidence minimum dans le réacteur serait de l'ordre d'une heure. Pendant cette heure de résidence des réactifs dans le réacteur, il y a une production d'une manière continue du polymère sous forme de poudre (fluff) qui circule avec les réactifs dans l'isobutane.

II.2.6.4. Pattes de décantation de la poudre :

Il y a six pattes de décantation au fond du réacteur (**Figure III.4**), chacune avec deux vannes en série : une vanne de blocage en tête et une vanne de décharge au fond, qui s'ouvrent et se referment successivement pour récupérer la poudre.

La poudre extraite du réacteur est dirigée vers la chambre de flash par les lignes de flash chauffées avec de l'eau, où elle se dissout de l'isobutane par détente et vaporisation de celui-ci. En tête de la chambre de flash, on récupère l'isobutane. Le polymère est dirigé par le fond vers la colonne de purge.

CHAPITRE II : TECHNOLOGIE DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A HAUTE DENSITE

La réduction de la pression du mélange passe de $42,2 \text{ kg/cm}^2\text{g}$, la pression normale d'opération dans le réacteur, à $0,37 \text{ kg/cm}^2\text{g}$, la pression normale d'opération dans la chambre de flash. Les lignes de flash permettent de réchauffer le mélange en utilisant de l'eau chaude afin de permettre la vaporisation de l'isobutane, de l'éthylène, de l'hexène et de l'hexane.

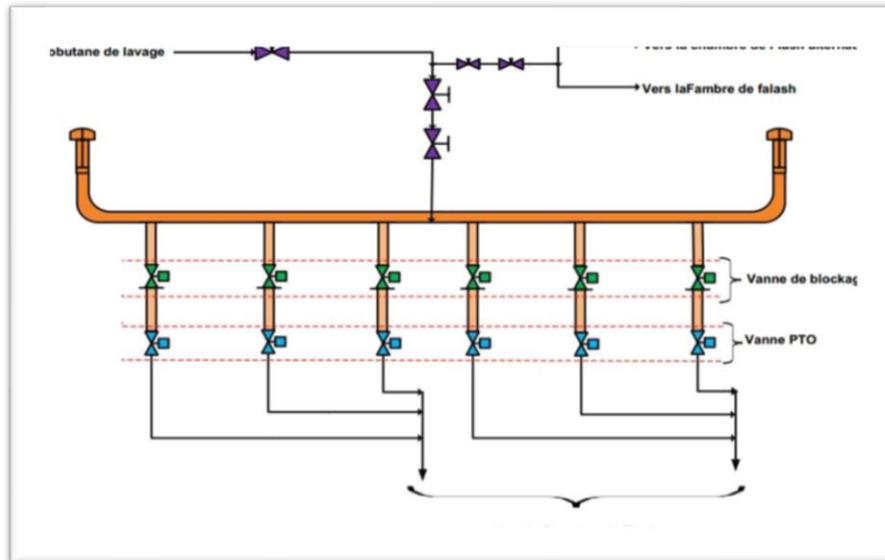


Figure II - 3 Schéma montrant les pattes de décantation

II.2.7. Chemin du gaz de recyclage :

Dans le processus de traitement, la chambre de flash vaporise les hydrocarbures du polymère en appliquant de la chaleur, soit par la chaleur du polymère lui-même, soit par circulation d'eau chaude. Les vapeurs ainsi générées sont dirigées vers le système de purification du gaz de recyclage. Le polymère descend ensuite vers la colonne de purge, où les hydrocarbures sont éliminés des pores. Un système de récupération des solides et de purification du solvant est intégré à la tête de la chambre de flash. Le gaz récupéré est purifié et dirigé vers la colonne de recyclage d'isobutane pour séparer les composants et l'isobutane recyclé est stocké. L'hexène est récupéré à 95 % dans la colonne de déshexanisation, tandis que l'isobutane à 100 % (voir annexe VI).

II.2.8. Chemin de poudre (Transport pneumatique) :

Dans la chambre de flash, la vaporisation des hydrocarbures du polymère est réalisée par l'application de chaleur, suivi du déplacement du polymère vers la colonne de purge par gravité. Une fois déchargée, la poudre peut être stockée dans les silos ou alimentée directement dans l'extrudeuse via un système de transport pneumatique à base d'azote. Avant l'extrusion, la poudre est dosée avec des additifs via un système de dosage, puis extrudée en pellets dans l'extrudeuse. Après séchage, les pellets sont stockés dans des silos mélangeurs et peuvent être transportés vers les silos de stockage pour la vente en vrac ou vers les lignes d'ensachage, utilisant également un transport pneumatique (voir annexe VII).

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Bilans matières du réacteur

III.1.1. Données de départ

Tableau III - 1 Données de départ

Le paramètre	Valeur
La capacité de l'installation	130000 T/an pour le grade TR 144
La pureté de l'éthylène frais	X= 99,9 %
La pureté de l'éthylène non convertis	Y = 99,9%
La quantité de polyéthylène à bas poids moléculaire	$G_{POL,B} = G_{POL} \times 0,001$ (0,001 % de la quantité du polyéthylène)
Taux de polymérisation est	98%
Température de la réaction	95 °C
Pression de la réaction	43 atm
Concentration de polymère dans le solvant	35-40 %
Débit de l'isobutane	$G_{IB} = 17000$ kg/h
Débit d'héxène GHx	1 T d'éthylène → 15kg d'héxène
Débit de catalyseur	$G_{CAT} = 9.3$ Dose/min 1dose → 10 g de catalyseur
l'installation fonctionne	330 jours [1].

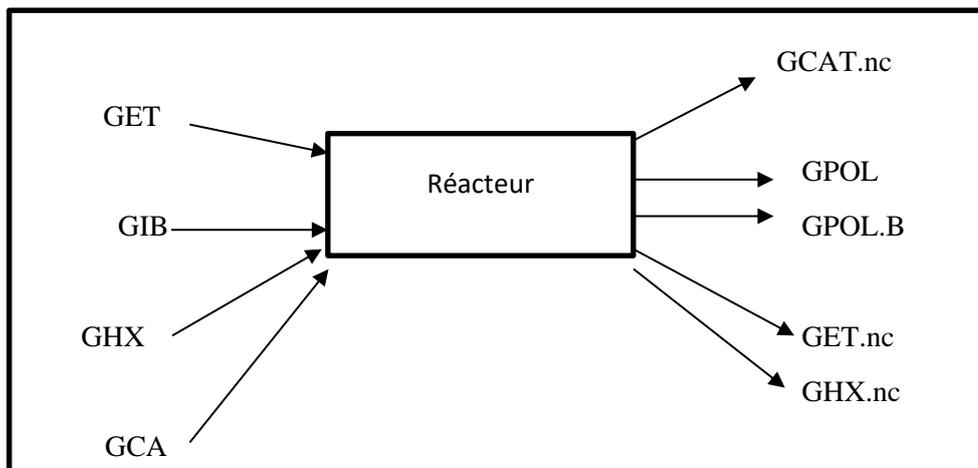


Figure III - 1 Schéma représentant le bilan matière total du réacteur

III.2. Calcul du bilan matière de l'installation

III.2.1. Capacité horaire de l'installation pour le polyéthylène

$$G_{POL} = \frac{CH \times 1000}{N_j \times 24} \quad (1)$$

► Ch : la capacité horaire de l'installation pour le polyéthylène.

► N_j : le nombre des jours de fonctionnement.

- Capacité horaire de production :

$$G_{POL} = \frac{130000 \times 1000}{330 \times 24} = 16414,14 \text{ kg/h}$$

$$G_{POL} = 16414,14 \text{ kg/h}$$

III.2.2. Quantité du polyéthylène à bas poids moléculaire

$$G_{POL.B} = 16414,14 \times 0,001 = 16,41 \text{ kg/h}$$

$$G_{POL.B} = 16,41 \text{ kg/h}$$

III.2.3. bilan de l'éthylène

a) bilan de l'éthylène convertit

$$G_{POL} = G_{ET.C} \times T \quad \Longrightarrow \quad G_{ET.C} = G_{POL} / T \quad (2)$$

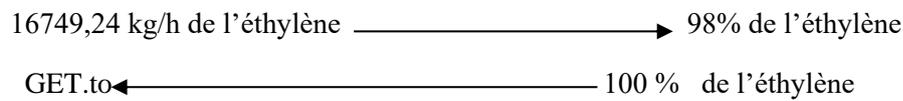
T : le taux de conversion = 98%

Bilan matière PEHD

$$\text{GET.c} = \frac{16414,14}{0,98} = 16749,12 \text{ kg/h}$$

$$\text{GET.c} = 16749,12 \text{ kg/h}$$

b) Quantité d'éthylène total (GET.total)



$$\text{GET.to} = \frac{16749,12 \times 100}{0,98} = 17090,93 \text{ kg/h}$$

$$\text{GET.to} = 17090,93 \text{ kg/h}$$

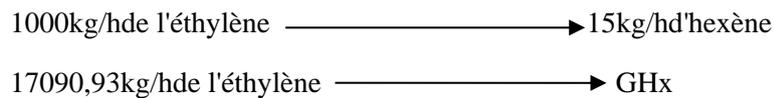
c) Quantité d'éthylène non convertit (GET.nc) est 2%

$$\text{GET.nc} = 17090,93 \times 0,02 = 341,81 \text{ kg/h}$$

$$\text{GET.nc} = 341,81 \text{ kg/h}$$

III.2.4 Bilan d'hexène

a) Quantité d'hexène total



$$\text{GHx} = \frac{17090,93 \times 15}{1000} = 256,36 \text{ kg/h}$$

$$\mathbf{GHx=256,36kg/h}$$

b) Quantité d'hexène non convertit (GHx.n c)

(33 % d'hexène total non convertit)

256,36kg/h d'hexène \longrightarrow 100% d'hexène
 GHx.nc \longleftarrow 33% d'hexène

$$GHx.nc = \frac{256,36 \times 33}{100} = 84,59 \text{ kg/h}$$

$$\mathbf{GHx.nc=84.59kg/h}$$

III.2.5. Bilan de catalyseur

a) Quantité totale de catalyseur dans l'activation

On va injecter 9,3dose/min. (Chaque dose contient 10g)

Conversion :

$$G_{cat}=9,3 \times 10=93 \text{ g/min}$$

$$GCat = \frac{93 \times 60}{1000} = 5,58 \text{ kg/h}$$

$$\mathbf{Gcat=5,58kg/h}$$

Gcat: la quantité totale de catalyseur dans l'activation

Gcat.act: la quantité de catalyseur activée

b) Quantité de catalyseur activé

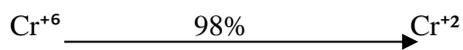


$$\begin{aligned} G_{\text{cat.act}} &= G_{\text{cat}} \times 0,70 \\ &= 5,58 \times 0,70 \\ &= 3,90 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

$G_{\text{cat.act}} = 3,90 \text{ kg/h}$

c) Quantité de catalyseur convertit

Dans la réaction, La quantité de catalyseur convertit $G_{\text{cat.c}}$ est :



$$\begin{aligned} G_{\text{cat.c}} &= G_{\text{cat.act}} \times 0,98 \\ &= 3,90 \times 0,98 \\ &= 3,82 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

$G_{\text{cat.c}} = 3,82 \text{ kg/h}$

d) Quantité de catalyseur non convertit ($G_{\text{cat.n.c}}$)

$$\begin{aligned} G_{\text{cat.nc}} &= G_{\text{cat}} - G_{\text{cat.c}} \\ &= 5,58 - 3,82 \\ &= 1,76 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

$G_{\text{cat.nc}} = 1,76 \text{ kg/h}$

III.2.6 Bilan des pertes :

a) Quantité des pertes GPER

$$\text{GPER} = \text{Ge} - \text{Gs} \quad (3)$$

GE: la quantité totale des composées entrants.

GS: la quantité totale des composées sortantes.

$$\begin{aligned} \text{GPER} &= 34352,87 - 33822,71 \\ &= 530,16 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

b) Calcul du pourcentage des pertes de charge (Y%) par rapport à la quantité totale des composées entrants dans le réacteur

$$\text{Gen} = \text{GET} + \text{GIB} + \text{GHX} + \text{GCAT} \quad (4)$$

Gen : la quantité totale des composés entrants dans le réacteur.

$$\begin{aligned} \text{Gen} &= 27090,93 + 17000 + 256,36 + 5,58 \\ &= 34352,87 \text{ kg/h} \end{aligned}$$

$$\text{Gen} = 34352,87 \text{ kg/h}$$

$$\begin{array}{l} 34352,87 \text{ kg/h de Gen} \longrightarrow 100\% \text{ de Gen} \\ 530,16 \text{ kg/h de GPER} \longrightarrow Y\% \text{ de GPER} \end{array}$$

$$Y\% = \frac{494,92 \times 100}{34353,32} = 1,54 \%$$

$$\text{GPER}\% = 1,54\%$$

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Interprétation de résultats :

Le bilan matière dans un réacteur de polymérisation est grandement influencé par les pertes de charge, ce qui affecte directement le degré de polymérisation. À la sortie du réacteur, une faible perte de 1,54 % a été observée, grâce à l'optimisation des conditions opératoires, notamment la pureté de la charge d'alimentation. Les impuretés ou poisons dans les charges d'alimentation peuvent inhiber la polymérisation en perturbant les réactions de propagation des chaînes polymères. En éliminant ces impuretés, on favorise une réaction plus complète et efficace ainsi le taux de polymérisation peut augmenter, permettant d'atteindre un degré de polymérisation optimal plus rapidement.

La pureté de la charge qui peut être affectée par plusieurs facteurs, tels que la qualité des matières premières, les conditions de stockage et les processus de purification en amont, est cruciale non seulement pour l'opération, mais aussi pour le succès global du processus de polymérisation. Pour maximiser le degré de polymérisation et assurer la qualité du polymère produit, il est essentiel de maintenir une pureté élevée des charges d'alimentation. En surveillant attentivement cette condition opératoire, il est possible d'optimiser l'efficacité du processus et d'obtenir des produits de haute qualité.

Tableau III - 2 Bilan total des matières

ENTRÉES		SORTIES	
COMPOSÉS	QUANTITÉS kg/h	COMPOSÉS	QUANTITÉS kg/h
Éthylène frais GET.	17090.93	POLYÉTHYLÈNE GPOL	16414.14
		Polyéthylène à bas poids moléculaire GPOL.B	16.41
		éthylène non convertit GET.nc	341.81
Isobutane GIB	17000	Isobutane recyclé GIB.R	17000
Héxène GHX	256.36	Héxène non convertit GHX.nc	84.59
Catalyseur GCAT	5.58	Catalyseur non convertir GCAT.nc	1.76
Totale	34352,87	Totale :	34352,87
Pertes 530,16 kg/h			

III.3. Calcul du bilan thermique du réacteur :

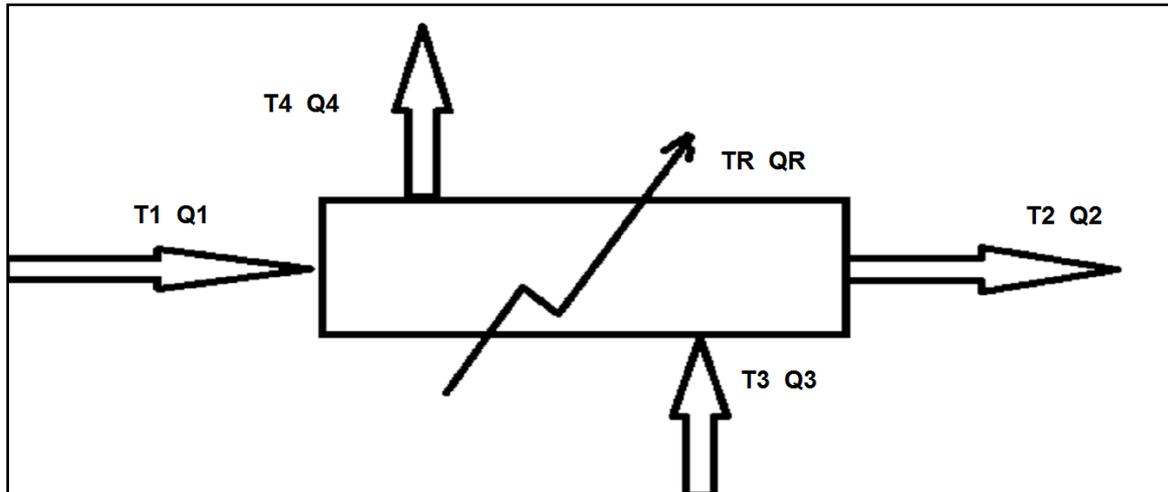


Figure III - 2 Schéma représente le bilan thermique total de réacteur

Le bilan thermique total du réacteur est :

$$Q_1 + Q_3 + Q_R = Q_4 + Q_2 + Q_P \quad (5)$$

- ❖ Q : la quantité de chaleur totale du réacteur.
- ❖ Q_1 : la quantité de chaleur apportée par le mélange injecté dans le réacteur à la température $T_1 = 38^\circ\text{C}$.
- ❖ Q_2 : la quantité de chaleur avec le slurry dans le réacteur à $T_2 = 95^\circ\text{C}$.
- ❖ Q_3 : la quantité de chaleur avec l'eau à la température $T_3 = 83^\circ\text{C}$.
- ❖ Q_4 : la quantité de chaleur absorbée par l'eau à la température T_4 .
- ❖ Q_R : la quantité de chaleur cédée par la réaction à la température $T_R = 95^\circ\text{C}$.
- ❖ Q_P : les pertes de chaleur.

III.3.1. Calcul de Q_1 :

La quantité de chaleur apportée par le mélange injecté dans le réacteur à la température $T_1=38^\circ\text{C}$.

$$Q_1 = QET_{38} + QIB_{38} \quad (6)$$

a) Calcul de QET_{38} :

$$QET_{38} = GET \times C_{pet} \times T_1 \quad (7)$$

QET_{38} : la quantité de chaleur apportée par l'éthylène injecté dans le réacteur à la température $T_1=38^\circ\text{C}$ kcal/h.

GET: débit d'éthylène frais. ($GET=17090,93\text{kg/h}$)

C_{pet} : la chaleur spécifique de l'éthylène à la température $T_1=38^\circ\text{C}$

$$C_{pet} = 0,55 + 5,3 \cdot 10^{-4} \cdot T_1 - 4,6 \cdot 10^{-6} \cdot P$$

P: pression de la réaction ($P=43\text{atm}$).

$$\begin{aligned} C_p &= 0,55 + (5,3 \cdot 10^{-4} \cdot 38) - (4,6 \cdot 10^{-6} \cdot 43) \\ &= 0,5699 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} QET_{38} &= 17090,93 \times 0,5699 \times 38 \\ &= 3,70 \times 10^5 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$QET_{38} = 3,70 \cdot 10^5 \text{ kcal/h}$

b) Calcul de $Q_{IB_{38}}$:

$$Q_{IB_{38}} = GIB \times C_{pIB} \times T_1 \quad (8)$$

$Q_{IB_{38}}$: la quantité de chaleur apportée par l'isobutane (kcal/h) injecté dans le réacteur à la température $T_1 = 38^\circ\text{C}$

GIB: débit d'isobutane. (GIB=17000kg/h)

C_{pIB} : la chaleur spécifique de l'isobutane (phase liquide) à la température 38°C à $T_1 = 38^\circ\text{C}$ (isobutane liquide)

$$C_{pIB} = H_1 / T_1$$

H_1 : l'enthalpie d'isobutane kcal/kg

$$H_1 = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} \times (0,403T_1 + 0,000405T_1^2)$$

ρ_{15} : la masse volumique de l'isobutane à la température $T_1 = 38^\circ\text{C}$

$$\rho_{15}^{15} = \rho_{4^{20}} + 5 \alpha$$

$\rho_{4^{20}}$: la masse volumique de l'iso butane à 20°C ($\rho_{20} = 0,6013 \text{ kg/m}^3$)

$$\alpha = 0,001828 - 0,00132 \rho_{4^{20}}$$

$$\alpha = 0,001828 - 0,00132 \times 0,6013$$

$$\alpha = 0,001$$

$$\rho_{15}^{15} = 0,6013 + 5 \times 0,001 = 0,606$$

$$\rho_{15}^{15} = 0,606 \text{ kg/m}^3$$

$$H_1 = \frac{1}{\sqrt{0,606}} \times (0,403 \times 38 + 0,000404 \times (38)^2)$$

$$H_1 = 20,34 \text{ kcal/kg}$$

$$C_{pIB} = \frac{20,34}{38} = 0,535 \text{ Kcal/Kg}^\circ \text{ C}$$

$$C_p IB = 0,535 \text{ Kcal/Kg}^\circ \text{ C}$$

$$Q_{IB38} = 17000 \times 0,535 \times 38 = 3,45 \times 10^5 \text{ Kcal/h}$$

$$Q_{IB38} = 3,45 \times 10^5 \text{ kcal/h}$$

La quantité de chaleur Q_1 :

$$Q_1 := Q_{ET} + Q_{IB} = 3,7 \times 10^5 + 3,45 \times 10^5 = 7,15 \times 10^5 \text{ kcal/h}$$

$$Q_1 = 7,15 \times 10^5 \text{ kcal/h}$$

III.3.2. Calcul de Q_2 :

La quantité de chaleur avec le mélange réactionnel slurry (polyéthylène, éthylène non convertit, isobutane recyclé) à la température $T_2 = 95^\circ \text{C}$.

$$Q_2 = Q_{ET.nc95} + Q_{IBR95} + Q_{POL95} \quad (9)$$

a) Calcul $Q_{ET.nc95}$:

$$Q_{ET.nc95} = Q_{ET.nc} \times C_{pet} \times T_2$$

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

QET.nc₉₅ : la quantité de chaleur avec l'éthylène non convertit à la température T₂=95°C.

GET.nc: débit d'éthylène non convertit(GET.nc=341.81kg/h)

Cpet : la chaleur spécifique de l'éthylène non convertit à la température T₁=38°C.

$$C_{pet} = 0,55 + 5,3 \times 10^{-4} \times T_2 - 4,6 \times 10^{-6} \times P$$

$$C_{pet} = 0,55 + (5,3 \times 10^{-4} \times 95) - (4,6 \times 10^{-6} \times 43)$$

$$= 0,6 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$$

$$C_{pet} = 0,6 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$$

$$Q_{ET.nc95} = 341.81 \times 0,6 \times 95 = 1.94 \times 10^4 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{ET.nc95} = 1.94 \times 10^4 \text{ kcal/h}$$

b) calcul **QIBR₉₅** :

$$Q_{IBR95} = G_{IBR95} \times C_{pIBR} \times T_2$$

QIBR₉₅: la quantité de chaleur avec l'isobutane recyclé à la température T₁=95°C.

QIBR₉₅: débit d'isobutane recyclé (GIB=17000kg/h)

C_{pIBR}: la chaleur spécifique de l'iso butane (phase gazeuse) à la température à T₂=95°C (isobutane gaz)

$$C_{pIBR} = H_2 / T_2$$

H₂: l'enthalpie d'isobutane recyclé (kcal/kg)

$$H_2 = (50,2 + 0,109T_2 + 0,00014T_2^2) \times (4 - p_{15}^{15}) - 73,8$$

p₁₅¹⁵ : la masse volumique de l'isobutane recyclé à la température T₂

$$p_{15}^{15} = p_4^{20} + 5 \quad (p_4^{20} = 0,6013 \text{ Kg/m}^3, = 0,001)$$

$$\rho_{15}^{15} = 0,606 \text{ Kg/m}^3$$

$$H_2 = (50,2 + 0,109 \times 95 + 0,00014(95)^2) \times (4 - 0,606) - 73,8 = 135,74$$

$$H_2 = 135,74 \text{ kcal/kg}$$

$$C_{pIBR} = \frac{135,74}{95} = 1,428 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$$

$$C_{pIBR} = 1.428 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$$

$$Q_{IBR95} = 17000 \times 1,428 \times 95 = 2.3 \times 10^6 \text{ kcal/h}$$

$$Q_{IBR95} = 2.3 \times 10^6 \text{ kcal/h}$$

c) Calcul QPOL

$$Q_{POL} = G_{POL} \times C_{pPOL} \times T_2 \quad (10)$$

QPOL : la quantité de chaleur avec le polyéthylène à la température $T_2 = 95^\circ\text{C}$

GPOL : débit de polyéthylène ($G_{POL} = 16414,14 \text{ kg/h}$ de polyéthylène à la température $T_2 = 95^\circ\text{C}$).

CpPOL: la chaleur spécifique

$$\begin{aligned} C_{pPOL} &= 0.498 + (8.10^{-4} \times T_2) \\ &= 0.498 + 8 \times 10^{-4} \times 95 \\ &= 0.574 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$C_{pPOL} = 0.574 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$$

$$\begin{aligned} Q_{POL} &= 16414.14 \times 0.574 \times 95 \\ &= 8,95 \times 10^5 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\boxed{Q_{POL}=8,95\times 10^5 \text{ kcal/h}}$$

La quantité de chaleur Q₂

$$\begin{aligned} Q_2 &= Q_{ET.nC_{95}} + Q_{IBR_{95}} + Q_{POL} & (11) \\ &= 1.94\times 10^4 + 2.3\times 10^6 + 8.95\times 10^5 \\ &= 3.2144\times 10^6 \text{ kcal/h} \end{aligned}$$

$$\boxed{Q_2=3.2144\times 10^6 \text{ kcal/h}}$$

III.3.3. Calcul Q_R

La quantité de chaleur cédée par la réaction à la température T_R=95°C

$$Q_R = G_{POL} \times \Delta H \quad (12)$$

G_{POL} : débit de polyéthylène (G_{POL}=16414.14kg/h)

ΔH : la chaleur dégagée par la réaction 800kcal/kg

$$Q_R = 16414.14 \times 800 = 1.313 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

$$\boxed{Q_R=1.313\times 10^7 \text{ kcal/h}}$$

III.3.4. Calcul Q₃ :

$$Q_3 = G_{\text{eau}} \times C_p \text{ eau} \times T_3 \quad (13)$$

G_{eau} : débit d'eau est : 2600 T/h

C_p eau : la chaleur spécifique de l'eau à T₃=83°C est : 0.960kcal/kg °C

$$Q_3 = 2600000 \times 0.960 \times 83 = 2.07 \times 10^8 \text{ kcal/h}$$

$$\boxed{Q_3=2.07\times 10^8 \text{ kcal/h}}$$

III.3.5.Calcul Q_4 :

Selon le bilan thermique, on a :

$$Q_4 = Q_1 + Q_3 + Q_R - Q_2 - Q_P \quad (14)$$

On prend $Q_P = 6 \times 10^6$ kcal/h, comme étant admissible :

$$Q_4 = 7,15 \times 10^5 + 2,07 \times 10^8 + 1,313 \times 10^7 - 3,2144 \times 10^6 - 6 \times 10^6$$

$$Q_4 = 2,11 \times 10^8 \text{ kcal/h}$$

$$Q_4 = 2,11 \times 10^8 \text{ kcal/h}$$

Calcul de T_4 :

$$Q_4 = G_{\text{eau}} \times C_p_{\text{eau}} \times T_4 \quad (15)$$

G_{eau} : débit d'eau ($G_{\text{eau}} = 2600 \text{ T/h}$)

C_p_{eau} : la chaleur spécifique d'eau à T_4 ($C_p_{\text{eau}} = 0,96 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$)

$$T_4 = \frac{Q_4}{G_{\text{eau}} \times C_p}$$

$$T_4 = \frac{2,11 \times 10^8}{2600000 \times 0,96}$$

$$T_4 = 84,54^\circ\text{C}$$

$$T_4 = 84,53^\circ\text{C}$$

Tableau III - 3 Bilan thermique total du réacteur.

ENTRÉES		SORTIES	
	QUANTITÉS kcal/h		QUANTITÉS kcal/h
Q_1	$7,15 \times 10^5$ kcal/h	Q_2	$3,2144 \times 10^6$ kcal/h
Q_3	$2,07 \times 10^8$ kcal/h	Q_4	$2,11 \times 10^8$ kcal/h
Q_R	$1,313 \times 10^7$ kcal/h	Q_P	6×10^6 kcal/h

Interprétation des résultats :

Il est crucial que la température du réacteur reste stable pendant la réaction, sans diminuer rapidement ni dépasser un écart de 1°C toutes les deux heures. Une observation montre que la différence de température entre l'eau de refroidissement à l'entrée et à la sortie est de 1,53°C, ce qui résulte du débit suffisant de l'eau de refroidissement pour maintenir la température de réaction constante dans le processus.

Maintenir une température stable grâce à ce débit assure la stabilité de la cinétique de réaction, ce qui garantit un taux de polymérisation optimal et une uniformité du degré de polymérisation. Un flux adéquat d'eau de refroidissement est indispensable pour maintenir une température de réaction idéale, favorisant ainsi un taux de polymérisation élevé et un degré de polymérisation optimal. En facilitant un échange thermique efficace, le système de refroidissement stabilise la réaction de polymérisation. Cela permet aux chaînes polymères de croître uniformément et garantit des propriétés finales constantes du polymère. Une variation de température peut perturber la cinétique de réaction et conduire à une qualité inégale du polymère. Par conséquent, le maintien d'une température constante est crucial pour produire des polymères de haute qualité.

III.4. Influence des conditions opératoires sur le degré de polymérisation de l'éthylène :

Le processus de polymérisation des polymères plastiques est complexe et multidimensionnel. Divers paramètres interagissent pour déterminer les propriétés finales du matériau tels que l'indice de fluidité (MFI) et la densité qui jouent un rôle crucial dans la caractérisation et la performance des polymères. Ces deux paramètres sont intimement liés au degré de polymérisation qui représente le nombre moyen de motifs répétitifs dans une chaîne polymère.

Dans cette partie, nous essayons d'explorer l'interaction entre ces trois variables en examinant comment se complètent-elles et s'influencent mutuellement.

Une fois ces relations comprises, nous pourrions mieux appréhender les processus de fabrication des polymères.

a) Indice de fluidité (MI)

L'indice de fluidité est défini comme le poids en grammes du polymère extrudé en 10 minutes à travers un orifice de 0,0825 pouces (0,20955 cm) à une température de 190°C lorsqu'il est soumis à une charge de 2160 g.

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 l'extrusion, le moulage ou la fabrication du polymère est facile. L'indice de fluidité du polyéthylène est principalement contrôlé par la température du réacteur. Au fur et à mesure que la température du réacteur augmente, l'indice de fluidité augmente.

1. Appareillage (Figure N° III.1) :

Pour réaliser cet essai, nous avons utilisé un plastomère : un appareillage composé d'un cylindre en acier, un piston en acier, des éléments chauffants et thermorégulateurs avec un

thermomètre, une filière en acier trempé, d'une charge amovible avec un outillage pour la mesurer et un autre outillage pour le nettoyage.

2. Mode opératoire :

- Porter l'appareil plastomère à une température de $190^{\circ}\text{C} \pm 2\text{C}^{\circ}$ pendant au moins 15 minutes, puis nettoyer le cylindre avec du coton et installer la filière.
- Verser 4g de la poudre prétraitée avec l'antioxydant (30 gr de la poudre pour 0,06 gr d'antioxydant) dans le cylindre et introduire le piston avec une légère pression
- Préchauffer le produit à analyser sans poids pendant trois minutes puis avec poids pendant trois autres minutes et couper ensuite la partie extrudée qui contient des bulles d'air.
- Laisser le produit s'écouler pendant dix minutes et couper d'un seul coup la partie extrudée.
- Peser enfin cette masse qui correspond au MI de ce produit en gr/10 min.



Figure III - 3 Appareillage utilisé pour mesurer l'indice de fluidité

III.4.1. Les paramètres influençant sur l'indice de fluidité :

III.4.1.1. 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.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

MI	0.57	0.62	0.65	0.69	0.71	0.72	0.73	0.85	0.95	1	1.26
T°C	102.43	102.6	102.78	102.88	102.99	1.3	103.01	103.03	103.05	103.07	103.15

Tableau III - 4 Variation de MI en fonction de la température du réacteur.

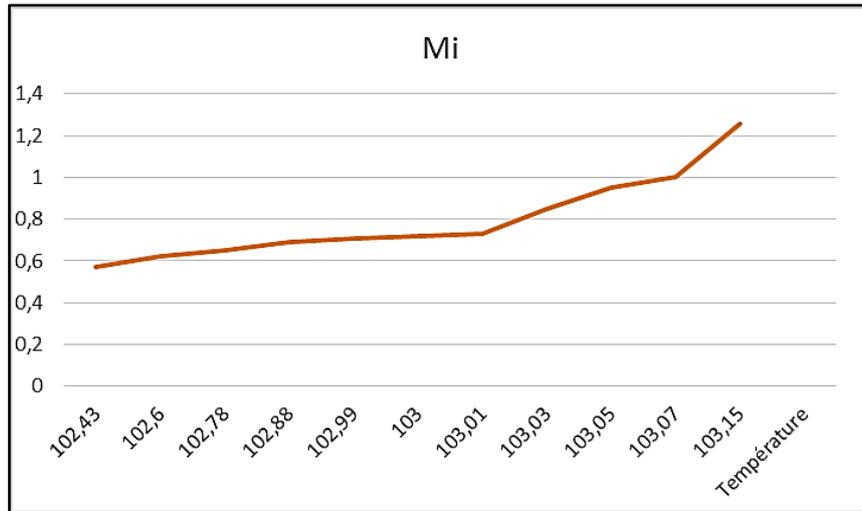


Figure III - 4 Variation du MI en fonction de la température du réacteur

Interprétation du graphique :

La température du réacteur est la deuxième variable la plus rapide à influencer l'indice de fluidité de la poudre dans le réacteur. Le graphe représente la variation de l'indice de fluidité en fonction de la température. On observe que l'indice de fluidité augmente proportionnellement à la température du réacteur.

La variation de la température a un effet direct sur l'indice de fluidité et est due à la réaction de dis-mutation qui est favorisée par l'augmentation de la température. Cette réaction est l'une des voies de terminaison des chaînes macromoléculaires en polymérisation radicalaire.

Les réactions de dis-mutation pendant la polymérisation peuvent entraîner des modifications du degré de polymérisation (DP) des polymères. Ces réactions impliquent le transfert d'un atome d'hydrogène d'une chaîne en croissance à une autre, formant des chaînes polymères plus courtes et réduisant le DP moyen du polymère final.

De plus, à des températures élevées, la dégradation thermique des monomères peut les fragmenter en espèces plus petites qui réagissent pour former des chaînes polymères avec un DP plus faible. Les réactions secondaires à haute température, comme la scission de chaîne, peuvent aussi contribuer à la formation de polymères avec un DP réduit, élargissant la

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

distribution des masses molaires avec une proportion accrue de chaînes courtes, modifiant ainsi la valeur moyenne du DP.

En résumé, lors de la polymérisation des polymères, les réactions de dis-mutation peuvent conduire à la création de chaînes plus courtes, à la dégradation des monomères, à des réactions secondaires et à une distribution élargie des masses molaires, ce qui entraîne une baisse du degré de polymérisation moyen du polymère final.

Il est important de contrôler avec précision les conditions de réaction afin de préserver la longueur des chaînes polymères souhaitée et les caractéristiques du polymère final.

III.4.1.2. La concentration de l'éthylène :

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

Tableau III - 5 variation de MI en fonction de la concentration de l'éthylène

MI	1.26	1	0.95	0.85	0.73	0.72	0.71	0.69	0.65	0.62	0.57
Concentration de l'éthylène%	2.5	2.7	3.1	3.5	3.8	4.1	4.5	5.0	5.3	5.8	6.5

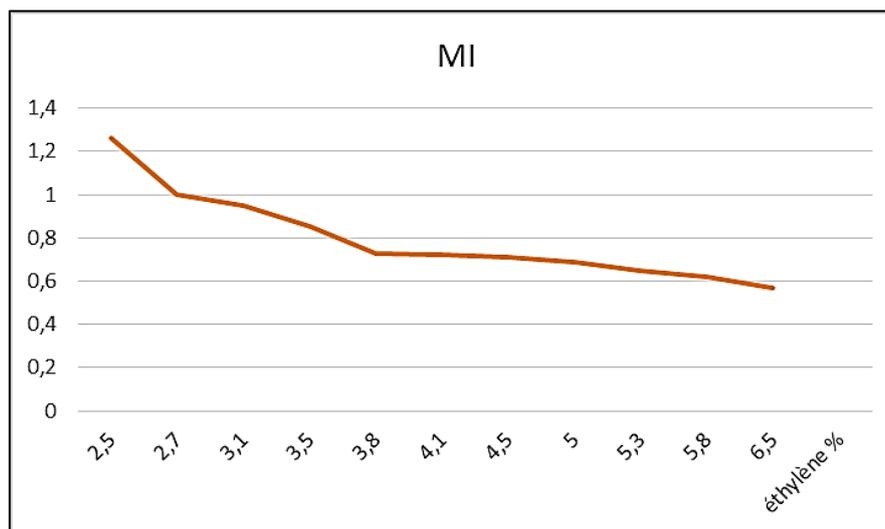


Figure III - 5 Variation de MI en fonction de la concentration de l'éthylène

Interprétation du graphique :

La concentration de l'éthylène est la variable qui influence le plus rapidement pour le changement de l'indice de fluidité de la poudre dans le réacteur.

Le graphe représentant la variation de l'indice de fluidité en fonction de la concentration de l'éthylène, montre que cette dernière est inversement proportionnelle à l'indice de fluidité.

Une augmentation de la concentration de l'éthylène peut prolonger la durée de la polymérisation, permettant ainsi la formation de chaînes polymères plus longues avant que le processus ne soit interrompu.

L'éthylène agit comme un monomère dans la réaction de polymérisation du polyéthylène haute densité (PEHD).

Lorsque la concentration de l'éthylène est élevée, il y a plus de monomères disponibles pour participer à la réaction de polymérisation. Cela signifie que les radicaux réactifs ont plus d'opportunités de réagir avec les monomères, prolongeant ainsi la croissance des chaînes polymères. Par conséquent, les chaînes polymères résultantes peuvent être plus longues.

Une concentration d'éthylène plus élevée favorise la formation de chaînes polymères plus longues, ce qui entraîne une diminution de l'indice de fluidité du polymère produit permettant ainsi l'augmentation de la masse moléculaire ainsi que le degré de polymérisation

b) Densité du Polymère :

La densité est déterminée par repérage et comparaison du niveau de l'échantillon stabilisé par rapport aux niveaux de standards à densité connue, se trouvant en permanence dans la colonne du liquide à gradients de densité.

La densité du polymère est surtout contrôlée par la quantité d'hexène-1 alimenté au réacteur.

1. Mode opératoire :

- Préparer les échantillons d'essai par moulage à thermo compression.
- Préparer et vérifier la colonne à gradient de densité et les équipements annexes (bain thermoplastique, thermo-hygromètre)
- Vérifier les conditions d'essai : Température à l'intérieur de la colonne $23^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$.
- Mouiller trois échantillons d'essai représentatifs avec le liquide le moins dense (isopropanol) puis les placer doucement dans la colonne
- Laisser le tube et les échantillons attendre l'équilibre (ce qui nécessite 10 minutes ou plus)
- Lire sur la règle, les hauteurs de chacun des flotteurs standards et des échantillons d'essai à travers leur centre en moyenne des trois valeurs de lecture.
- Calculer la valeur de la densité du PEHD à 23°C
- Présenter le résultat dans un rapport d'essai

Calculs :

Les densités des échantillons peuvent être déterminées graphiquement ou par repérage et calcul à partir de leurs niveaux dans la colonne.

Calcul graphique :

Tracer en grande échelle sur un graphique la position des flotteurs en fonction de leurs densités

Un facteur de corrélation minimal de 0,995 doit être obtenu pour montrer que la colonne est acceptable

Tracer les positions des spécimens inconnus sur la carte et lire leurs densités correspondantes

Calcul numérique :

Calculer la densité par interpolation comme suit :

Densité 23°C = $a + [(x - y) * (b - a) / (z - y)]$ où

a et b : densités des deux flotteurs standards supérieur et inférieur

y et z : hauteurs des deux flotteurs standards a et b respectivement



Figure III - 6 Appareillage utilisé pour mesurer la densité.

III.4.2. Paramètres influençant la densité du PEHD :

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

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant (**Tableau N° : III**)

Tableau III - 6 Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène

Densité	Hexène/éthylène
0,9590	2,7
0,9583	2,8
0,9579	2,9
0,9776	3
0,9570	3,1
0,9565	3,2
0,9563	3,3
0,9559	3,4
0,9554	3,5
0,9551	3,6
0,9548	3,7
0,9547	3,8
0,9538	3,9
0,9525	4

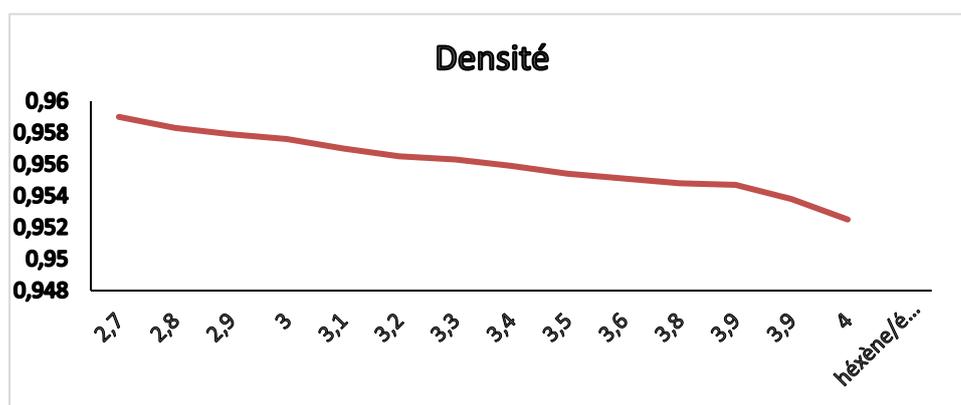


Figure III-7: Variation de la densité en fonction du rapport hexène/éthylène.

Interprétation du graphe :

D'après le graphique, nous constatons que plus le rapport hexène/éthylène augmente, plus la densité du polymère diminue et inversement.

L'hexène est un co-monomère employé dans le processus Phillips afin de modifier les caractéristiques du polyéthylène produit et en particulier, sa densité.

L'ajout d'hexène aux chaînes polymères modifie leur composition. À des niveaux d'hexène plus élevés, les chaînes polymères tendent à être moins linéaires et plus ramifiées.

Pour obtenir un polymère avec une densité comprise entre (0.9530-0.9580), il est nécessaire de travailler avec un rapport hexène/éthylène compris entre [2,9-3,9] kg d'hexène/ 1 tonne d'éthylène.

Il est essentiel de maintenir un rapport de poids hexène/éthylène constant dans le réacteur afin d'assurer une densité homogène dans le polymère, garantissant ainsi une cohérence dans la structure et les propriétés du polymère produit. Cela est crucial pour répondre aux exigences spécifiques des applications finales.

Nous notons aussi que les polymères avec une densité située au milieu de leur plage de densité, voire légèrement inférieure, présentent souvent une meilleure ESCR. Cela est dû à une combinaison de facteurs dont une distribution plus uniforme de la taille des cristallites, une moindre sensibilité aux stress environnementaux et une meilleure résistance à la fissuration.

De plus la diminution de la densité du polymère entraîne la diminution de sa masse moléculaire et ainsi son degré de polymérisation.

III.4.3. L'encrassement du réacteur (le fouling) :

Comme cité précédemment, les paramètres primaires à contrôler et qui influencent le degré de polymérisation du produit sont : la densité et l'indice de fluidité.

Leur contrôle se réalise en manipulant 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 permettent également d'éviter les risques qui pourraient se produire et provoquer l'encrassement du réacteur qui est un problème courant qui se manifeste par l'accumulation de dépôts indésirables sur les surfaces internes des réacteurs. Ces dépôts peuvent être issus de différentes sources et entraînent divers effets néfastes sur le processus de fabrication.

III.4.4.Types d'encrassement :

Encrassement copolymère : résulte de la violation de la courbe d'encrassement $T = f$ (Densité) (voir annexe VIII). La température est très élevée pour la densité du polymère à produire ou bien la densité est basse pour la température du fonctionnement du réacteur.

Selon le graphe de l'annexe VIII, la température maximale d'opération dans le réacteur est en fonction de la densité du polymère. Une diminution de celle-ci doit être accompagnée de la réduction correspondante de la température du réacteur.

Encrassement homopolymères : résulte de l'électricité statique lorsque de fines particules de poudre ou de catalyseur se collent aux parois du réacteur cela entraîne une réaction sur la paroi du réacteur formant un film qui se développe au cours du temps jusqu'à ce que le débit de circulation dans le réacteur se réduise et que le transfert de chaleur du réacteur dans le système de réfrigération devienne inefficace.

Encrassement par les solides : ce n'est pas un encrassement réel mais il a présente les mêmes indications que l'homopolymère et le copolymère foud.

Si le taux des solides dépasse 87% en volume dans le réacteur, le volume du polymère augmente provoquant une diminution du débit de circulation en raison de la résistance accrue, ce qui empêche la bonne circulation du mélange réactionnel. Cela peut entraîner l'endommagement de la pompe de circulation et le bouchage du réacteur.

III.4.5. Les signes d'encrassement :

En cas de baisse du débit de circulation du réacteur, on observe une augmentation de la puissance de la pompe.

La puissance de la pompe de circulation augmente rapidement car elle doit fournir davantage d'efforts pour assurer la circulation du mélange réactionnel dans le réacteur.

Des fluctuations apparaissent également dans les courbes de la température et la densité dans le réacteur et le coefficient de transfert de chaleur diminue. Cela indique que les parois intérieures du réacteur sont couvertes d'un film qui retarde le transfert de la chaleur entre les murs du réacteur et le système de réfrigération.

III.4.6. Encrassement solutions

Encrassement copolymère :

Réduction de la température du réacteur : Si l'encrassement est léger, réduire la température du réacteur de quelques dixièmes de degrés Celsius ($\frac{1}{2}$ °F).

Si l'encrassement est important, réduire la température du réacteur de plusieurs degrés Celsius (2 °F) immédiatement.

Augmentation du débit d'isobutane : Augmenter le débit d'isobutane entrant dans le réacteur pour déloger les solides et les particules gonflées, éliminer l'hexène-1 du réacteur.

Réduction du débit d'hexène-1 : Réduire le débit d'hexène-1 entrant dans le réacteur si l'encrassement est léger.

En cas d'encrassement sévère, arrêter complètement le débit d'hexène-1.

Homopolymère encrassement :

Augmenter la température du réacteur pour favoriser la dissolution du film, dans les années 1960 et 1970, lorsque ce type de problème se produisait, il fallait arrêter la réaction, diluer les

solides et augmenter la température du réacteur entre 230 et 232 °F (environ 110 et 111 °C) ensuite, on faisait circuler le contenu du réacteur jusqu'à ce que le film se dissolve sur les parois.

Encrassement par les solides :

Augmentation du débit de purge à l'isobutane : le débit de purge à l'isobutane doit être augmenté pour déloger les solides du réacteur

Augmenter le temps de séjour dans les décanteurs du réacteur : permettre l'évacuation d'une plus grande quantité de solides décantés avant l'ouverture des vannes PTO (Product Transfer Override) des décanteurs.

Note : Il est important de ne pas définir un temps de séjour trop long.

La plage habituelle du temps de séjour se situe entre 1,8 et 2,3 secondes.

En cas d'encrassement sévère, arrêter complètement le débit d'hexène-1.

Arrêt de la réaction en cas d'encrassement critique : Si l'encrassement du réacteur est très important, il est préférable d'arrêter la réaction (en anglais : "kill the reaction") plutôt que de devoir désobstruer physiquement le réacteur (en anglais : "unplug the Reactor") car arrêter la réaction est une procédure plus rapide et moins risquée que de devoir désobstruer physiquement le réacteur. On note aussi que le débouchage du réacteur peut être une opération longue et complexe.

PARTIE SECURITE
DANS LE COMPLEXE CP2K

IV. Sécurité dans le complexe CP2K :

La sécurité dans les sites industriels est cruciale pour protéger les travailleurs, les biens et l'environnement contre les multiples dangers associés aux opérations industrielles. Les risques incluent les accidents chimiques, les incendies, les blessures liées aux machines, entre autres. Des normes et réglementations strictes sont en place pour garantir la conformité et atténuer les risques. Les entreprises adoptent des approches de gestion des risques et investissent dans des technologies de sécurité pour prévenir les incidents. En combinant une compréhension des risques spécifiques avec des mesures proactives, les entreprises peuvent créer des environnements de travail plus sûrs et plus productifs.

Au sein du CP2K, la sécurité est prise en charge par un département spécial. Ce dernier supervise deux (02) services, qui se chargent d'appliquer toutes les mesures sur le terrain. Chaque service étant composé d'inspecteurs, de chefs de service, d'ingénieurs et des agents.

IV.1. Système anti incendie :

Le réseau d'eau anti-incendie est composé d'une canalisation souterraine annulaire d'une capacité de 1200 mètres cubes, fabriquée en acier au carbone. Cette canalisation est protégée contre la corrosion et l'agressivité du milieu grâce à un revêtement en bitume, et bénéficie également d'une protection cathodique.

IV.1.1. Pomperiez :

Pompe jocky : C'est une pompe unicellulaire entraînée par un moteur électrique qui a pour rôle le maintien de la pression au niveau du réseau à 12 kg/cm² et un débit = 62 m³ /h

Motos pompes : Deux pompes centrifuges entraînées par des moteurs électriques et ne démarrent qu'en cas de chute de pression au niveau du réseau eau anti incendie. Débit = 750 m³ /h Pression = 13 kg / cm²

Pompe diesel : Entraînée par un moteur diesel et ne démarre qu'en cas de rupture d'électricité, guidé par un groupe électrogène de secours. Débit = 1500 m³ /h et une pression = 13 kg/cm².

NB Les pompes de sécurité fonctionnent selon trois modes différents : automatique, semi-automatique (à distance depuis la salle de contrôle process) et manuel au niveau local.

IV.1.1.2. Capacités de stockage :

- Réservoir d'eau anti incendie (1ere source) de capacité 3400 m³, qui assure une autonomie de 04h dans les conditions optimales d'utilisation à plein débit sur toutes les bouches d'incendie
- Réservoir d'eau dessalée (2ème source) de capacité 2006 m³.
- Réservoir d'eau potable de capacité 250 m³.

Le réseau eau anti incendie est branché avec le circuit eau de mer

IV.1.1.3. Moyens matériels mobiles :

Le complexe CP2K dispose des moyens mobiles et tractables qui sont :

- Camion mixte à mousse (eau – émulseur) de capacité respectivement 6000 et 2000 litres.
- Camion à poudre de capacité 2000 kilogrammes.
- Extincteurs tractables à poudre et au CO₂.
- Extincteurs portables à poudre et au CO₂.
- Ambulance.

En plus des moyens sus cités, le complexe CP2K est conventionné avec la FIR et adhère aux différents plans d'organisations et d'interventions avec la protection civile, les autres complexes de la zone industrielle et les autorités.

- Plans d'interventions :
POI : plan d'organisation interne.
PSI : plan de sûreté interne.
- Organisations :
OGCU : organisation générale en cas d'urgence.
ORSEC : organisation régionale de la sécurité.
PAM : plan d'assistance mutuelle.

IV.1.1.4. Moyens humaines :

- Personnel prévention : 02 agents, un ingénieur et un technicien supérieur en sécurité industrielle.
- Personnel surveillance : 20 agents répartis en quatre équipes de quart au niveau des postes de contrôle.
- Personnel intervention : 12 techniciens d'intervention répartis en quatre équipes de quart, le personnel intervention a été formé par des exercices de simulation et initiation aux moyens de lutte contre incendie.

IV.2. Système auxiliaire :

Ce sont des systèmes fixes de détection reliés avec l'extinction automatique d'incendie.

1) Système d'extinction automatique au CO₂ :

Ce système est installé au niveau des sous-stations électriques N°1 et N°2 dans le but de protéger les installations contre les incendies résultant de divers incidents, tels que les courts-circuits, les défaillances matérielles et les surcharges électriques.

2) Système d'extinction à poudre :

Ce système est installé au niveau de la section de dilution du co-catalyseur TEA (tri-éthyle d'aluminium) car le mélange est pyrophérique (très inflammable) à une concentration supérieure à 12% dans l'air.

3) Système d'extinction à mousse :

L'unité à mousse est installée au niveau du bac de stockage d'héxène et des cigares d'isobutane.

4) Système de détection de gaz :

L'usine est équipée d'un système de détection de gaz, notamment un explosimètre. Les valeurs enregistrées par ce système seront affichées sur les tableaux de contrôle process localisés, permettant ainsi une exploitation efficace et une information du service sécurité.

5) Système de détection de feu :

L'usine est équipée d'un système de détection d'incendie comprenant des détecteurs de température, de fumée et infrarouges. Ces détecteurs sont installés au niveau des points sensibles de l'unité et à l'intérieur du magasin d'ensachage. Les valeurs enregistrées par ces détecteurs seront transmises à la salle de contrôle process pour l'unité et à la salle de veille sécurité pour le magasin d'ensachage et les locaux concernés.

6) Alarmes :

Toutes les zones d'exploitation et les locaux sont équipés d'alarmes incendie, comprenant des boutons poussoirs d'alerte jusqu'à des systèmes d'extinction automatique. Ces alarmes sont toutes reliées à la salle de contrôle sécurité, permettant une intervention rapide en cas d'urgence.

7) Système de mise à la terre :

Ce système a pour but la décharge du courant électrique vers la terre afin de prévenir toute accumulation d'électricité statique et ainsi éviter tout incident d'origine électrique.

8) Système antidéflagrant (ADF) :

Tous les équipements (machines, éclairage industriel ...etc.) sont situés dans les zones potentiellement dangereuses contenant des hydrocarbures sont dotés du système ADF ou de sécurité intrinsèques. Ces dispositifs sont conçus pour prévenir tout contact des conducteurs avec les produits inflammables, réduisant ainsi les risques d'incendie ou d'explosion.

9) Contrôle réglementaire des équipements soumis :

L'usine dispose d'un service d'inspection dédié qui effectue régulièrement des visites périodiques des équipements de procédé tels que les soupapes, les colonnes, les ballons et la tuyauterie. Ce service est également responsable de mener des réépreuves décennales en présence du personnel de sécurité et d'un organisme agréé externe à l'usine.

IV.3. Moyens de communication et alerte :

Le complexe CP2K, dispose des moyens suivants :

- De talkiewalkies pour les responsables de la sécurité, les techniciens d'intervention et les postes de garde.
- Des boutons poussoirs répartis à travers l'unité, locaux et prochainement au niveau des guérites.

- Du téléphone au niveau de tous les bureaux, du site de l'unité et prochainement au niveau des guérites.

IV.4. Produits et recommandations :

1. L'éthylène :

Service :

L'éthylène est le principal réactif du procédé. Les homopolymères contiennent seulement de l'éthylène polymérisé tandis que les copolymères ont de petites quantités de comonomères, en addition à l'éthylène.

Effets Physiologiques :

a) Inhalation :

L'éthylène provoque des effets anesthésiants dans de hautes concentrations de vapeur dans l'air, environ de 60 % en volume.

b) Contact avec la peau :

La vapeur n'a pas d'effets sur la peau. Cependant, le contact avec le liquide produit une brûlure due à ses effets congelant.

c) Contact avec les yeux :

La vapeur est essentiellement inerte avec les yeux. Cependant, à de hautes concentrations, elle produit un larmolement. Le contact avec le liquide produit des brûlures à cause de ses effets congelant.

Précautions :

Quand on accèdera à un dépôt contenant de hautes concentrations de vapeur ou de gaz, il faut être pourvu d'un appareil de respiration d'oxygène, autonome ou d'alimentation d'air. Là où il y a des risques d'éclaboussures de liquide, porter des lunettes de protection ou des masques.

Premiers secours :

1) Inhalation

Faire sortir la personne du milieu pollué. Si elle est inconsciente, lui procurer de l'oxygène et demander des soins médicaux.

2) Contact avec la peau

Laver avec du savon et de l'eau.

3) Contact avec les yeux :

En cas de contact du liquide avec les yeux, les rincer avec de l'eau pendant 15 minutes au moins. Si l'indisposition continue, demander des soins médicaux.

2- L'hexène :

Service :

L'hexène-1 est un co-monomère. Les co-monomères, dans de petites quantités, altèrent la structure moléculaire du polymère et changent donc ses propriétés physiques.

La densité du produit est contrôlée par l'addition d'hexène. D'autres propriétés qui s'en trouvent affectées, sont la flexibilité, la capacité de traitement, la cristallisation et la résistance.

Effets Physiologiques :

a) Inhalation :

L'inhalation de vapeur d'hexène-1 dans un mélange d'air/hexène, dans des concentrations inférieures à 1.000 ppm en volume, peut produire un léger mal au cœur. Si l'hexène se trouve dans des concentrations supérieures, l'inhalation produit des effets anesthésiants intenses. Dans des concentrations supérieures à 1 % en volume, elle peut provoquer des nausées, des vomissements, un manque de coordination mentale, langueur, inconscience, etc.

b) Contact avec la peau :

Un contact répété du liquide avec la peau, produit une irritation modérée avec rougeurs et sa déshydratation. Un contact continu pourrait causer d'autres complications dermiques.

c) Contact avec les yeux :

Le contact avec les yeux produit des démangeaisons et une irritation modérée du tissu conjonctif.

Précautions :

Si le contact avec le liquide est inévitable, porter des gants et des vêtements appropriés en néoprène, afin d'éviter le contact avec la peau. Si la peau entre en contact direct avec le liquide, appliquer une crème de protection. Pour éviter le contact avec les yeux, porter des lunettes de protection au moment de manipuler le liquide.

L'hexène-1 doit être utilisé dans un système fermé afin d'éviter les expositions à la vapeur. Les espaces fermés, à moins qu'ils soient pourvus de portes et fenêtres permettant une bonne ventilation naturelle, doivent disposer d'un système mécanique de ventilation.

Premiers secours :

1) Inhalation :

Exposer la personne à l'air frais et administrer de l'oxygène.

En cas de défaillance respiratoire, appliquer la respiration artificielle. Demander des soins médicaux rapidement.

2) Contact avec la peau :

Laver avec du savon et de l'eau rapidement. Enlever les vêtements contaminés par le liquide ; laver le vêtement avant de le réutiliser.

3) Contact avec les yeux :

Rincer les yeux avec de l'eau fraîche pendant 15 minutes au moins.

3- L'isobutane :

Service :

L'isobutane est le solvant utilisé dans le réacteur dans l'Usine de polyéthylène. L'éthylène réagit en présence d'un catalyseur pour former les particules de polyéthylène qui sont insolubles dans l'isobutane. L'isobutane sert de moyen de transport des particules de polyéthylène.

Effets Physiologiques :

a) Inhalation :

Des expositions de 15-60 minutes dans des milieux ayant des concentrations de vapeur de 15-25 % en volume, peuvent provoquer de légers effets anesthésiants. Dans des concentrations supérieures à 45 % en volume, on peut perdre connaissance en quelques minutes.

b) Contact avec la peau :

La vapeur n'a pas d'effets sur la peau. Cependant, le contact avec le liquide produit des brûlures dues à ses effets congelants.

c) Contact avec les yeux :

Le contact avec le liquide peut produire des brûlures dues à son effet congelants.

Précautions :

Quand on accèdera à un dépôt contenant de la vapeur ayant de hautes concentrations de ce produit, il faut être pourvu d'un appareil de respiration d'oxygène, autonome ou d'alimentation d'air. Là où il y a des risques d'éclaboussures de liquide, porter des lunettes de protection ou des masques.

Premiers secours :

1) Inhalation :

Faire sortir la personne à l'air frais, administrer de l'oxygène et demander des soins médicaux.

2) Contact avec la peau :

Laver la peau abondamment avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle récupère sa couleur normale. Demander des soins médicaux.

3) Contact avec les yeux :

En cas de contact du liquide avec les yeux, les rincer avec de l'eau fraîche pendant 15 minutes au moins. Si la douleur ou l'indisposition continuent, demander des soins médicaux.

4- L'hydrogène :

Service :

L'hydrogène s'utilise pour modifier la réaction moyennant contrôle de la longueur de la chaîne des molécules de polymère.

L'indice de fluidité est en fonction de la longueur de la chaîne de la molécule. Celui-ci augmente au fur et à mesure que diminue le poids moléculaire. Une haute concentration d'hydrogène augmente l'indice de fluidité.

Effets Physiologiques :

a) Inhalation :

Gaz inerte qui provoque l'asphyxie puisqu'il exclut ou déplace l'air.

b) Contact avec la peau :

Est inerte avec la peau.

c) Contact avec les yeux :

Est inerte avec les yeux.

Précautions :

Il faut prendre toutes les précautions nécessaires dérivant de son inflammabilité et explosibilité.

Premiers secours :

1) Inhalation :

Faire sortir la personne à l'air frais et administrer de l'oxygène. En cas de défaillance respiratoire, appliquer la respiration artificielle et demander des soins médicaux.

5- L'azote :

Service :

L'Azote a trois fonctions dans le procédé, comme gaz inerte ou gaz de blanketing, comme fluide de réchauffement dans les systèmes de régénération et comme purge du polymère, pour éliminer les hydrocarbures

Effets Physiologiques :

a) Inhalation :

Le gaz est physiologiquement inerte mais peut provoquer l'asphyxie à cause du déplacement de l'air.

b) Contact avec la peau :

Les vapeurs sont inertes.

c) Contact avec les yeux :

Les vapeurs sont inertes.

Précautions :

Son utilisation n'a besoin d'aucune précaution spéciale.

Premiers secours :

1) Inhalation :

Faire sortir la personne à l'air frais. En cas de défaillance respiratoire, appliquer la respiration artificielle et demander des soins médicaux.

6- Catalyseur de chrome, sans activation :

Effets Physiologiques :

Service :

Le catalyseur est le cœur du procédé. Le catalyseur favorise la polymérisation de l'éthylène dans le polyéthylène linéaire à chaîne droite. Les propriétés du polymère changent en fonction des conditions dans lesquelles le catalyseur s'active.

a) Inhalation :

Il irrite sérieusement les muqueuses du nez, de la bouche, de la gorge et des poumons.

b) Contact avec la peau :

La peau en contact avec la poudre de catalyseur s'irrite beaucoup. Elle peut produire des brûlures chimiques et causer une réaction allergique quand le contact avec la peau est constant.

c) Contact avec les yeux :

Les yeux en contact avec le catalyseur s'irritent beaucoup. Il peut produire des brûlures chimiques. Quand on manipule ce matériau, ne pas porter des lentilles de contact.

Précautions :

Si les systèmes de retenue et d'élimination de particules, prévus ne maintiennent pas la concentration de la poudre au-dessous des niveaux recommandés, il faudra travailler ou accéder aux lieux avec un respirateur de protection contre la poudre toxique.

Premiers secours :

1) Inhalation :

Maintenir le niveau de poudre dans l'atmosphère dans les limites recommandées. Faire sortir la personne à l'air frais. Si le malaise continue, demander des soins médicaux.

2) Contact avec la peau :

Laver avec de l'eau et du savon une fois le travail dans la zone du catalyseur terminé. S'il y avait des symptômes d'irritation, demander des soins médicaux.

3) Contact avec les yeux :

Rincer les yeux sous l'eau du robinet pendant 15 minutes et demander immédiatement des soins médicaux.

7- Catalyseur activé :

Effets Physiologiques :

Le trioxyde de chrome (CrO_3) a été identifié comme substance cancérigène pour l'être humain, par l'Agence Internationale pour la Recherche du Cancer (I.A.R.C.).

a) Inhalation :

L'inhalation continue ou intermittente de poudre de catalyseur activé, pendant de nombreuses années, peut produire des changements adverses des tissus du système pulmonaire et détériorer les reins.

b) Contact avec la peau :

La peau en contact avec la poudre de catalyseur s'irrite beaucoup. Elle peut produire une réaction allergique quand le contact avec le catalyseur est constant.

c) Contact avec les yeux :

Les yeux en contact continu avec le catalyseur s'irritent beaucoup. Il peut produire des brûlures chimiques. Quand on manipule ce matériau, ne pas porter des lentilles de contact.

Précautions :

Si les systèmes de retenue et d'élimination de particules, prévus ne maintiennent pas la concentration de la poudre au-dessous des niveaux recommandés, il faudra travailler ou accéder aux lieux avec un respirateur de protection contre la poudre toxique.

Premiers secours :

1) Inhalation :

Maintenir le niveau de poudre dans le milieu du travail dans les limites recommandées. Faire sortir la personne à l'air frais. Si on observe un malaise, demander des soins médicaux.

2) Contact avec la peau :

Laver avec de l'eau et du savon une fois le travail dans la zone du catalyseur terminé. S'il y avait des symptômes d'irritation, demander des soins médicaux.

3) Contact avec les yeux :

Rincer les yeux sous l'eau du robinet pendant 15 minutes et demander immédiatement des soins médicaux.

8- Di-éthyl de zinc (DEZ) :

Service :

Le DEZ s'utilise pour éliminer les poisons et faciliter la mise en marche du réacteur. Il est aussi alimenté de catalyseur de chrome pendant l'opération normale du réacteur afin d'augmenter la productivité du catalyseur.

Effets Physiologiques :

a) Inhalation :

La respiration de produits de combustion du DEZ provoque l'irritation des poumons. La décomposition thermique du produit cause des fumées toxiques d'oxyde de zinc.

b) Contact avec la peau :

La peau en contact avec le produit subit des brûlures chimiques et thermiques.

c) Contact avec les yeux :

Le contact avec le liquide ou la vapeur de ce produit provoque de sérieuses brûlures avec perte de vision possible.

Précautions :

Pendant l'opération normale, le personnel doit porter des lunettes de sécurité ou des masques de protection du visage, ainsi que des vêtements appropriés et des gants. Dans le cas d'éclaboussures éventuelles de liquide, porter des appareils de respiration.

Premiers secours :

1) Inhalation :

Faire sortir à l'air frais. Si la personne est inconsciente, administrer de l'oxygène. Recevoir des soins médicaux.

2) Contact avec la peau :

Laver rapidement avec de grandes quantités d'eau fraîche. Recevoir une attention médicale pour les brûlures s'étant produites. Ne pas essayer de neutraliser avec des agents chimiques.

3) Contact avec les yeux :

Rincer les yeux avec de l'eau fraîche en abondance jusqu'à ce que le médecin arrive. Maintenir les paupières écartées pendant le lavage pour s'assurer que l'eau arrive partout dans l'oeil. Ne pas essayer de neutraliser avec des agents chimiques.

9- Armostat 310 :

Service :

L'Armostat 310 est utilisé comme agent antistatique du polymère.

Effets Physiologiques

a) Inhalation :

Il n'est pas suffisamment volatil pour qu'il y ait un risque d'inhalation. Cependant, si ce produit se respire chaud, dans une concentration appréciable, il peut irriter les muqueuses du nez, de la gorge et des poumons.

b) Contact avec la peau :

En contact prolongé ou continu avec la peau, il peut provoquer une irritation.

c) Contact avec les yeux :

Le contact avec le liquide peut provoquer une irritation modérée des yeux.

Premiers secours :

1) Inhalation :

Évacuer la personne du milieu contaminé. Si elle présente des problèmes respiratoires, demander des soins médicaux.

2) Contact avec la peau :

Laver la peau avec de l'eau chaude. Protéger la peau d'un possible contact à l'aide de gants en néoprène et des manches longues. Enlever les vêtements contaminés et les laver avant de les réutiliser. S'il y a irritation, recevoir des soins médicaux.

3) Contact avec les yeux :

Laver immédiatement les yeux avec de l'eau pendant 15 minutes au moins. S'il y a irritation, recevoir des soins médicaux. Protéger les yeux des éclaboussures possibles de liquide par l'utilisation de masques ou de lunettes de protection.

10- Stadis 450 :

Service :

Le Stadis 450 est utilisé comme agent antistatique dans la polymérisation. Il augmente la conductivité électrique du fuel distillé et aide à réduire les dangers associés à la circulation du mélange de polymères.

Effets Physiologiques :

a) Inhalation :

C'est la voie la plus probable d'exposition à ce produit ; il affecte le système nerveux central et l'irritation du système respiratoire.

b) Contact avec la peau :

Peut provoquer une irritation cutanée de modérée à forte et une dermatite.

c) Contact avec les yeux :

Les éclaboussures de liquide dans les yeux produisent de l'irritation et un risque réversible.

Précautions :

Inflammable. Provoque des irritations. Maintenir hors de la portée de la chaleur, d'étincelles et de flammes ouvertes. Stocker dans des récipients fermés. Utiliser un système approprié de ventilation. Éviter le contact avec les yeux, la peau et les vêtements. Laver immédiatement après avoir travaillé avec le produit.

Premiers secours :

1) Inhalation :

Évacuer la personne à l'air frais. Administrer de l'oxygène ou la respiration artificielle si nécessaire.

2) Contact avec la peau :

Laver avec de l'eau et du savon. Laver les vêtements avant dès les réutiliser.

3) Contact avec les yeux :

Laver avec de l'eau pendant 15 minutes au moins. Recevoir des soins médicaux rapidement.

Conclusion

Conclusion

Bien que de nouvelles matières plastiques soient continuellement produites, le polyéthylène à haute densité (PEHD) reste largement prédominant notamment dans la production globale des polymères. Cela est dû à son rôle fondamental en tant que matière première dans l'industrie de transformation des polymères et des plastiques.

Au cours du siècle dernier, le PEHD a réussi à remplacer de nombreux matériaux dans divers domaines d'application, une tendance qui persiste encore aujourd'hui.

La demande mondiale en polyéthylène est constamment croissante et l'Algérie qui suit cette tendance, s'est dotée de l'unité "POLYMED" au sein du complexe CP2K dont l'objectif principal est la production d'une variété de grades de polyéthylène à haute densité ; certains étant plus dominants en quantité que d'autres et ce, en raison de la nécessité pour le CP2K de s'adapter aux fluctuations du marché et de répondre aux besoins spécifiques de sa clientèle.

Toute la production du CP2K est soumise à des tests de conformité rigoureux afin d'assurer une qualité optimale nécessaire à la fabrication des produits finis. Les principaux paramètres à contrôler pour ce faire, incluent : la densité et l'indice de fluidité (MI).

Le calcul de vérification que nous avons effectué a permis de déterminer que :

L'augmentation de la température du réacteur favorise une augmentation de l'indice de fluidité du PEHD.

L'augmentation de la concentration de l'éthylène induit une diminution de l'indice de fluidité du PEHD.

L'augmentation du rapport hexène/éthylène conduit à une baisse de la densité du PEHD.

Les caractéristiques souhaitées du PEHD sont donc obtenues en ajustant diverses variables telles que : la concentration de l'éthylène, la température du réacteur, le rapport hexène/éthylène et la pureté de la charge : une augmentation de la concentration de d'éthylène, une baisse de la température du réacteur, un rapport hexène/éthylène bas et une pureté de charge significative favorisent une augmentation du degré de polymérisation.

De ce fait, un contrôle efficace de ces paramètres permet une meilleure compréhension des spécificités du polymère et conduit ainsi à l'obtention d'un PEHD de qualité supérieure et par là même, une prévention de nombreux aléas tels que l'obstruction et l'encrassement du réacteur.

Liste des références

- [1] Weiss P. La chimie des polymères. . Université Médicale Virtuelle Francophone; 2010.
- [2] Agassant JF, Haudin JM. Mise en forme des polymères thermoplastiques, in M. Carrega et Coll., Matériaux industriels. Matériaux polymères. . Dunod, Paris; 2000.
- [3] Bost J. Matieres plastiques: II technologie plasturgie. . TEC & DOC. Paris; 1992.
- [4] COWIE J. M G. Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, . 3rd ed. Intertext Books.; 1973.
- [5] Y F, M.Gnanou. Chimie et physico-chimie des polymères. 4th ed. Dunod, Paris : s.n.; 2013.
- [6] Imane BOUDEBZA. Étude de la diffusion et de la perméation dans les polymères ,. . Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem; 2017.
- [7] J.-Beckers Lecomte. Physiques des matériaux, polymères. université de liège; 2009.
- [8] Manuel d'opération. CP2K, INTEDRA. 2001.
- [9] Alain G. Opérations unitaires. . Génie de la réaction chimique; 2000.
- [10] Nagwa. Fiche explicative de la leçon : polymérisation Chimie -Troisième secondaire. . 2024.
- [11] Le polyéthylène en ligne .Disponible sur : Independant Commodity Intelligence Services. 2024.
- [12] Bouterfa M. Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique « Effet de compatibilisant sur ce paramètre . mémoire de magister. 2011.
- [13] Kanaan C. Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants. Doctoral dissertation, Ph. D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 190 pages. 2006.
- [14] Commission européenne, document de référence sur les meilleures techniques disponibles ; fabrication des polymères. [En ligne]. 2007.
- [15] Charles E, Carraher Jr. Polymer chemistry, sixth edition. . Florida Atlantic University; 2003.
- [16] Paul C. H, Timothy P. L. Polymer chemistry, second edition. . 2007.
- [17] Jean Louis H, Françoise L. De la macromolécule au matériau polymère, synthèse et propriétés des chaînes . . Éditions Belin; 2006.
- [18] Tudos. Kinetics and Mechanism of polyreactions. . 1971.
- [19] Stevens MP. Polymer chemistry, an introduction. . university of Hartford; 1999.

Annexes

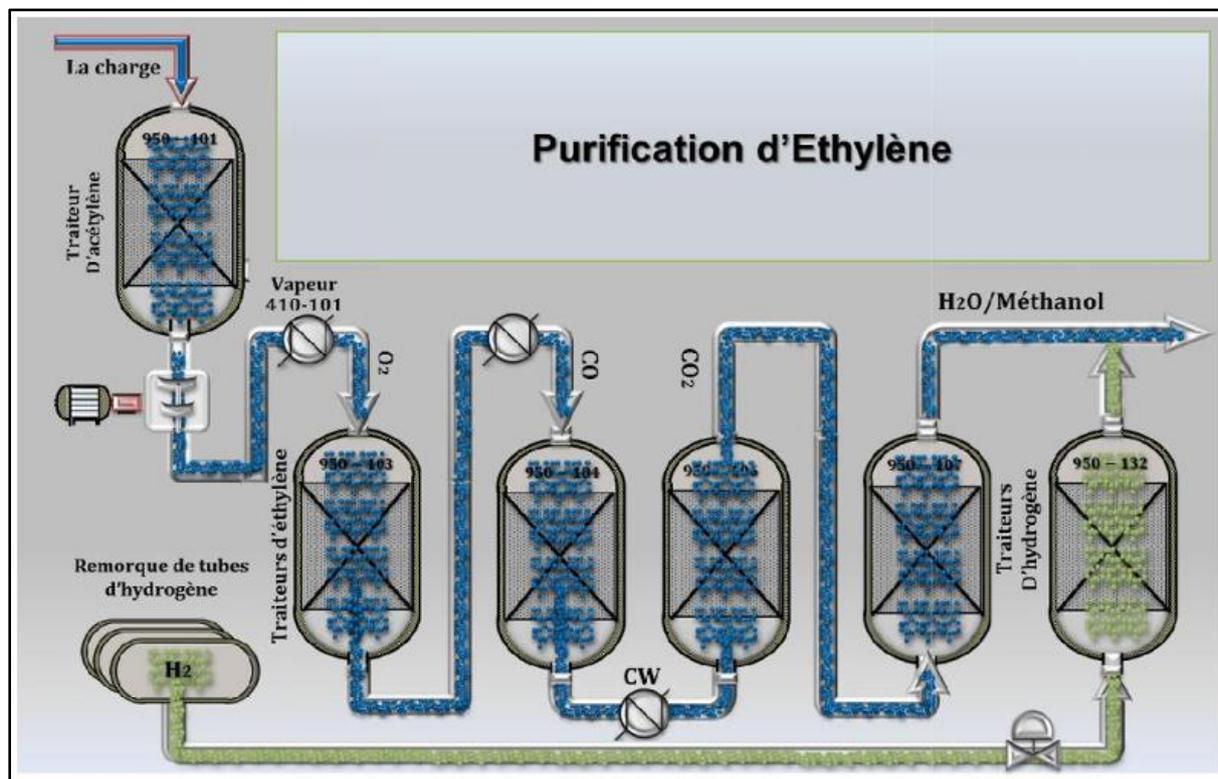
Annexe I : Tableau représentation des différents domaines d'utilisation des polymères.

Domaines	Exemples d'applications
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie.
Automobile	Mousse de pare choc, finition intérieure, sièges, cache du moteur, garde boue, pneu, volant, réservoir, poignée de porte...
Avion	Sièges, poignées, bacs de rangements, tuyaux de ventilation, gilet de sauvetage...
Industrie Au Tom Mobile	Système vitre claire, tapie, planches de bord, habillage intérieur, gainage de câbles...
Éolienne	Pales en composite, isolant, gaine des câbles...
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle...
Chaine de montage	Tapis roulant, guides, tuyaux, écran, manettes...
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boites aux lettres....
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuse, ordinateurs et caméras, radio et télévision, téléphone....
Industrie textile	Vêtements, fibres textile naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non tissés
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Sports-loisirs	DVD, bandes magnétiques, files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Les domaines alimentaires	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boites à œufs) ou industrie (flacon de détergent, sachets et sacs, casiers...)
Le matériel de maison	Meubles, vaisselles, accessoires...
Le secteur de construction	Les portes, peinture des murs des planes chaires et du plafond, conduit d'eau et l'assainissement...

Annexe II : Tableau Production annuelle du PEHD au niveau de CP2K

L'année	2009	2010	2011	2012
Quantité (tonnes)	30011	29640	10577,44	1307,13

Annexe III: schéma de traitement de l'éthylène



Annexe IV : schéma de traitement de l'isobutane

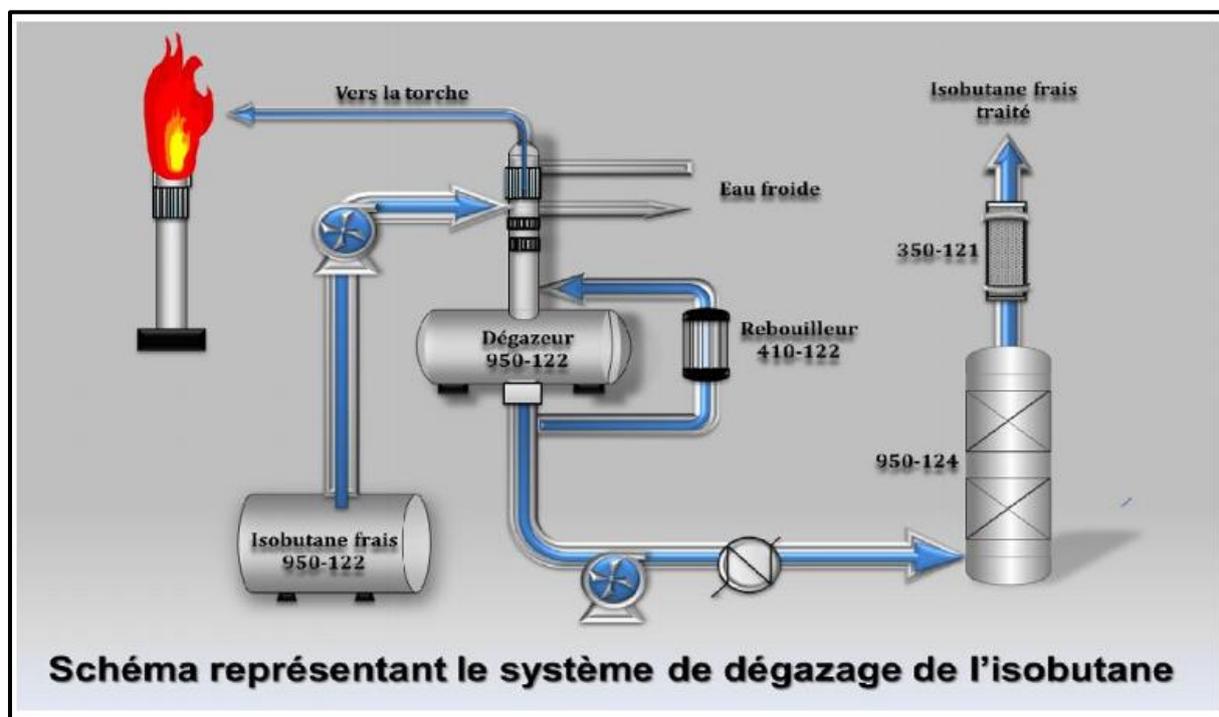
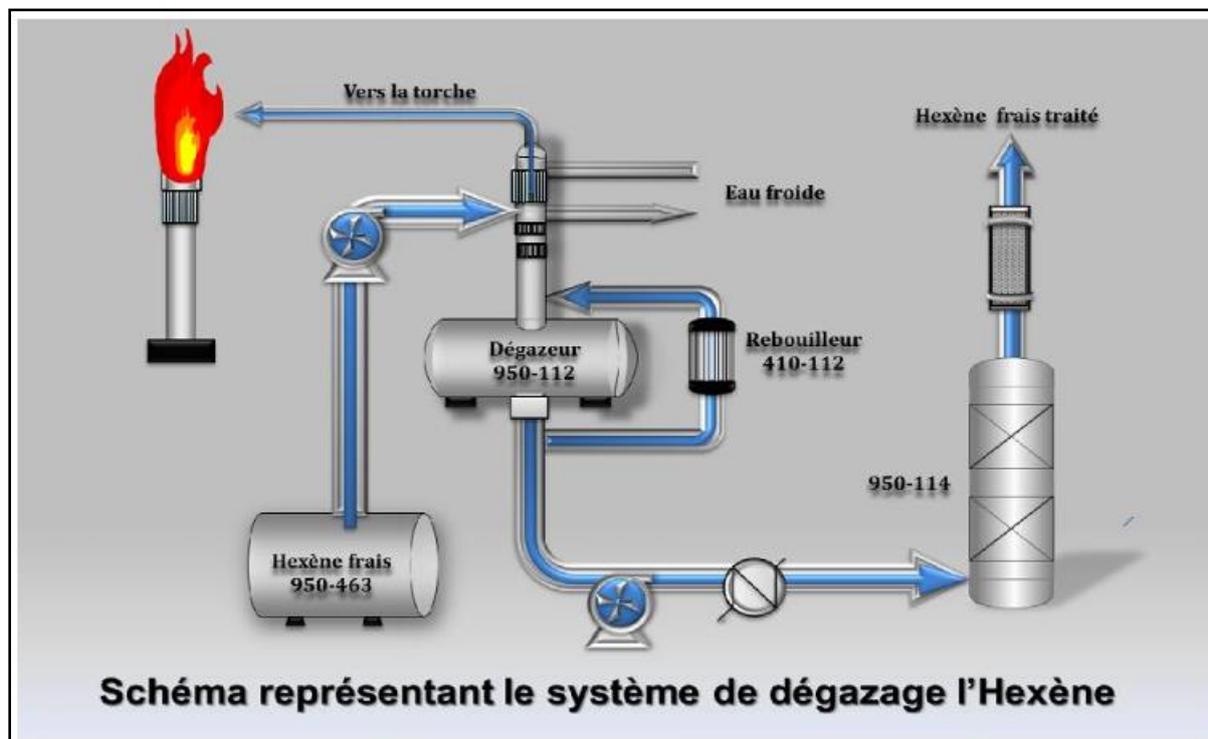
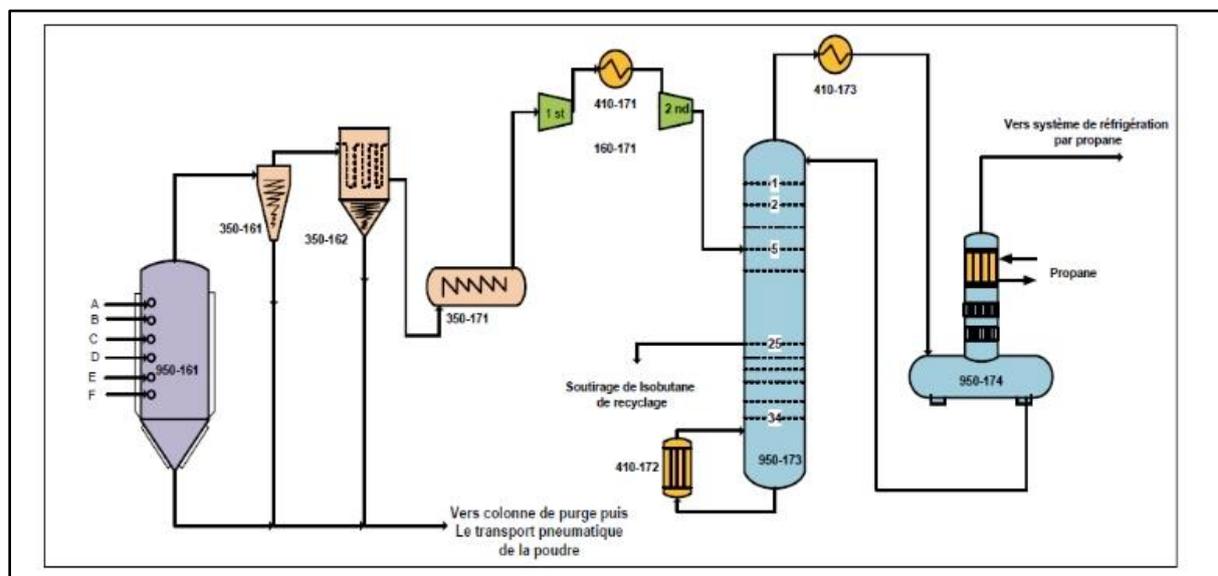


Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane

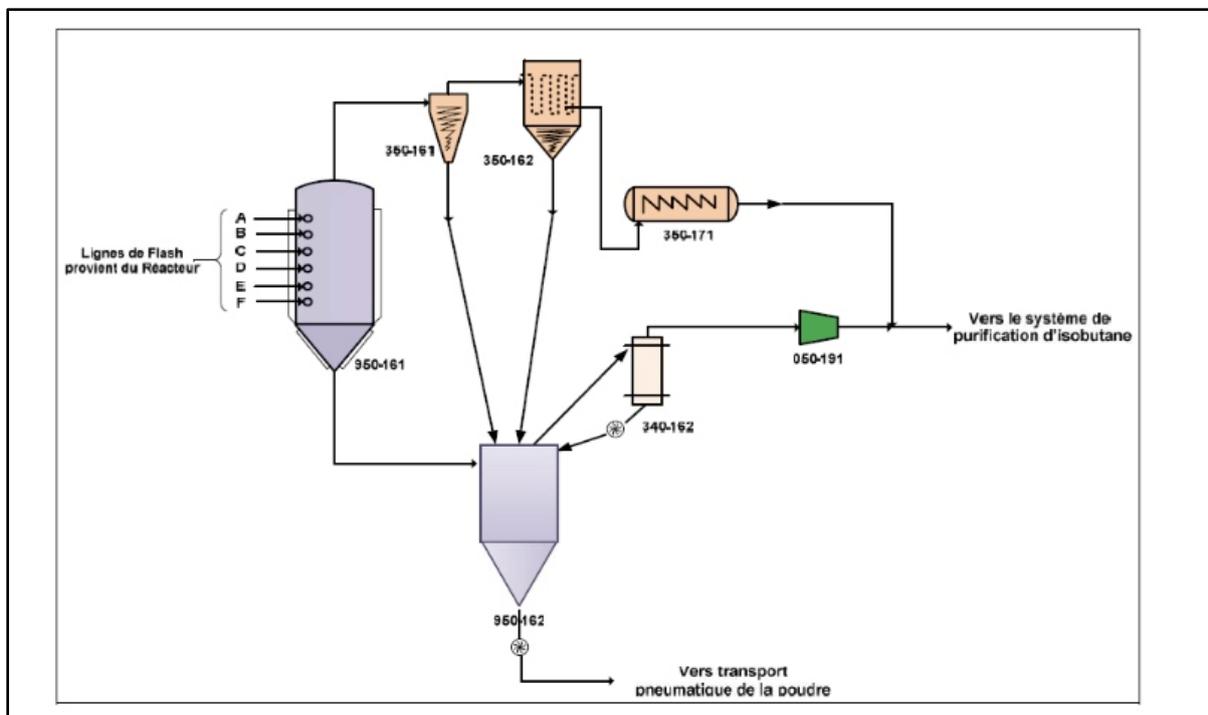
Annexe V : schéma de traitement de l'hexène



Annexe VI : système de purification de gaz de recyclage



Annexe VII : système de récupération du polymère



Annexe VIII : densité=f(T) FOULING CURVE

