

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université de 08 Mai 1945 – Guelma –

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

**Mémoire de Projet de Fin d'études**

**Master**

**Thème :**

---

---

**Etude du procédé de fabrication du polyéthylène à  
haute densité (PEHD)**

---

---

**Filière :** Génie des Procédés

**Spécialité :** Génie des Procédés des matériaux

**Présenté par :**

ALI LAOUAR Badreddine

KADRI Mohammed Cherif

**Sous la direction de :**

Pr. NEMAMCHA Abderrafik

Pr. MOUMENI Hayet

**Juin 2018**

## DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à ma très Chère Mère FATIHA, et le plus cher mon Père ABD ELHAMID, qui avec sa sagesse a su m'épauler et m'orienter vers l'aboutissement de mes études.

A mes frères : NEDJMEDDINE, ISMAIL, KHAIREDDINE, et ma sœur : IKRAM.

A mes grands pères : CHAABAN, ABD ELHAFID, et mes grandes mères : AZIZA, MBARKA.

A ma tante MOFIDA et son époux DJAMEL et ses enfants : SOHAIB, ISSAM, LINA SAGHIRA.

A ma tante SORAIA et son époux ABD EREZZAK et ses enfants : KHALED, BOUTAINA, RAID.

A ma tante RATIBA et son époux MOKHTAR et ses enfants : MOHAMMED, SAMIHA, KAMAR.

A mes cousins : KHALED, TOFIK, FATEH, ABDOU.

A mes chers amis : YASSIN, OUSSAMA, AMIN, BIMBO, SIRAJ, RAOUF.

A ma meilleure amie : MAYA.

A mes collègues : OUSSAMA, SAMIR, SEIF, ISMAIL, IDRIS, ABDOU, ZINOUE, NADJIB, RAMZI, ALI, ABD ELMALEK

A mon binôme : KADRI MED CHERIF et toute sa famille.

A tous les membres de ma promotion.

A tous mes enseignants depuis ma première année d'étude.

ALI LAOUAR Badreddine

## DEDICACES

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout simplement que : Je dédie ce travail à :

A Ma tendre Mère ISMAHANNE, vous représentez pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Vous avez fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

A Mon très cher Père YAZID, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail et le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

A mes deux sœur ASMA et OUMAIMA et à mon cher frère PIPOU.

A ma 2<sup>ème</sup> mère SOUHAILA et sa petit famille et bien sûr à ma tante CHAIMA.

A toute ma grande famille.

A mes très chers amis : RIAD, BADRI, MINOU, SAMIR, RAHMOUN, SEIF, ALI, HOUBA, NADJIB, OUSSAMA, ABDOU.

A tous les membres de ma promotion.

A ma meilleure amie SAFA.

A tous mes enseignants depuis ma première année d'étude.

A tous ceux qui me sens chers et que j'ai omis de citer.

KADRI Mohammed Cherif

## REMERCIEMENT

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant, c'est grâce à lui que ce travail a été réalisé. Et aussi à vous, prophète Mohammed (que la paix soit sur vous), j'adresse mes sincères salutations pour tout ce que vous avez donné à l'humanité.

Nos vifs remerciements vont à nos encadreurs professeur NEMAMCHA Abderrafik et professeur MOUMENI Hayet, pour avoir accepté d'encadrer ce travail et pour leurs conseils, aussi à Mr REZIOUAK F, pour son aide durant toute la période du stage.

Nos sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté d'évaluer notre travail.

A tous ceux qui ont contribué à l'avancement et la réalisation de ce mémoire, nous exprimons nos profonds remerciements.

# SOMMAIRE

<b>Remerciement</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	<b>iv</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>vi</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>01</b>
Chapitre I : Généralités sur les polymères.....	<b>03</b>
I.1. Introduction.....	<b>04</b>
I.2 Polymères.....	<b>04</b>
I.2.1. Historique de polymère.....	<b>04</b>
I.2.2. Définitions.....	<b>04</b>
I.2.2.1. Polymère.....	<b>04</b>
I.2.2.2. Monomère.....	<b>05</b>
I.2.3. Classification des polymères.....	<b>05</b>
I.2.3.1. Selon leur origine.....	<b>05</b>
I.2.3.2. Selon l'architecture.....	<b>05</b>
I.2.3.2.1. Les polymères linéaires.....	<b>06</b>
I.2.3.2.2. Les polymères ramifiés.....	<b>06</b>
I.2.3.2.3. Les polymères réticulés.....	<b>06</b>
I.2.3.3. Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique.....	<b>06</b>
I.2.3.4. Selon le comportement thermique.....	<b>08</b>
I.2.3.5. Selon la structure chimique.....	<b>09</b>
I.2.3.6. Selon la nature chimique.....	<b>09</b>
I.3. Polyéthylène.....	<b>10</b>
I.3.1. Historique du polyéthylène.....	<b>10</b>
I.3.2. Définitions.....	<b>10</b>
I.3.2.1. Les polyoléfines.....	<b>10</b>
I.3.2.2. Polyéthylène.....	<b>11</b>
I.3.3. Structure du polyéthylène.....	<b>11</b>
I.3.4. Les différents types de polyéthylène.....	<b>11</b>
I.4. Le polyéthylène à haute densité (PEHD).....	<b>12</b>
I.4.1. Présentation.....	<b>12</b>
I.4.2. Propriétés des polyéthylènes à haute densité.....	<b>12</b>
I.4.2.1. Le taux de cristallinité.....	<b>12</b>
I.4.2.2. La masse moléculaire.....	<b>12</b>
I.4.2.3. La distribution de la masse moléculaire.....	<b>13</b>
I.4.2.4. Propriétés rhéologiques .....	<b>13</b>
I.4.2.5. Propriétés mécaniques .....	<b>13</b>
I.4.2.6. Propriétés thermiques .....	<b>14</b>
I.4.2.7. Propriétés chimiques .....	<b>14</b>
I.4.2.8. Propriétés électriques.....	<b>14</b>
I.4.3. Caractéristiques générales des polyéthylènes.....	<b>14</b>
I.4.4. Les grades de PEHD.....	<b>15</b>
I.4.5. Utilisation.....	<b>16</b>
I.4.6. Le recyclage.....	<b>16</b>

I.4.7. Modes de synthèse des polyéthylènes.....	17
Chapitre II : Procédé de fabrication du polyéthylène à haute densité.....	18
II.1. Introduction.....	19
II.2. Fabrication.....	19
II.3. Procédés et catalyseurs de polymérisation.....	20
II.3.1. Le procédé Phillips .....	20
II.3.1.1. Les charges utilisées.....	21
II.3.1.2. Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation.....	21
II.3.2. Catalyseurs de polymérisation.....	21
II.4. Préparation et traitement des matières premières.....	22
II.4.1. Traitement d'éthylène.....	22
II.4.1.1. Élimination d'acétylène.....	23
II.4.1.2. Élimination d'oxygène.....	24
II.4.1.3. Élimination de monoxyde de carbone.....	25
II.4.1.4. Élimination de dioxyde de carbone.....	25
II.4.1.5. Élimination de H <sub>2</sub> O et méthanol.....	26
II.4.2. Traitements d'hexène.....	27
II.4.2.1. Colonne de dégazage d'hexène.....	28
II.4.2.2. Condenseur de la colonne dégazeuse d'hexène.....	28
II.4.2.3. Réservoir d'alimentation d'hexène.....	28
II.4.2.4. Rebouilleur de la colonne dégazeuse d'hexène.....	29
II.4.2.5. Séchage de l'hexène .....	29
II.4.3. Traitements d'isobutane frais.....	29
II.4.3.1. Colonne de dégazage d'isobutane frais.....	30
II.4.3.2. Condenseur de la colonne de dégazage d'isobutane frais.....	31
II.4.3.3. Dépôt d'alimentation d'isobutane frais.....	31
II.4.3.4. Rebouilleur de la colonne de dégazage d'isobutane frais.....	31
II.4.3.5. Séchage de l'isobutane frais.....	31
II.4.4. Traitements d'isobutane de recyclage.....	32
II.4.5. Traitements d'hydrogène.....	32
II.4.6. Activation de catalyseur.....	33
II.5. Le réacteur.....	34
II.5.1. Mécanisme réactionnel.....	37
II.5.2. Addition d'antistatique.....	38
II.5.3. Scavenger au réacteur.....	38
II.5.4. Activation du système d'inhibition.....	39
II.6. Chemin du produit.....	39
II.7. Les paramètres contrôlant la réaction de polymérisation dans le réacteur.....	44
II.7.1. Variables primaires.....	44
II.7.2. Variables secondaires.....	45
II.7.3. Variables divers.....	46

Chapitre III : Analyses physico-chimiques du polyéthylène à haute densité.....	47
III.1. Introduction.....	48
III.2. Matières premières utilisées .....	48
III.2.1. L'éthylène.....	48
III.2.2. L'hexane.....	48
III.2.3. L'isobutane.....	49
III.3. Les échantillons étudiés .....	50
III.3.1. Le polyéthylène à haute densité 5502.....	50
III.4. Caractérisation des échantillons.....	52
III.4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	52
III.4.1.1. Introduction.....	52
III.4.1.2. Appareillage utilisé.....	52
III.4.1.3. Mode opératoire.....	53
III.4.1.4. Résultat et discussion.....	54
III.4.2. Point de fusion .....	55
III.4.2.1. Introduction.....	55
III.4.2.2. Appareillage utilisé .....	55
III.4.2.3. Mode opératoire.....	56
III.4.2.4. Résultat et discussion.....	57
III.4.3. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	58
III.4.3.1. Introduction .....	58
III.4.3.2. Appareillage utilisé .....	59
III.4.3.3. Mode opératoire.....	60
III.4.3.4. Résultat et discussion.....	60
III.4.4. La densité.....	60
III.4.4.1. Introduction.....	60
III.4.4.2. Appareillage utilisé .....	61
III.4.4.3. Mode opératoire.....	62
III.4.4.4. Résultat et discussion.....	63
III.5. Conclusion.....	63
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>64</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>65</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>68</b>
<b>Résumé</b>	

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>Abréviations</b>	<b>Définition du terme</b>
PE	Polyéthylène
PEBD (LDPE)	Polyéthylène à Basse Densité, en anglais (polyéthylène low density)
PEBDL (LLDPE)	Polyéthylène à Basse Densité Linéaire, en anglais (linear low density polyéthylène)
PEBDR	Polyéthylène à Basse Densité Ramifié
PEHD	Polyéthylène à Haute Densité
PEMD (MDPE)	Polyéthylène à moyenne densité
BR	Polybutadiène
PBHT	Polybutadiène hydroxytéléchélique
NBR	Caoutchoucs nitrile, en anglais (nitrile butadiène rubber)
SBR	Polystyrène-co-butadiène, en anglais (styrène butadiène rubber)
SBS	Polystyrène-bloc-butadiène
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
PAA	Polyacide acrylique
PAM	Polyacrylamide
PMA	Polyacrylate de méthyle
PEA	Polyacrylate d'éthyle
PBA	Polyacrylate de butyle
PMVE	Polyvinyle méthyle éther
PVAL	Alcool polyvinylique
PVC	Polychlorure de vinyle
PVC-C	Polychlorure de vinyle surchloré
PVDC	Polychlorure de vinylidène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVF	Polyfluorure de vinyle
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
ETFE	Ethylène tétrafluoroéthylène
PFA	Perfluoroalkoxy
PAN	Polyacrilonitrile
PVAc	Polyacétat de vinyle
PVB	Polybutyral vinylique
PVP	Polyvinyl pyrrolidone
PP	Polypropylène
PELD	En anglais (polyéthylène low density)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PS	Polystyrène
PE-UHPM (UHMWPE)	Polyéthylène à Ultra Poids Moléculaire, en anglais (ultrahigh molecular weight polyéthylène)
PE-R (PEX)	Polyéthylène Réticulé, en anglais (cross linked polyéthylène)
PE-RHD (HDXLPE)	Polyéthylène Réticulé à Haute Densité, en anglais (high density cross-linked polyéthylène)
PE-TBD (VLDPE)	Polyéthylène à Très Basse Densité, en anglais (very low density polyethylene)
IF	Indice de Fluidité à chaud

IBM	International Business Machines
CP2K	Complexe de Pétrochimie N°2 SKIKDA
ENIP	Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques
PF	Procédés Phillips
XPF	Catalyse de Procédé Ziegler-Natta
TEA	Triéthyle amine
CP1K	Complexe de Pétrochimie N°1 SKIKDA
DCS	Distributed Control System
IR	InfraRouge
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
UV	UltraViolet
UV-VIS	UltraViolet-visible
ASTM	American Society for Testing Material en français (société américaine pour les essais des matériaux)

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : Classification des architectures macromoléculaires.....	<b>05</b>
<b>Figure I.2</b> : Représentatif du polyéthylène.....	<b>11</b>
<b>Figure I.3</b> : Signe de la propriété de recyclage.....	<b>16</b>
<b>Figure I.4</b> : Sigles Ruban de Möbius pour quelques polymères.....	<b>17</b>
<b>Figure II.1</b> : Position géographique du CP2K.....	<b>20</b>
<b>Figure II.2</b> : Structure d'un catalyseur de type oxyde de chrome.....	<b>21</b>
<b>Figure II.3</b> : Traitement de l'éthylène.....	<b>22</b>
<b>Figure II.4</b> : Zone de traitement de l'éthylène.....	<b>23</b>
<b>Figure II.5</b> : Traitement de l'hexène.....	<b>27</b>
<b>Figure II.6</b> : Schéma représentatif du système de dégazage de l'isobutane frais.....	<b>30</b>
<b>Figure II.7</b> : Traitement d'isobutane recyclé.....	<b>32</b>
<b>Figure II.8</b> : Traitement d'hydrogène.....	<b>33</b>
<b>Figure II.9</b> : Activation du catalyseur.....	<b>34</b>
<b>Figure II.10</b> : L'intérieur du réacteur.....	<b>34</b>
<b>Figure II.11</b> : Réacteur du procédé.....	<b>35</b>
<b>Figure II.12</b> : Schéma représente le réacteur et les lignes d'alimentation.....	<b>36</b>
<b>Figure II.13</b> : Schéma représente le system de refroidissement du réacteur.....	<b>37</b>
<b>Figure II.14</b> : Les pattes de décantation.....	<b>39</b>
<b>Figure II.15</b> : Photo des pattes de décantation.....	<b>40</b>
<b>Figure II.16</b> : La chambre de flash alternative.....	<b>41</b>
<b>Figure II.17</b> : Système de récupération de la poudre.....	<b>42</b>
<b>Figure II.18</b> : Principaux compartiments de l'extrudeuse.....	<b>43</b>
<b>Figure II.19</b> : Silos de stockage.....	<b>43</b>
<b>Figure II.20</b> : Produit ensaché et paletté.....	<b>44</b>
<b>Figure II.21</b> : L'effet de la température sur la densité de produit.....	<b>45</b>
<b>Figure II.22</b> : L'effet de la quantité d'hexène sur la densité de produit.....	<b>46</b>
<b>Figure III.1</b> : Formule développé d'éthylène.....	<b>48</b>
<b>Figure III.2</b> : Formule développé d'hexène.....	<b>49</b>
<b>Figure III.3</b> : Formule développé d'isobutane.....	<b>49</b>
<b>Figure III.4</b> : Photo des granulés de PEHD.....	<b>50</b>
<b>Figure III.5</b> : Photo de la poudre de PEHD.....	<b>51</b>
<b>Figure III.6</b> : Photo des échantillons dans le dessiccateur.....	<b>51</b>
<b>Figure III.7</b> : Photo de l'appareil Cary 630 FTIR utilisé dans l'analyse IR.....	<b>53</b>
<b>Figure III.8</b> : Spectre infrarouge de PEHD.....	<b>54</b>
<b>Figure III.9</b> : Photo de l'appareil banc kofler.....	<b>56</b>
<b>Figure III.10</b> : Déroulement de l'expérience.....	<b>57</b>
<b>Figure III.11</b> : L'appareil UV-visible DR6000.....	<b>59</b>
<b>Figure III.12</b> : Spectre UV-visible du PEHD.....	<b>60</b>
<b>Figure III.13</b> : Appareillage des deux colonnes à gradient de densité.....	<b>61</b>
<b>Figure III.14</b> : Photo de la presse.....	<b>62</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> : Quelques caractéristiques du PEHD.....	<b>15</b>
<b>Tableau I.2</b> : Les différents grades de PEHD.....	<b>15</b>
<b>Tableau II.1</b> : Quantité des matières utilisées.....	<b>21</b>
<b>Tableau II.2</b> : Composition d'éthylène avant traitement.....	<b>23</b>
<b>Tableau II.3</b> : La composition du catalyseur.....	<b>24</b>
<b>Tableau II.4</b> : La composition du catalyseur.....	<b>26</b>
<b>Tableau II.5</b> : La composition de l'hexène avant traitement.....	<b>28</b>
<b>Tableau II.6</b> : La composition d'isobutane avant traitement.....	<b>30</b>
<b>Tableau II.7</b> : La composition d'hydrogène avant traitement.....	<b>33</b>
<b>Tableau III.1</b> : Résultat de l'expérience.....	<b>57</b>
<b>Tableau III.2</b> : Calcul de la densité.....	<b>63</b>

# INTRODUCTION GENERALE

Au cours de la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, les polymères ont fait l'objet d'un intérêt croissant de la part des industriels. L'objectif était d'aboutir à la production et la mise sur le marché de matériaux ayant de bonnes propriétés mécaniques pouvant se substituer aux métaux et autres matériaux.

La production et la consommation des matières polymères sont ainsi devenues un critère de développement des pays. En effet, une course a été déclenchée afin de mettre à jour de nouveaux procédés donnant naissance à de nouveaux matériaux fonctionnels. Pour mettre en œuvre correctement ces matériaux, il est important de connaître leur mécanisme de réaction avec leurs avantages et leurs inconvénients spécifiques. Quel que soit la technique de polymérisation, les réactions de la synthèse chimique des polymères sont effectuées selon deux types principaux. Il y'a la polymérisation par étape qui est «la polycondensation» dont les réactions sont simples, équilibrées et constituent en l'union de molécules polyfonctionnelles par réactions habituelles d'estérification, d'amidation, d'anhydridation etc. Le deuxième type est la polymérisation en chaîne pour laquelle un centre actif initial (ion ou radical) permet la formation d'une chaîne polymérique.

Les polyéthylènes (PE) font partie des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible. Mais ils sont de nature différente selon les modes de polymérisation. A partir d'un procédé à haute pression, on obtient un polymère très ramifié appelé le polyéthylène basse densité PEBD (il contient deux types principaux : le polyéthylène basse densité linéaire PEBDL et le polyéthylène basse densité ramifié PEBDR). A l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEHD. Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEMD (moyenne densité).

Pour mettre en œuvre correctement ces matériaux, il est important de connaître leur mécanisme de réaction avec leurs avantages et leurs inconvénients spécifiques.

C'est dans cette optique que s'insère l'objet de notre travail il consiste à le suivie de la production du polyéthylène à haute densité (PEHD) et procéder à la l'identification et la confirmation du produit obtenu par des analyses physicochimiques.

Notre manuscrit est structuré en introduction générale, trois chapitres et conclusion générale.

Le premier chapitre : Généralités sur les polymères, Le deuxième chapitre : Procédés de fabrication de polyéthylène à haute densité, Le dernier chapitre : Analyses physico-chimiques du polyéthylène à haute densité.

Chapitre I :

Généralités sur les polymères

## **I.1. Introduction**

Les matériaux polymères (polymère = plusieurs unités, en grec), appelés aussi matières plastiques, sont des matériaux organiques composés essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Leur principale caractéristique est leurs points spécifiques faibles, est par rapport à l'acier et les céramiques. Ces produits sont nés de la recherche scientifique intensive du XXe siècle notamment. Les bases scientifiques nécessaires à leur développement ultérieur étaient fondées, donc le milieu des années 1920 [1].

Le polyéthylène existe dans divers produits: plastiques pour envelopper, couches superposées pour les cartons d'emballage, jouets et produits industriels moulés par injection, produits tels que les bouteilles de détergents utilisées dans les tâches domestiques, moulées par soufflage, revêtements de câbles et tuyauteries pour le transport de gaz et de liquides, ne sont que quelques-unes des applications actuelles du polyéthylène [2].

## **I.2. Polymères**

### **I.2.1. Historique de polymère**

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger, professeur de chimie à l'école polytechnique fédérale de Zurich entre 1912 et 1926, ensuite professeur à Fribourg-en-Brisgau et notamment Prix Nobel de chimie en 1953, en a été l'un des principaux artisans [3].

Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides [4].

### **I.2.2. Définitions**

#### **I.2.2.1. Polymère**

La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celles des molécules

simples ; il en résulte, pour le polymère résultant, des propriétés nouvelles utilisables, en particulier, dans le domaine des matériaux structuraux [5].

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

### I.2.2.2. Monomère

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire [6].

### I.2.3. Classification des polymères

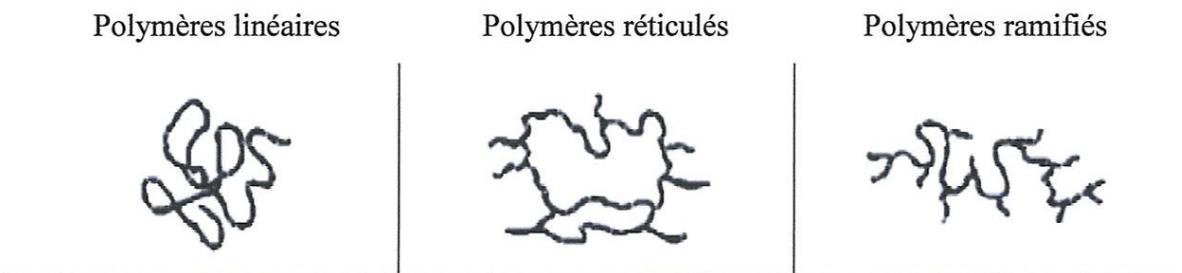
Les polymères peuvent être classés selon divers critères, qui ne s'excluent pas les uns les autres :

#### I.2.3.1. Selon leur origine

- Polymères naturels : biopolymères : ce sont des polymères formés par les organismes vivants.
- Polymères artificiels : ces polymères sont obtenus par modification chimique d'un polymère naturel d'origine :
  - Végétale : la cellulose est extraite, entre autres, du bois et du coton puis transformée en esters de cellulose, éthers de cellulose...
  - Animale : la caséine du lait mélangée au formaldéhyde donne la Galalithe...
  - Polymères synthétiques : polymères préparés par polymérisation de molécules monomères : polystyrène, polyisoprène synthétique [7].

#### I.2.3.2. Selon l'architecture

Les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment.



*Figure I.1 : Classification des architectures macromoléculaires [8].*

### **I.2.3.2.1. Les polymères linéaires**

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

### **I.2.3.2.2. Les polymères ramifiés**

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

### **I.2.3.2.3. Les polymères réticulés**

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [6].

### **I.2.3.3. Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique**

Un polymère peut être :

- Organique ;
- Inorganique : les polymères inorganiques sont des polymères dont le squelette ne comporte pas d'atomes de carbone ;
- Hybride : les polymères hybrides sont des polymères qui comprennent des composés organiques et inorganiques.

Un polymère peut être aussi :

- Homo-chaînes : un polymère homo-chaîne a une chaîne principale construite avec les atomes d'un seul élément ;
- Hétéro-chaînes : un polymère hétéro-chaîne a une chaîne principale construite avec les atomes de plus d'un type d'éléments.

Exemples de polymères organiques homo-chaînes carbone-carbone :

- a) Les polyoléfines (ou polyalcènes) ;**
- b) Les polyalcadiènes (polymères de diènes) ;**

- Le polybutadiène (BR) et ses copolymères : polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT), poly(acrylonitrile-co-butadiène) (NBR, « caoutchouc nitrile »), poly(styrène-co-butadiène) (SBR), poly(styrène-bloc-butadiène) (SBS), poly(acrylonitrile-co-butadiène-co-styrène) (ABS).
- Polyisoprène synthétique (IR), polychloroprène (CR), poly(styrène-Coacrylonitrile) (SAN), polyacétylène (PAC), poly(isobutène-co-isoprène) (IIR, « caoutchouc butyle »).

**c) Les polymères acryliques :**

- Polyacryliques :  $-(\text{ROCO})\text{CHCH}_2)_n-$  : poly(acide acrylique) (PAA), polyacrylates, polyacrylamide (PAM), poly(acrylates d'alkyles) (poly(acrylate de méthyle) (PMA), poly(acrylate d'éthyle) (PEA), poly(acrylate de butyle) (PBA)).
- Polyméthacryliques :  $-(\text{ROCO})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)_n-$  : poly(acide méthacrylique) (PMA) et polyméthacrylates.

**d) Les polymères vinyliques :**

- Polyvinyléthers :  $-(\text{ROCHCH}_2)_n-$  : polyvinyle méthyle éther (PMVE), polyvinyle éthyle éther, polyvinyle isobutyle éther.
- Polyvinylalcools : alcool polyvinylique (PVAL)  $-(\text{HOCHCH}_2)_n-$  ...
- Polyvinylcétones :  $-(\text{RCOCHCH}_2)_n-$  : polyvinyle méthyle cétone.
- Polyvinyliques halogénés :  $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)_n-$  avec R pouvant être un H ou un X (halogène) :  
 Polyvinyliques chlorés : poly(chlorure de vinyle) (PVC), poly(chlorure de vinyle) surchloré (PVC-C), poly(chlorure de vinylidène) (PVDC).  
 Polyvinyliques fluorés : polytétrafluoroéthylène (PTFE), poly(fluorure de vinyle) (PVF), poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), perfluoroalkoxy (PFA).
- Polyvinyliques nitrilés : polyacrylonitrile (PAN)  $-(\text{NCCHCH}_2)_n-$ .
- Polyvinylesters :  $-(\text{RCOOCHCH}_2)_n-$  : poly(acétate de vinyle) (PVAc).
- Polyvinylacétals : poly(butyral vinylique) (PVB), poly(formal vinylique), poly(acétal vinylique).
- Polyvinylpyridine.
- Polyvinylpyrrolidone (PVP).

**e) Les polymères styréniques ;**

**f) Les polymères arylènealkylènes :  $-(\text{Ar}-(\text{CH}_2))_n-$**

Exemples de polymères organiques hétéro-chaînes carbonées-hétéroatome : les familles de polymères les plus connues sont listées ci-dessous selon le fonctionnel constituant leur chaîne squelettique :

- Oxygène : polyéthers, polyesters, polycarbonates, polyanhydrides.
- Azote : polyamines, polyimines, polyamides, polyurées, polyimides.
- Oxygène-azote : polyuréthanes.
- Oxygène-soufre : polysulfones... [7].

#### **I.2.3.4. Selon le comportement thermique**

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

##### **a) Les thermoplastiques**

Ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent 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 et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [9].

##### **b) Les thermodurcissables**

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermo durcies ou thermo rigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [10].

##### **c) Les élastomères**

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [11].

### **I.2.3.5. Selon la structure chimique**

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

#### **a) Les homopolymères**

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes.

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve : Les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

#### **b) Les copolymères**

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons : le mode statistique, alterné, séquencé et greffé [12].

### **I.2.3.6. Selon la nature chimique**

On distingue des polymères minéraux, les polymères organiques et les polymères mixtes, ces derniers comportent à la fois des groupements organiques et minéraux.

#### **a) Polymères minéraux**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple (diamant, graphite, phosphore, soufre ...) soit de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes (silicates, acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

#### **b) Polymères organiques**

C'est la classe la plus riche, les principaux polymères organiques de synthèse sont (les polyoléfines, les polydiènes, les polyvinyles, les polyacryliques, les polyamides, les polyesters, les polyuréthanes et les polycarbonates).

#### **c) Polymères mixtes**

Ils sont doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ( $\sim 300 - 350^\circ\text{C}$ ), ils connaissent depuis quelques années des progrès constants tant sur le plan de la généralisation de leur utilisation que sur le plan de la mise au point de produits nouveaux.

L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux. Les grands représentants de cette classe sont surtout les silicones (ou polysiloxanes) [13].

### **I.3. Polyéthylène**

#### **I.3.1. Historique du polyéthylène**

L'histoire et le développement du polyéthylène est assez récente. A partir des expériences développées au début des années 30 par la "IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES" (Angleterre), a été obtenue une substance blanche et pâle résultant de l'essai de faire réagir de l'éthylène à haute pression. Cette substance fut identifiée comme de l'éthylène polymérisé.

Ce polyéthylène est couramment appelé polyéthylène à basse densité et il est produit à haute pression (1000 à 3000 kg/cm<sup>2</sup>).

Les essais réalisés sur le polyéthylène révélèrent d'excellentes propriétés diélectriques et de haute résistance. Concrètement, sa résistance à l'eau en fait un parfait isolant pour les câbles sous-marins.

Le polyéthylène à basse densité, est utilisé sous forme de films et plaques, revêtements de papier, revêtements pour câbles et produits moulés par injection. La majeure partie est utilisée sous forme de films, ce qui représente 30 % des ventes. Pendant les années 50, de nouvelles techniques ont été développées pour la production de polyéthylène avec différents catalyseurs et conditions d'opération, particulièrement à basse pression au lieu de haute pression [14].

#### **I.3.2. Définitions**

##### **I.3.2.1. Les polyoléfines**

On appelle polyoléfines les polymères dérivés de la polymérisation de l'éthylène, dans lesquels on peut substituer des hydrogènes par un groupement différent.

La formule générale est  $-(CH_2-CRR')_n-$ , où R et R' peuvent être l'atome d'hydrogène (H) ou les radicaux alkyle apolaires  $-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_3$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)_2$ .

Les polyoléfines forment la plus importante famille de matières plastiques, avec quatre représentants (PP, HDPE, LDPE, LLDPE) parmi les plastiques de grande consommation [15].

### I.3.2.2. Polyéthylène

Les polyéthylènes font partis de la famille des polyoléfines.

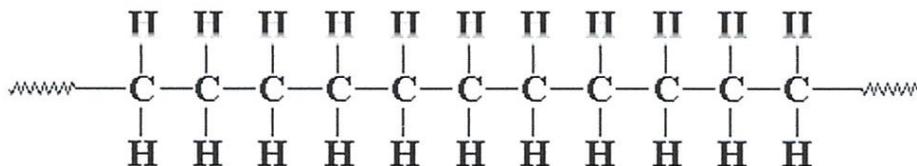
De formule moléculaire  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ , le polyéthylène (selon l'IUPAC, il devrait être appelé le polythène) est le polymère synthétisé le plus important [16].

Le polyéthylène, ou polythène (sigle générique PE), est un des polymères les plus simples et les moins chers.

C'est un matériau semi cristallin obtenu par la polymérisation de l'éthylène. C'est le plus important polymère de synthèse, devant le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS). Sa production mondiale était d'une quarantaine de millions de tonnes en 2010 [17].

### I.3.3. Structure du polyéthylène

S'identifie comme polyéthylène linéaire. Comme son nom l'indique, le polyéthylène linéaire est essentiellement linéaire dans sa structure [1].



*Figure I.2 : Représentatif du polyéthylène [18].*

### I.3.4. Les différents types de polyéthylène

Il existe différents types de polyéthylène :

Les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires.

- PE-BD, polyéthylène basse densité (en anglais LDPE, low-density polyéthylène) ;
- PE-BDL, polyéthylène à basse densité linéaire (en anglais LLDPE, linear lowdensity polyéthylène) ;
- PE-HD, polyéthylène haute densité (en anglais HDPE, high-density polyéthylène) ;
- PE-UHPM, polyéthylène à masse molaire élevée (en anglais UHMWPE, ultrahigh-molecular-weight polyéthylène) ;

- PE-R, polyéthylène réticulé (en anglais PEX, cross-linked polyéthylène) ;
- PE-RHD, polyéthylène réticulé à haute densité (en anglais HDXLPE, high density cross-linked polyéthylène) ;
- PE-MD, polyéthylène à moyenne densité (en anglais MDPE, medium density polyéthylène) ;
- PE-TBD, polyéthylène à très basse densité (en anglais VLDPE, very low density polyéthylène) [19].

## **I.4. Le Polyéthylène à haute densité (PEHD)**

### **I.4.1. Présentation**

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

### **I.4.2. Propriétés des polyéthylènes à haute densité**

Les propriétés des polyéthylènes dépendent essentiellement de trois paramètres structuraux à savoir : la cristallinité, la masse moléculaire et la distribution des masses moléculaires.

#### **I.4.2.1. Le taux de cristallinité**

Le taux de cristallinité est étroitement dépendant de la structure moléculaire. Il est faible dans le cas du polyéthylène basse densité radicalaire (PEBDR), dû à sa structure branchée qui empêche pratiquement les molécules de se serrer les unes contre les autres, et est élevé dans le cas du PEHD homopolymère, dû à la structure linéaire de ses chaînes qui se replient facilement pour former des cristallites. L'incorporation des branches courtes dans les chaînes linéaires, favorisant l'encombrement stérique, abaisse la cristallinité. La diminution du taux de cristallinité amène à la diminution de la densité, et par conséquent à l'augmentation de certaines propriétés mécaniques comme la résistance au choc.

#### **I.4.2.2. La masse moléculaire**

D'une manière générale, plus les chaînes polymériques sont longues (masse moléculaire grande) plus la viscosité à l'état fondu est élevée, la mise en œuvre est plus difficile et les propriétés mécaniques sont meilleures. Dans la pratique, la détermination de l'indice de fluidité à chaud (IF) du PE, qui est inversement proportionnel à la viscosité, donne une estimation sur sa masse moléculaire.

### I.4.2.3. La distribution de la masse moléculaire

En plus de la densité et de la masse moléculaire, la répartition des masses moléculaires est un facteur qui peut aussi affecter les propriétés du PE.

Un polymère avec une distribution étroite se cristallise plus rapidement avec un grand uniforme permettant d'avoir une grande rigidité et un minimum de torsion. Une large distribution assure la facilité de mise en œuvre ainsi qu'une bonne résistance au choc et à la fissuration sous contrainte.

### I.4.2.4. Propriétés rhéologiques

Le PEHD à l'état fondu présente un comportement viscoélastique non linéaire, cela signifie que sa viscosité diminue avec l'augmentation du cisaillement. Lors de l'extrusion, le polyéthylène est soumis à un gradient de vitesse de cisaillement, du cylindre de l'extrudeuse à la filière. Il est donc important de connaître la courbe de viscosité-vitesse de cisaillement sur l'étendue de la plage de cisaillement. La mesure de l'indice de fluidité à chaud (IF) permet d'estimer la viscosité à une vitesse de cisaillement donnée.

### I.4.2.5. Propriétés mécaniques

La rigidité et la dureté du PEHD augmentent avec la densité, et donc avec la cristallinité.

La rigidité est mesurée au moyen de module d'élasticité qui varie d'environ 1600 MPa (dans le cas du PEHD) alors que la dureté (Shore D) varie d'environ 60. Le PE est un thermoplastique résistant au choc et à l'impact, même à des basses températures ( $T < 0^{\circ}\text{C}$ ), due à sa faible température de transition vitreuse 'Tg' (jusqu'à  $-110^{\circ}\text{C}$ ). Cette résistance est d'autant meilleure que :

- La masse molaire est plus élevée ;
- La cristallinité est plus faible ;
- La distribution des masses moléculaires est plus large.

Le touché paraffinique du PE lui assure un faible coefficient de friction. Sa résistance à l'abrasion augmente avec la masse moléculaire et la cristallinité. Elle est remarquable pour les PEHD de masse moléculaire très élevée.

#### I.4.2.6. Propriétés thermiques

Le point de fusion du PEHD est environ de 145°C. La conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique linéaire sont fonction du taux de cristallinité, ils sont plus élevés pour les homopolymères que les copolymères.

#### I.4.2.7. Propriétés chimiques

Propriétés chimiques du PE vis-à-vis des agents chimiques sont déterminées par leur structure paraffinique apolaire, par son caractère cristallin et sa très haute masse moléculaire. Il résiste bien aux acides forts (les acides inorganiques) et les bases fortes (les solutions salines), mais il est attaqué par les acides oxydants (les acides nitriques concentrés). Il se gonfle dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et dans leurs dérivés halogénés, dans lesquels il se dissout à température élevée, ce qui explique sa grande perméabilité aux vapeurs de ces produits. Il est également peu perméable à la vapeur d'eau, à cause de son caractère hydrophobe (l'absorption d'eau est d'environ 0.01 % et 0.5 % pour le PE contenant du noir de carbone).

#### I.4.2.8. Propriétés électriques

Le PE présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique quelles que soient sa masse moléculaire et sa cristallinité. Sa faible permittivité relative et ses faibles facteurs de dissipation diélectrique font de lui un matériau de choix en isolation électrique [20].

### I.4.3. Caractéristiques générales des polyéthylènes

La température de fusion des zones cristallines les mieux formées se situe à 135°C. Les séquences non cristallisées subissent le phénomène de transition vitreuse à  $\sim -110^\circ\text{C}$ . Cette transition (dite « $\gamma$ ») correspond au mouvement de courtes séquences (3 à 4 groupe méthylène) et est observée dans tous les types de PE. On admet que le PE présente une seconde transition à  $\sim -20^\circ\text{C}$  (transition « $\beta$ ») qui est liée au mouvement de segments plus longs et qui n'est pratiquement pas décelable dans les polymères des cristallinité élevée.

Le taux de cristallinité des polyéthylènes est étroitement dépendant de leur structure ; il peut varier de 30 % à 70 % selon que la proportion des ramifications (ou celle du comonomère) est élevée ou faible.

Un cas particulier est celui des PE linéaire de très forte masse molaire ( $M_w > 3.106 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dont la cristallisation peut être partiellement inhibée ( $d \approx 0.94$ ), non par la proportion des branches, qui est faible, mais par la viscosité très élevée du milieu.

La forte densité d'énergie cohésive des zones cristallines est responsable de la faible solubilité du polyéthylène : il est insoluble dans tous les solvants à la température ambiante et n'est soluble, à haute température ( $T > 80^{\circ}\text{C}$ ) que dans certains hydrocarbures (décahydronaphtalène...) des hydrocarbures halogéné (O-dichlorobenzène, Trichlorobenzène...) ou bien des cétones, des esters et des éthers portant des groupe alkyle lourds (diamyl éther).

L'insolubilité du PE à la température ambiante a nécessité, pour sa caractérisation structurale en solution, la mise au point de technique opérant à haute température.

En raison de sa structure paraffinique le PE présente un caractère hydrophobe marqué et une inertie chimique, sa résistance à la dégradation thermo-oxydante est en étroite relation avec son taux de ramification car les hydrogènes tertiaires sont plus sensibles que les secondaires à l'attaque de l'oxygène moléculaire [21].

*Tableau I.1 : Quelques caractéristiques du PEHD [21].*

	<b>PEHD</b>
<b>Résistance à la traction</b>	Élevée
<b>Limite élastique</b>	Élevée
<b>Flexibilité</b>	Basse
<b>Température de traitement</b>	Élevée
<b>Propriétés électriques</b>	Excellentes
<b>Transparence</b>	Pauvre
<b>Résistance à l'impact</b>	Basse

#### I.4.4. Les grades de PEHD

Etant donné que le PEHD un bon nombre d'application, des différents grades doivent être produits. Ces derniers sont caractérisés par leur densité, qui est rapporté dans le tableau suivant :

*Tableau I.2 : Les différents grades de PEHD [16].*

<b>Grade de PEHD</b>	<b>Densité (à 23°C) en g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Grade de PEHD</b>	<b>Densité (à 23°C) en g/cm<sup>3</sup></b>
5502	0.955	6030	Min 0.9600
6006 L	0.955-0.958	6060	Min 0.9600
4903	0.947-0.95	TR 140	0.947

### I.4.5. Utilisation

L'utilisation de PEHD est appliquée dans plusieurs domaines, voici des exemples pour quelques applications :

- **Agriculture** : film, filet de pêche, pipe d'irrigation, cageots ;
- **Industrie** : cosmétiques, alimentaire (bidons d'huile), produits d'entretien ;
- **Emballage** : pipe gaz naturel et eaux, pièces techniques et automobiles, conteneurs.

### I.4.6. Le recyclage

Les thermoplastiques se distinguent par leurs propriétés de recyclage. Ils ont la possibilité de conserver leurs propriétés plastiques contrairement aux thermodurcissables et les élastomères.

La figure 3 signifie que le matériau concerné a la propriété de recyclage, ce signe est appelé sigle Ruban de Möbius [21].

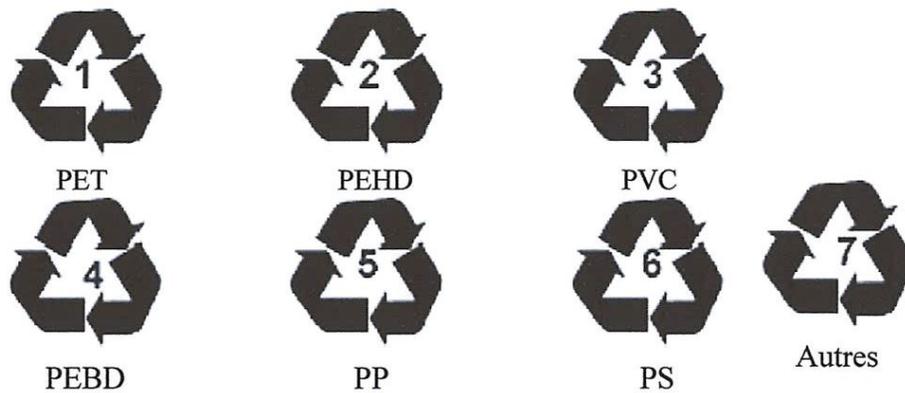


*Figure I.3 : Signe de la propriété de recyclage [21].*

Chacune de ces trois flèches se trouvent dans cette figure ont des significations :

- La première : symbolise la collecte des matériaux usés ;
- La seconde : la réutilisation et la production de nouveaux produits grâce aux rebuts ;
- La troisième : reconnaît le rôle important du consommateur qui réclame de plus en plus des produits recyclés.

On trouve généralement un nombre entre ces trois flèches (Figure 4) :



*Figure 1.4 : Sigles ruban de Möbius pour quelques polymères.*

Ce système de codage peut être utilisé pour identifier les plastiques lorsqu'ils sont triés manuellement [22].

Le recyclage des plastiques est un moyen de protection de l'environnement, et ce par la réduction de déchets. Etant un dérivé du pétrole la réduction du plastique et ses déchets représentent un intérêt environnemental et économique, sachant que le recyclage d'une tonne de plastique équivaut à une économie de 700 Kg de pétrole brut.

Les produits fabriqués à base de plastiques recyclés couvrent plusieurs domaines : des tuyaux de drainage, des cassettes audio et vidéo, des casques de vélo, il existe même des ordinateurs en plastique recyclé, c'est le défi qu'a relevé la firme IBM [23].

#### **I.4.7. Modes de synthèse des polyéthylènes**

Le polyéthylène est issu de la polymérisation du monomère éthylène seul pour former un homopolymère, ou en présence d'un comonomère de type 1-alcène pour former un copolymère. Les deux voies essentielles pour fabriquer des polyéthylènes de haute densité sont des réactions de polymérisation catalysées par des systèmes à base d'oxyde de chrome ou des composés organométalliques de type Ziegler-Natta [24].

## Chapitre II :

# Procédé de fabrication du polyéthylène à haute densité

## II.1. Introduction

Le pétrole brut est la principale matière première pour la production du plastique, lui-même résidu d'un monde animal et végétal abondant dans un passé lointain. C'est un mélange complexe de milliers de composés, il faut le transformer pour pouvoir l'utiliser. Environ 4% de la production mondiale de pétrole brut sont transformés en plastiques [25].

Le pétrole brut a subi 2 étapes de transformation le raffinage puis le craquage,

- Le raffinage porte le pétrole à haute température dans une série de colonnes de distillation, les composants pétroliers ont des températures d'ébullitions différentes ce qui permet de récupérer à chaque palier les différentes fractions.
- Le craquage, Le naphta additionné de gaz de pétrole et porté à 800°C pendant une fraction de seconde puis très rapidement refroidie, l'objectif est de casser les molécules sous l'action de la chaleur, les molécules longues sont brisées et transformées en molécules courtes et on obtient ainsi l'éthylène.

L'éthylène arrive sous forme de gaz par des pipelines à l'usine de POLYMED, par la réaction chimique de polymérisation les monomères d'éthylène vont s'accrocher les uns aux autres pour former les polymères de PE.

## II.2. Fabrication

Le polyéthylène à haute densité est obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à haute pression en présence d'un comonomère [26].

Le PEHD est obtenu par :

- Procédé Phillips ;

Ou par :

- Procédé Ziegler [27].

En Algérie, l'usine qui produit ce polymère se trouve dans la wilaya de Skikda ; c'est la société POLYMED ou CP2K (130.000 tonnes/an) [28].

Depuis le démarrage de l'usine le procédé utilisé est le procédé PHILLIPS par ce que le catalyseur utilisé dans le procédé Ziegler (tétrachlorure de titane) est plus cher que le catalyseur du procédé Phillips.

L'unité CP2K a été mise en exploitation en 2005. C'est une unité opérationnelle de la société ENIP. Elle est située dans la zone industrielle (plateforme et pôle pétrochimique de SKIKDA) [2].

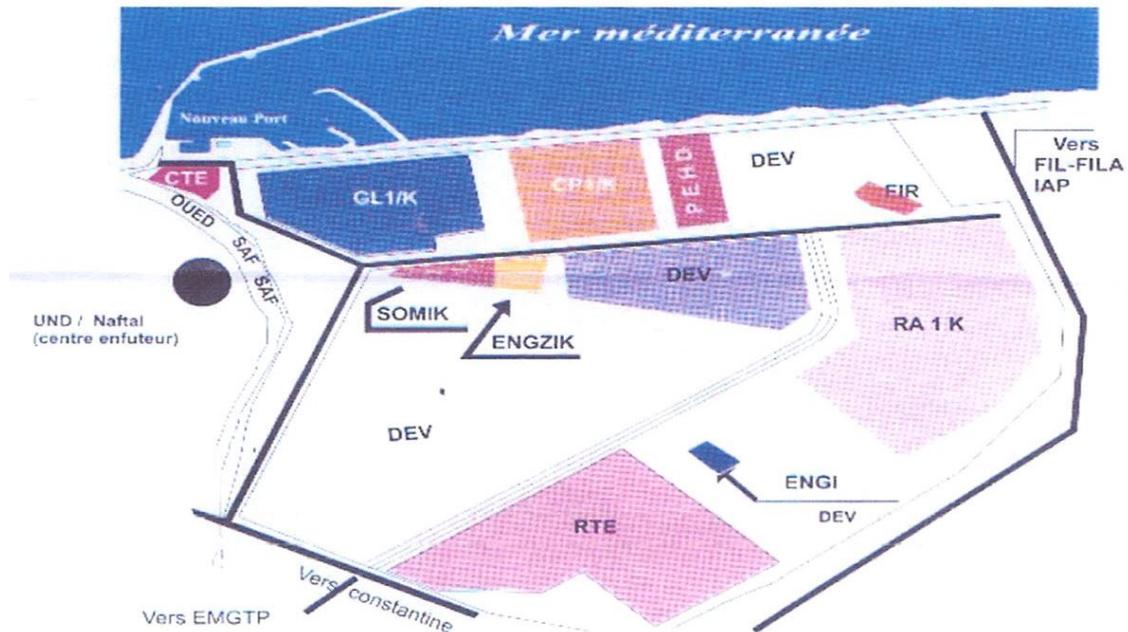


Figure II.1 : Position géographique du CP2K [30].

### II.3. Procédés et catalyseurs de polymérisation

La production de polyéthylène à haute densité à partir d'éthylène en tant que principale matière première, est basée sur le procédé (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) (procédé à particules). Ce dernier consiste essentiellement en la polymérisation catalytique de l'éthylène dans un réacteur tubulaire continu fermé, en phase liquide (formant une suspension dans l'isobutane). La réaction chimique fortement exothermique (800 Kcal/Kg approximatif.) à une température se situant dans l'intervalle 85-110°C et à une pression de 42-44 kg/cm<sup>2</sup>.

#### II.3.1. Le procédé Phillips

Il est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexavalent (CrO<sub>3</sub>) sur un support de silice et/ou d'alumine.

Le premier procédé Phillips consistait en une polymérisation en solution dans le cyclohexane. Il a été largement supplanté par le procédé particle-form beaucoup plus économique en énergie, dans lequel la réaction s'effectue en suspension dans un hydrocarbure liquide, généralement l'isobutane.

La température du milieu, qui est de l'ordre de 85-110°C, règle la masse molaire du polymère, la pression devant être suffisante (entre 42 Kg/cm<sup>2</sup> et 44Kg/cm<sup>2</sup>) pour que le milieu reste liquide [26].

### II.3.1.1. Les charges utilisées

*Tableau II.1 : Quantité des matières utilisées [30].*

Ethylène (matière première)	133 000 T/AN (CP1K & Import)
Isobutane (milieu réactionnel)	2 500 T/AN (GL1K)
Hexène-1 (Comonomère)	1 430 T/AN (Import)
Azote	20 000 m <sup>3</sup>
Hydrogène	52 T/AN

### II.3.1.2. Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation

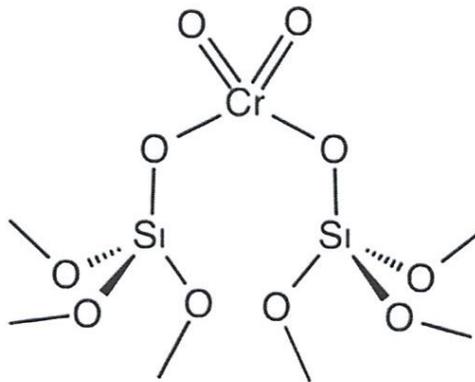
Les deux conditions essentielles dans le réacteur sont :

- La température : varie de 85 à 110°C, selon le grade à produire ;
- La pression : de 42 à 44 bars, selon la fermeture ou l'ouverture des vannes de décharge.

Il est nécessaire de soumettre les matières premières à un processus de conditionnement et de purification, afin d'obtenir le degré de pureté exigé par la réaction de polymérisation qui consiste essentiellement à produire le polyéthylène.

### II.3.2. Catalyseurs de polymérisation

Le catalyseur de la réaction de polymérisation de procédé PHILLIPS est de type PF (PHILLIPS) exige un processus préalable d'oxydation sur lit fluidifié moyennant de l'air chaud sec, à des températures qui atteignent 982°C.



*Figure II.2 : Structure d'un catalyseur de type oxyde de chrome.*

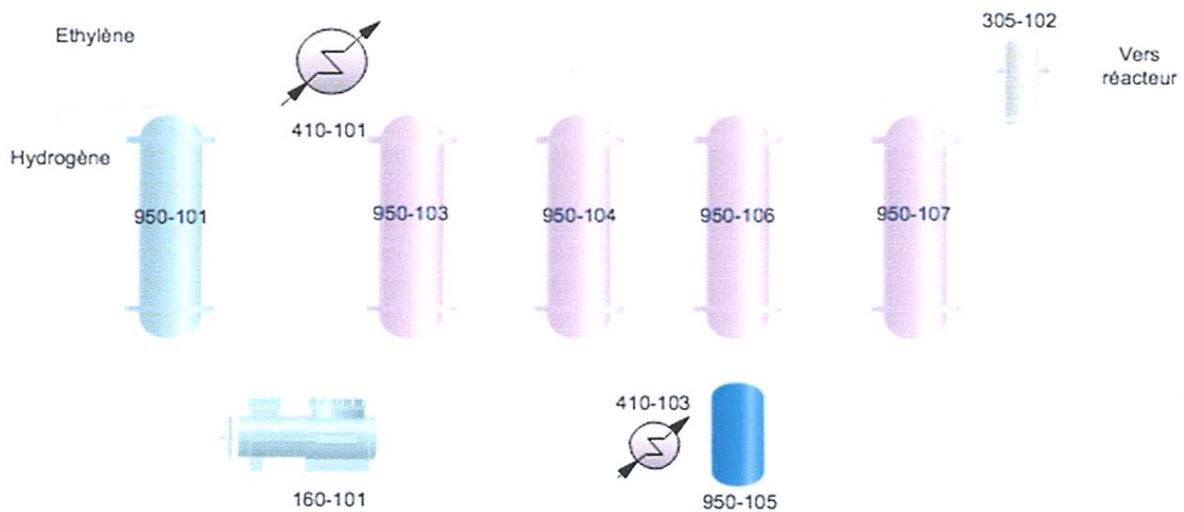
## II.4. Préparation et traitement des matières premières

Les courants d'alimentation au réacteur (éthylène, isobutane, hydrogène et hexène, dans le cas de la production de homopolymère), exigent un haut degré de pureté. Ils sont préalablement traités afin d'éliminer les poisons éventuels du catalyseur (fondamentalement, acétylène, oxygène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthanol et eau) jusqu'à obtenir des contenus résiduels non nuisibles. Cela sera réalisé dans des traiteurs appropriés, dans le cas de l'éthylène, des colonnes de dégazage d'isobutane et d'hexène-1 et dans des sécheurs spécifiques pour tous les courants.

### II.4.1. Traitement d'éthylène

Au début, l'éthylène était reçu dans l'unité moyennant une tuyauterie provenant de CP1K à 16.9 kg/cm<sup>2</sup>g et à température ambiante. Comme le CP1K est à l'arrêt, l'éthylène utilisé est importé.

Si l'éthylène remplit les spécifications contractuelles, il devra être traité pour éliminer certains composés avant d'être utilisé dans le processus de production. Il faut éliminer les substances considérées toxiques pour le catalyseur de la réaction, comme l'acétylène, l'oxygène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau et le méthanol.



**Figure II.3 :** Traitement de l'éthylène.

*Tableau II.2 : Composition d'éthylène avant traitement.*

<b>Éthylène</b>	<b>99,9 % mol. min.</b>
<b>Acétylène</b>	2.0 ppm en poids, max
<b>CO</b>	7 ppm en poids, max
<b>H<sub>2</sub></b>	5.0 ppm en poids, max
<b>O<sub>2</sub></b>	5 ppm en poids, max
<b>H<sub>2</sub>O</b>	8 ppm en poids, max
<b>CO<sub>2</sub></b>	3 ppm en poids, max

Les teneurs en eau, en CO, en CO<sub>2</sub>, en O<sub>2</sub>, et en acétylène doivent être inférieures à 1 ppm à la fin du traitement.

*Figure II.4 : Zone de traitement de l'éthylène.*

#### **I.4.1.1. Élimination d'acétylène**

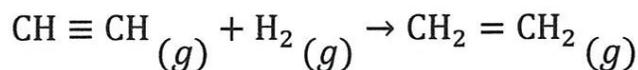
L'éthylène comporte à l'état brut des composés fortement insaturés dont la présence dans les produits commerciaux finaux est indésirable.

Ceci nécessite donc d'envisager leur élimination. Cette dernière est la plupart du temps réalisée par hydrogénation sélective.

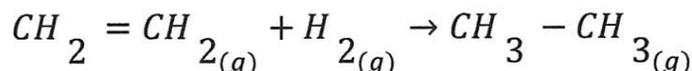
Les réactions souhaitées consistent à hydrogéner des composés mixtes comportant des doubles et triples liaisons en dioléfines ou oléfines.

La volonté de s'arrêter à ce stade de la réaction d'hydrogénation, bien que d'autres corps soient hydrogénables, rend délicate l'opération qui doit donc être aussi sélective que possible d'où l'expression d'hydrogénations sélectives concernant ces traitements de purification.

L'alumine est le principal support poreux utilisé. Ce matériau présente une activité hydrogénante nulle. Cette dernière est obtenue par l'introduction de métaux ou de sulfures métalliques qui constituent les espèces actives vis-à-vis de l'hydrogénation.



En présence d'un excès d'hydrogène et d'une température très élevée, on aura la réaction secondaire suivante :



Les conditions de design de la pression et la température sont 24.1 kg/cm<sup>2</sup>g et 65°C en opération normale et 9.75 kg/cm<sup>2</sup>g et 450°C en régénération. Le réacteur peut fonctionner sans régénération pendant environ 3 ans.

#### II.4.1.2. Élimination d'oxygène

Après avoir passé par le traiteur d'acétylène, l'éthylène passe par un compresseur pour augmenter sa pression jusqu'à environ 59 kg/cm<sup>2</sup>g, avant de traverser le traiteur d'oxygène.

Les réacteurs d'élimination d'oxygène par adsorption (950-103) ont un diamètre de 1525 mm et une hauteur entre tangentes de 7170 mm. Ils contiennent 12.350 kg de catalyseur BASF R3-15, pour l'élimination de l'O<sub>2</sub> que porte 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.

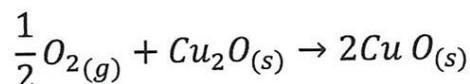
*Tableau II.3 : La composition du catalyseur.*

<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	<b>Env. 40% en poids</b>
<b>ZnO</b>	<b>Env. 40% en poids</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Env. 20% en poids</b>

Les conditions de design de pression et température sont 64 kg/cm<sup>2</sup>g et 165°C en opération normale et 9.75 kg/cm<sup>2</sup>g et 235°C en régénération.

- Un seul réacteur pourra se trouver en service. Le second se trouve en régénération ou en réserve, préparé pour être mis en fonctionnement.

- En opération normale, le flux d'éthylène à travers le réacteur est dans le sens descendant selon la réaction :



Les conditions normales d'opération sont :

- Débit d'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 57.2 kg/cm<sup>2</sup>g
- Température : 124°C
- Alarme de haute/basse température dans le lit : 140°C/105°C

Les conditions de régénération :

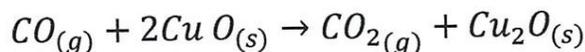
- Pression : 9.75 kg/cm<sup>2</sup>g
- Température : 235°C

#### II.4.1.3. Élimination de monoxyde de carbone

Les réacteurs d'élimination de monoxyde de carbone (950-104) 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 de design de pression et température sont 64 kg/cm<sup>2</sup>g et 165°C en opération normale et 9.75 kg/cm<sup>2</sup>g et 225°C en régénération.



Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 57.2 kg/cm<sup>2</sup>g
- Température : 124°C

#### II.4.1.4. Élimination de dioxyde de carbone

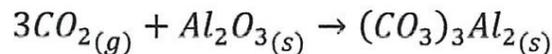
Le réacteur (950-106) de 1830 mm de diamètre et hauteur entre tangentes de 8365 mm contient 2 types d'alumines, disposées en lits superposés.

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.

*Tableau II.4 : La composition du catalyseur.*

$Al_2O_3$	95% en poids
$SiO_2$	0,02% en poids
$FeO_3$	0,02% en poids
$Na_2O$	0,3% en poids

Les conditions de design pour la pression et la température sont de 64 kg/cm<sup>2</sup>g et 63°C en opération normale et 9,75 kg/cm<sup>2</sup>g et 315°C en régénération. Le dioxyde de carbone forme un composé compliqué avec l'oxyde de sodium à l'intérieur de la structure moléculaire de l'alumine. Il sera retenu par l'alumine jusqu'à ce que les gaz chauds de régénération rompent les liaisons et que le dioxyde de carbone soit entraîné hors du lit.



Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 56.2 kg/cm<sup>2</sup>g
- Température : 38°C

#### II.4.1.5. Élimination de H<sub>2</sub>O et méthanol

L'éthylène est séché dans les sècheurs (950-107), aux dimensions de 1830 mm de diamètre et 7010 mm de hauteur entre tangentes.

Les conditions de design pour la pression et la température sont de 64 kg/cm<sup>2</sup>g et 63°C en opération normale et 9.75 kg/cm<sup>2</sup>g et 315°C en régénération. Le flux de l'éthylène dans 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, type 1003, composé de 8975 kg de sphères de 2 à 3 mm environ.

Le tamis est situé sur deux lits superposés, chacun d'eux de 150 mm d'épaisseur composés par des sphères inertes DENSTONE 57, de 6.4 mm et 3.2 mm de diamètre

respectivement pour celles du lit inférieur et supérieur. Le tamis supporte également deux lits superposés de sphères de 3,2 mm et 6,4 mm pour l'inférieur et le supérieur ; une grille de maille de 6 x 6 mm en acier inoxydable est disposée au-dessus d'eux.

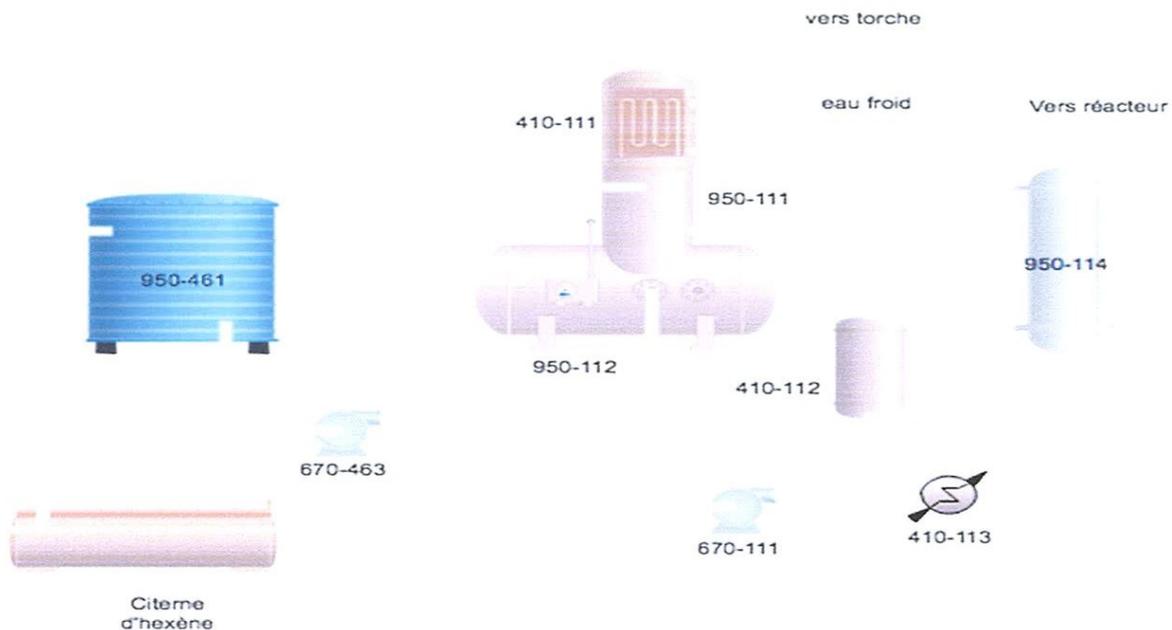
Les conditions normales d'opération sont :

- Débit de l'éthylène : 23.190 kg/h
- Pression : 56.2 kg/cm<sup>2</sup>g
- Température : 38°C

#### II.4.2. Traitements d'hexène

L'hexène s'ajoute à la réaction de polymérisation en tant qu'un comonomère et dont le rôle et de régler la densité du polymère, bien d'autres propriétés seront affectées par l'ajout de l'hexène, comme la flexibilité degré de cristallinité. L'hexène spécifié pour la réaction arrive à l'usine par camion-citerne, à pression atmosphérique et température ambiante.

Il est déchargé de la citerne au réservoir de stockage d'hexène (950-461) moyennant la pompe de décharge d'hexène. Il sera soumis à un processus d'élimination d'eau et de gaz avant que l'on incorpore dans le réacteur. Pour cela, il passe à la colonne de dégazage d'hexène, (950-111), moyennant les pompes d'alimentation d'hexène au dégazage (670-463), l'hexène dégazé passera aux sécheurs d'hexène (950-114) et puis vers le réacteur.



*Figure II.5 : Traitement de l'hexène.*

*Tableau II.5 : La composition de l'hexène avant traitement.*

<b>Le constituant</b>	<b>% Après traitement</b>
<b>Hexène C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></b>	96.0 % en poids, min.
<b>n-Hexane C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	1.5 % en poids, max.
<b>Vinylidènes</b>	1.75 % en poids, max.
<b>H<sub>2</sub>O</b>	16.0 ppm en poids, max.
<b>O<sub>2</sub></b>	< 1.0 ppm en poids, max.
<b>N<sub>2</sub></b>	< 1.0 ppm en poids, max.
<b>Soufre total</b>	< 1.0 ppm en poids, max.

La teneur en eau doit être inférieure à 1 ppm et le pourcentage en poids des hydrocarbures (impuretés) doit être inférieure à 0.2 % en poids à la fin du traitement.

#### **II.4.2.1. Colonne de dégazage d'hexène**

La colonne dispose à la tête d'un plateau de cheminée en acier au carbone, avec extraction latérale pour recueillir, dans le pot d'eau de la colonne de dégazage, l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête.

L'alimentation à la colonne entre au-dessous du plateau de cheminée et tombe avec le reflux provenant du condenseur de tête, au distributeur de liquide de la colonne.

La colonne est située sur le réservoir d'alimentation d'hexène, (950-112), dans lequel tombe l'hexène dégazé.

#### **II.4.2.2. Condenseur de la colonne dégazeuse d'hexène**

Les vapeurs de tête de la colonne de dégazage d'hexène se condensent dans le condenseur (410-111) situé à la tête de celle-ci, et les légers s'éventent à la torche. Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, dont l'eau de réfrigération se trouve dans la calandre et l'hexène dans les tubes, construit en acier au carbone.

#### **II.4.2.3. Réservoir d'alimentation d'hexène**

Le réservoir d'alimentation d'hexène, (950-112), d'un diamètre interne de 1375 mm et longueur entre tangentes de 4880 mm, a une capacité de 7.97 m<sup>3</sup>. Le dépôt, en acier au carbone et d'une épaisseur de calorifugeage de 60 mm, possède des conditions d'opération de 0.7 kg/cm<sup>2</sup>g et 81°C. Il dispose d'une paroi déflecteur interne ayant une hauteur de débordement de

sorte à maintenir du côté du rebouilleur un niveau de liquide suffisant pour qu'il fonctionne en thermosiphon.

#### **II.4.2.4. Rebouilleur de la colonne dégazeuse d'hexène**

La vapeur de fond de la colonne est apportée au moyen d'un rebouilleur de la colonne dégazeuse d'hexène, (410-112), avec un apport de chaleur dans celui-ci, moyennant vapeur de basse pression, de 98.430 kcal/h et surface d'échange de 4.79 m<sup>2</sup>. Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, vapeur de basse pression dans la calandre et hexène dans les tubes, construit en acier au carbone. Il dispose de 80 tubes de 19.05 mm de diamètre et de 987 mm de longueur à l'intérieur, Schedule 30. Les conditions de design de pression et température pour la calandre et les tubes sont respectivement de 4.5 kg/cm<sup>2</sup>g et 155°C, 3.6 kg/cm<sup>2</sup>g et 106°C.

#### **II.4.2.5. Séchage de l'hexène**

L'hexène est séché dans les sécheurs (950-114) aux dimensions de 787 mm de diamètre et de 6650 mm de hauteur entre tangentes, construits en acier au carbone. L'eau éliminée du courant d'hexène est retenue dans un lit à tamis moléculaire, ZEOCHEM 13X, type 1003, composé de 1 518 kg de sphères de 1 à 2 mm environ. Le tamis est situé sur deux lits superposés, chacun de 150 mm d'épaisseur, composés de sphères inertes DENS'TONE 57, de 6.4 mm et 3.2 mm de diamètre, respectivement pour celles du lit inférieur et supérieur. Le tamis supporte également deux lits superposés de sphères de 3.2 mm et 6.4 mm pour les lits inférieur et supérieur ; sur le dessus, on a disposé une grille de maille de 6 x 6 mm, en acier inoxydable.

Les conditions de design pour les sécheurs (950-114) concernant la pression et la température, sont de 62 kg/cm<sup>2</sup>g et 63°C en opération normale et 9.75 kg/cm<sup>2</sup>g et 315°C pour la régénération.

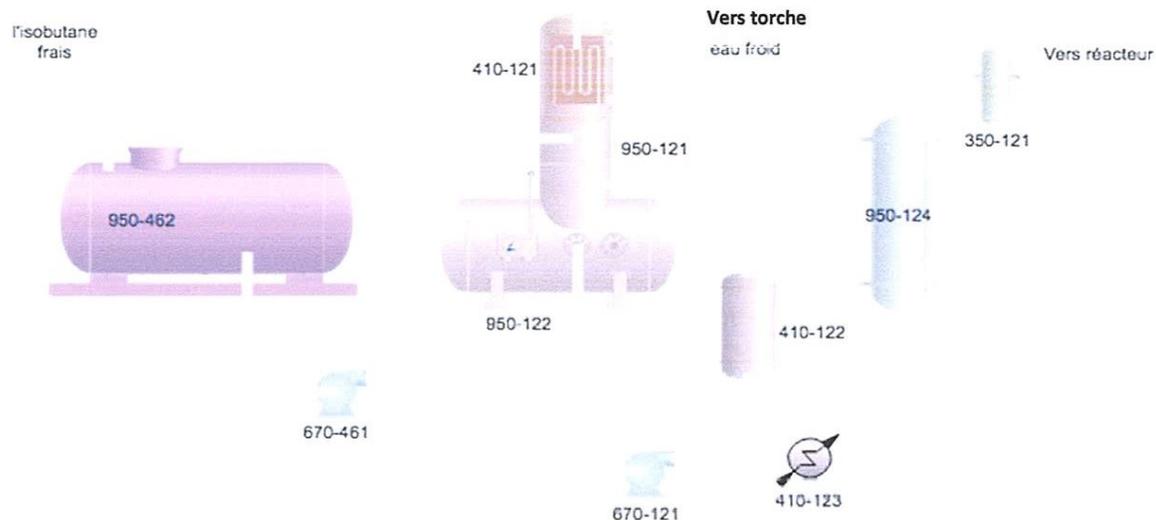
#### **II.4.3. Traitements d'isobutane frais**

Il est utilisé dans les systèmes d'addition des catalyseurs (PF et XPF), dans le système d'addition des co-catalyseurs, dans le dépôt de chargement de scavenger et dans la pompe du réacteur, comme produit de nettoyage et lavage afin d'éviter d'éventuels bouchons de polymères pouvant obstruer les orifices et les lignes de petits diamètres. Il est aussi utilisé pour apporter l'appoint nécessaire au bon fonctionnement de la réaction.

L'isobutane frais que reçoit l'usine est transféré aux réservoirs de stockage d'isobutane frais, (950-462). Comme l'hexène, l'isobutane frais sera soumis à un processus d'élimination

d'eau et de gaz absorbés dans le courant. Pour cela, il alimente à la colonne de dégazage d'isobutane frais, (950-121) au moyen des pompes d'alimentation d'isobutane au dégazage (670-461).

L'isobutane dégazé tombe dans le dépôt d'alimentation d'isobutane frais (950-122) situé au fond de la colonne de dégazage et puis vers les sécheurs d'isobutane frais (950-124) et enfin vers le filtre d'isobutane frais au réacteur (350-121).



**Figure II.6 :** Schéma représentatif du système de dégazage de l'isobutane frais.

**Tableau II.6 :** La composition d'isobutane avant traitement.

Le constituant	% après traitement
Isobutane C <sub>4</sub> H <sub>16</sub>	95 % mol. min.
n- Butane C <sub>4</sub> H <sub>16</sub>	2.5 % mol. max.
Propane C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.5 % mol. max.
Oléfines	≈ 100 ppm en poids, max.
Acétylène	7.0 ppm en poids, max.
H <sub>2</sub> O	3.0 ppm en poids, max.

La teneur en eau doit être inférieure à 1 ppm et la concentration des hydrocarbures (impuretés) doit être inférieure à 0.1 % mol à la fin du traitement.

#### II.4.3.1. Colonne de dégazage d'isobutane frais

La colonne dispose en tête d'un plateau de cheminée en acier au carbone, avec extraction latérale pour recueillir l'eau condensée dans l'échangeur de tête (410-121), tandis que le reflux vers la colonne provenant du condenseur de tête, s'alimente au plateau de cheminée. La colonne

est située sur le dépôt d'alimentation d'isobutane, (950-122), dans lequel tombe l'isobutane dégazé.

#### **II.4.3.2. Condenseur de la colonne de dégazage d'isobutane frais**

Les vapeurs de tête de la colonne de dégazage se condensent dans le condenseur de la colonne de dégazage d'isobutane frais, (410-121), situé en tête.

Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes en acier au carbone, avec de l'eau de réfrigération dans la calandre et de l'isobutane dans les tubes. D'un diamètre interne de 257,4 mm et une hauteur totale de 3131 mm.

Les conditions de design de pression et température, pour la calandre et les tubes, sont respectivement de 9.6 kg/cm<sup>2</sup>g et 64°C et 10.7 kg/cm<sup>2</sup>g et 90°C.

#### **II.4.3.3. Dépôt d'alimentation d'isobutane frais**

Le dépôt d'alimentation, de diamètre interne de 2400 mm et longueur entre tangentes de 4500 mm, possède une capacité de 24.4 m<sup>3</sup>. Le dépôt en acier au carbone, possède des conditions de design de 11 kg/cm<sup>2</sup>g et 90°C respectivement pour la pression et la température.

Il dispose d'une cloison déflectrice interne d'une hauteur de trop-plein telle qu'elle puisse maintenir un niveau de liquide suffisant dans le dépôt pour le fonctionnement en thermosiphon du rebouilleur.

#### **II.4.3.4. Rebouilleur de la colonne de dégazage d'isobutane frais**

Il s'agit d'un échangeur à calandre et tubes, avec de la vapeur à basse pression dans la calandre et de l'isobutane dans les tubes, construit en acier au carbone. D'un diamètre interne de 257.4 mm et une hauteur totale de 2355 mm, il dispose de 55 tubes de diamètre 19.05 mm et longueur 1000 mm. Les conditions de design de pression et température, pour la calandre et les tubes, sont respectivement de 7.3 kg/cm<sup>2</sup>g et 155°C et 11 kg/cm<sup>2</sup>g et 90°C.

Le rebouilleur dispose de mesureurs de températures avec signalisation sur DCS, à l'alimentation de l'isobutane et à la sortie de l'isobutane, cette dernière avec alarme de basse température.

#### **II.4.3.5. Séchage de l'isobutane frais**

L'isobutane frais dégazé est alimenté depuis le dépôt d'alimentation d'isobutane frais aux sècheurs d'isobutane frais, (950-124) au moyens des pompes d'alimentation d'isobutane frais

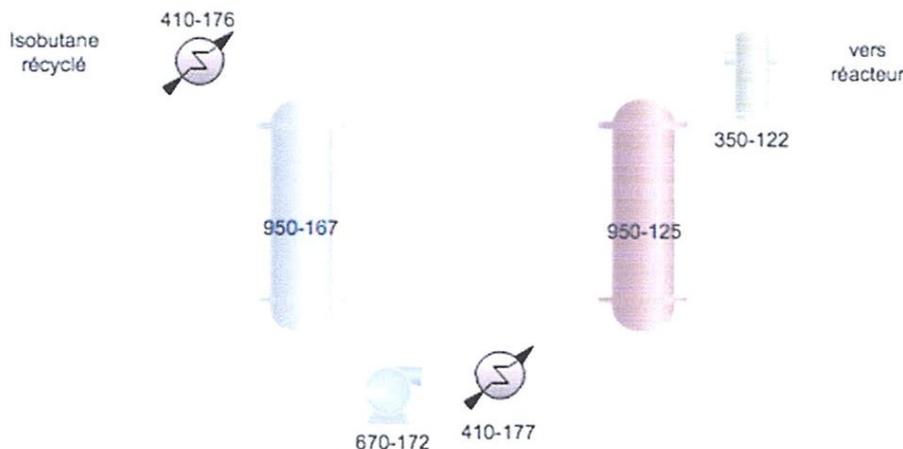
aux sécheurs (670-121). A la sortie des pompes (670-121), en amont des sécheurs d'isobutane, celui-ci circule dans le refroidisseur d'isobutane frais au sécheur (410-123), où il évacue la chaleur de pompage.

#### II.4.4. Traitements d'isobutane de recyclage

L'isobutane de recyclage récupéré dans l'usine est pompé depuis le réservoir de stockage d'isobutane de recyclage (950-167) vers les sécheurs d'isobutane de recyclage (950-125) moyennant les pompes d'isobutane de recyclage au sécheur (670-172).

Cet isobutane de recyclage s'alimente aux sécheurs à travers le refroidisseur d'isobutane de recyclage au sécheur, (410-177) dans lequel est éliminée la chaleur générée lors du pompage.

Après le refroidisseur, il est séché et purifié dans les sécheurs d'isobutane de recyclage, (950-125). L'isobutane de recyclage, sec et purifié, est utilisé comme solvant dans le réacteur.



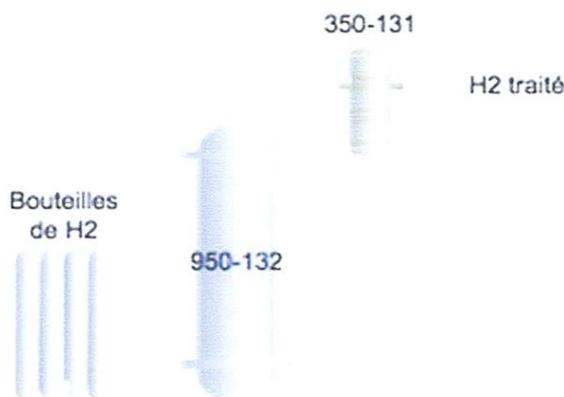
*Figure II.7 : Traitement d'isobutane recyclé.*

#### II.4.5. Traitements d'hydrogène

L'hydrogène est reçu à l'usine dans des cylindres à 203 kg/cm<sup>2</sup>g et 40°C. Il y aura au moins deux groupes de cylindres et trois points de déchargement de ces derniers.

Il est additionné au réacteur pour contrôler l'index de fluidité du polymère. Celui-ci est en fonction de la longueur de la chaîne de la molécule ; il augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire de celle-ci diminue. Une haute concentration d'hydrogène augmente le flux et l'index de fluidité du polymère.

L'hydrogène avant d'être incorporé au processus de production doit être soumis au séchage dans les sécheurs (950-132). A la sortie des sécheurs l'hydrogène passe à travers le filtre (350-131) [2].



*Figure II.8 : Traitement d'hydrogène.*

La composition de l'hydrogène après traitement est la suivante :

*Tableau II.7 : La composition d'hydrogène avant traitement.*

Le constituant	% après traitement
Hydrogène H <sub>2</sub>	99.9 % mol. min.
Méthane CH <sub>4</sub>	< 20 ppm en poids, max.
CO	< 1.0 ppm en poids, max.
CO <sub>2</sub>	< 1.0 ppm en poids, max.
H <sub>2</sub> O	12.0 ppm en poids, max.
O <sub>2</sub>	< 1.0 ppm en poids, max.

La teneur en eau doit être inférieure à 1 ppm à la fin du traitement.

#### II.4.6. Activation de catalyseur

Le catalyseur de chrome, avant d'être incorporé au réacteur, doit être activé moyennant réchauffement, par lots, dans un lit fluidifié avec de l'air provenant de l'usine.

Le principal objectif de l'activation du catalyseur est d'éliminer l'eau et les volatiles par le contact avec de l'air sec et chaud dans un lit fluide. En plus de l'élimination de l'eau du catalyseur, a lieu le changement de l'état d'oxydation du chrome, de Cr<sup>+3</sup> à Cr<sup>+6</sup>. Dans le réacteur, en contact avec l'éthylène, la valence du chrome passe de Cr<sup>+6</sup> à Cr<sup>+2</sup>. Le Cr<sup>+2</sup> polymérise l'éthylène en polyéthylène [29].

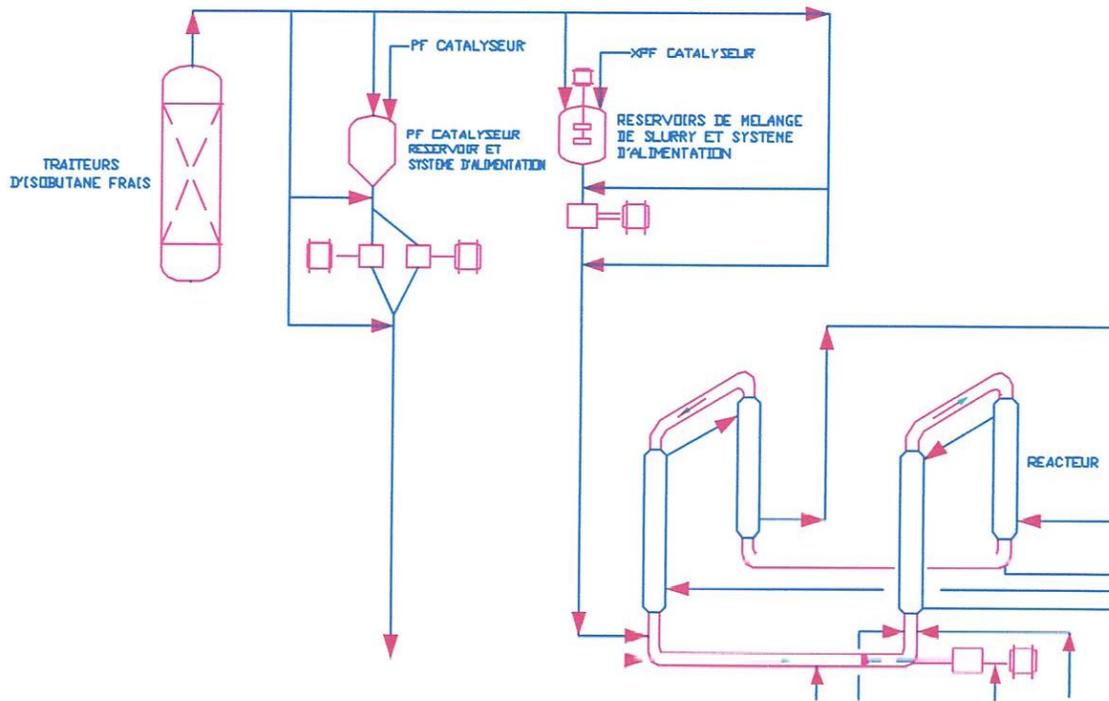


Figure II.9 : Activation du catalyseur [27].

## II.5. Le réacteur

Le réacteur (950-155) est une tuyauterie de diamètre interne de 560 mm en forme de boucle, composé de quatre tronçons verticaux, unis par des tronçons horizontaux. Les tronçons verticaux disposent de chemises calorifugées pour réfrigération. Celles-ci, de 760 mm de diamètre extérieur, ont des conditions de design respectivement pour la pression et la température de  $15 \text{ kg/cm}^2\text{g}$  et  $142^\circ\text{C}$ .



Figure II.10 : L'intérieur du réacteur.



*Figure II.11 : Réacteur du procédé [29].*

Le réacteur, d'une capacité de  $78.3 \text{ m}^3$  et d'une longueur de 304 m, construit en acier au carbone, possède des conditions de design de  $56.3 \text{ kg/cm}^2\text{g}$  et  $142^\circ\text{C}$  pour la pression et la température [2].

La polymérisation a lieu dans le réacteur composé de boucles tubulaires unies à la base par quatre pattes verticales chemisées, en opération continue ; celui-ci est alimenté par les courants sous traitement, les catalyseurs, co-catalyseurs, isobutane frais, isobutane de recyclage, hydrogène, hexène-1, éthylène et additifs comme l'antistatique [29].

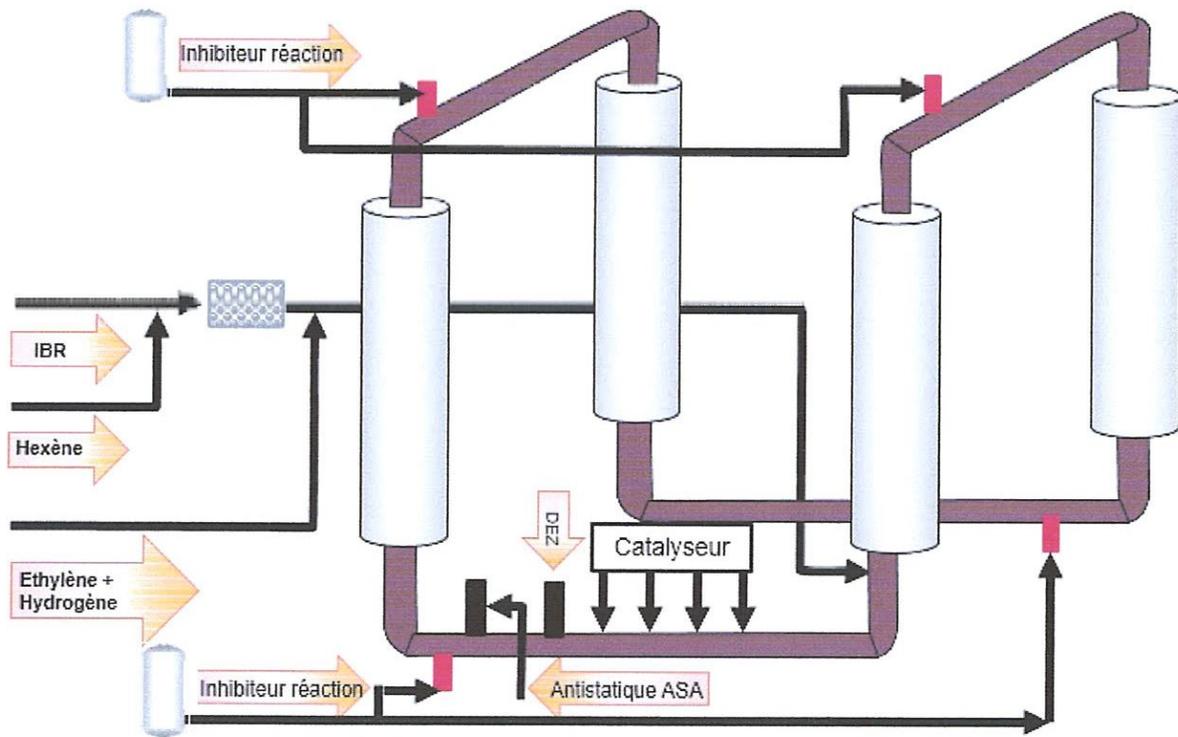
Après traitement des matières premières dans les différentes sections précédentes, elles sont envoyées vers le réacteur pour l'alimenter.

L'isobutane de recyclage, l'hydrogène, l'hexène-1 et l'éthylène arrivent au réacteur par une ligne principale d'alimentation de réacteur. 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.

L'alimentation du réacteur par les différents courants est ajustée en fonction de certaines variables. Le liquide contenu dans le réacteur circule à  $8.6 \text{ m/s}$  approximativement, au moyen d'une pompe spéciale du réacteur (elle peut entraîner les 3 phases en même temps).

Le catalyseur PF est ajouté au réacteur sous forme d'une solution de catalyseur en isobutane frais (boue de catalyseur). Le catalyseur de chrome (PF) déjà activé, est additionné comme une poudre sèche, depuis les trémies de décharge de catalyseur, (950-424) jusqu'aux dépôts de catalyseur (950-142) où il est mélangé avec de l'isobutane frais qui est alimenté par le fond du dépôt.

La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine moyennant le système de réfrigération du réacteur ; celui-ci est conçu, tant pour le réchauffement que pour le refroidissement. Le réfrigérant circule par les chemises des quatre pattes verticales du réacteur [2].



*Figure II.12 : Schéma représente le réacteur et les lignes d'alimentation.*

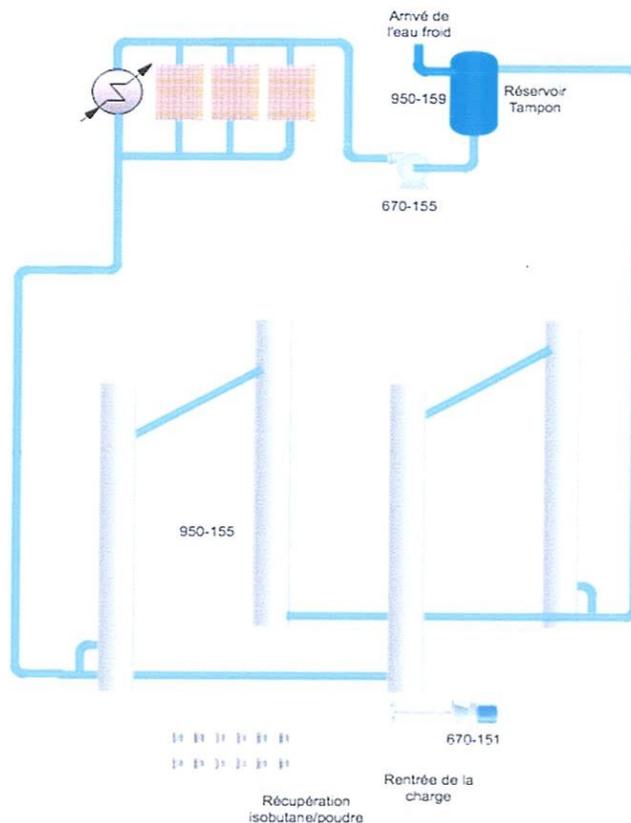
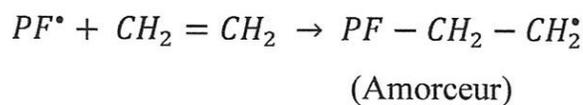
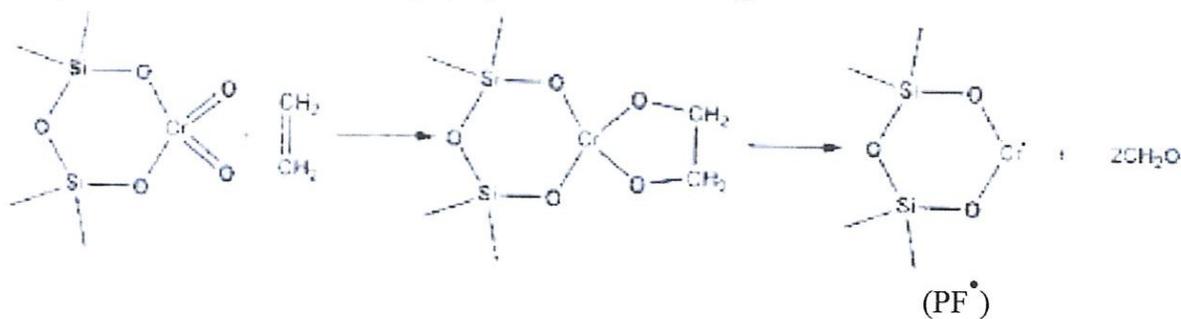


Figure II.13 : Schéma représente le system de refroidissement du réacteur [31].

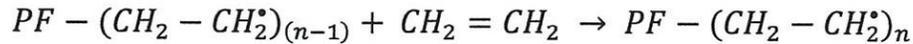
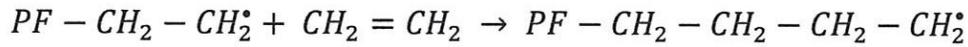
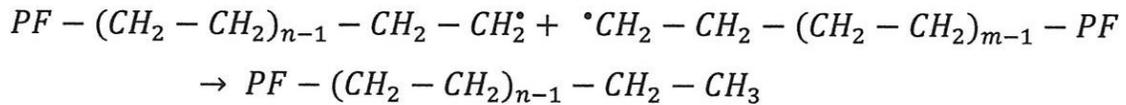
### II.5.1. Mécanisme réactionnel

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

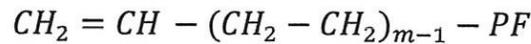
a) **Initiation** : dans cette étape, il y a formation de fragment libre.



$\text{PF} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^\bullet$  : est l'amorceur de la chaîne, formé dans la réaction d'amorçage.

**b) Propagation :****c) Terminaison :** par transfert d'hydrogène (dismutation)

+



Le fond du réacteur comporte 6 pattes de décantation, chacune possédant 2 vannes en série, une vanne de blocage en tête et une vanne de décharge au fond, qui s'ouvrent et se referment alternativement pour récupérer la poudre [2].

**II.5.2. Addition d'antistatique**

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.

Le remplissage du dépôt avec de l'antistatique se réalise par une connexion de tête prévu dans ce but. Une fois le dépôt chargé, on additionne aussi par la tête l'hexène frais, pour dilution de l'antistatique, jusqu'à une concentration de 95 % en poids d'hexène. L'hexène alimenté se mesure moyennant un rotamètre [31].

**II.5.3. Scavenger au réacteur**

Le scavenger (diéthylzinc) reçu dans des bidons métalliques, alimente le réacteur depuis le dépôt de chargement de scavenger. 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, se réalise manuellement depuis le site, moyennant pressurisation du produit contenu dans le bidon, avec de l'azote de basse pression. L'alimentation d'azote et la sortie du produit sont réalisées par des tuyaux flexibles qui se connectent au bidon et disposés à cet effet. Ceux-ci devront être purgés avec de l'azote, pour déplacer l'air présent, dû au caractère pyrophorique du produit utilisé comme scavenger.

### II.5.4. Activation du système d'inhibition

Le système d'inhibition de la réaction fournit à tout moment un moyen pour tuer la réaction de polymérisation dans le réacteur. Le système d'inhibition peut être activé manuellement (localement ou depuis le panneau) ou automatiquement.

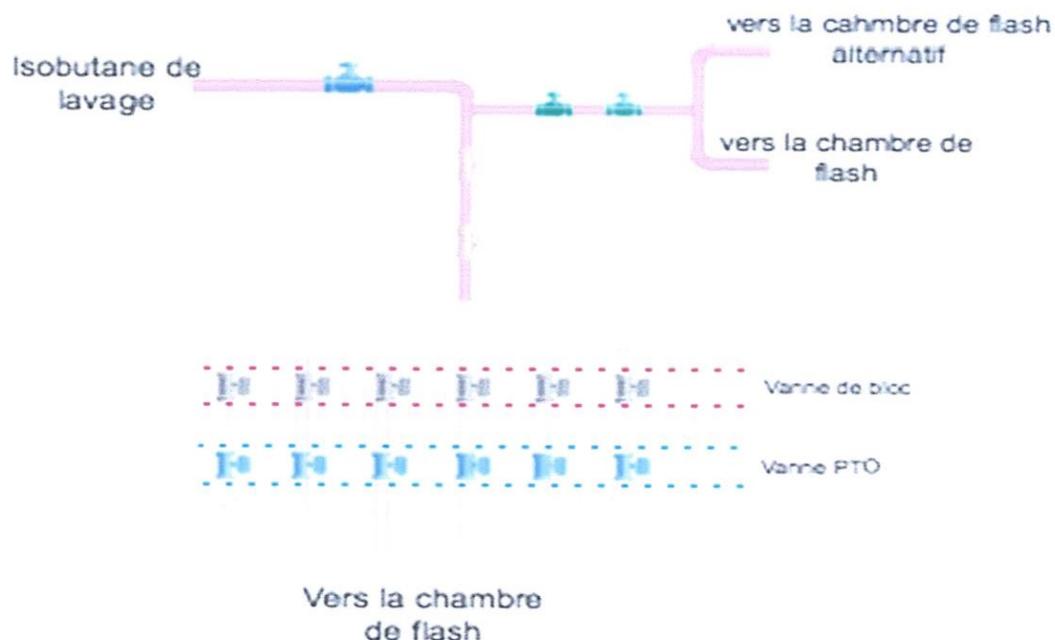
Le système d'inhibition de la réaction est composé de deux dépôts, qui contiennent l'agent inhibiteur, le méthanol.

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

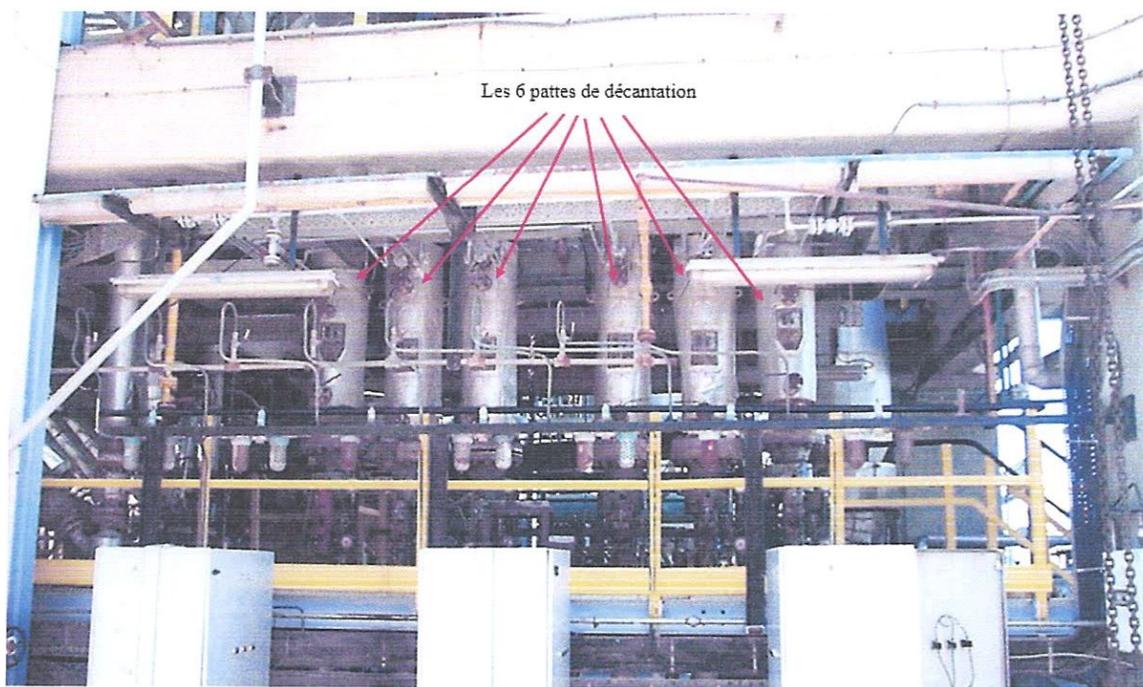
### II.6. Chemin du produit

Le produit formé s'évacue du réacteur au moyen des pattes de décantation du réacteur.

Celles-ci disposent d'un tronçon qui reste isolé en maintenant les vannes de décharge de produit, fermées, où le polymère se décante ; de cette manière, la concentration de polymère dans le solvant augmente, dans le courant d'effluent.



*Figure II.14 : Les pattes de décantation.*



*Figure II.15 : Photo des pattes de décantation.*

La poudre déchargée du réacteur est conduite par les lignes de flash chauffées avec de l'eau vers la chambre de flash où elle se sépare de l'isobutane par détente et vaporisation de l'isobutane. L'isobutane est récupéré en tête de la chambre de flash et le polymère est mené par le fond vers la colonne de purge.

Dans la chambre de flash, la chaleur nécessaire pour garantir la vaporisation complète des hydrocarbures, qui accompagnent le polymère, est apportée. Cet apport se réalise au moyen de la chaleur sensible propre au polymère ou par circulation de l'eau chaude dans les panneaux prévus à cet effet. Les vapeurs d'hydrocarbures sortent par la tête de la chambre de flash et se dirigent vers le système de purification et de récupération du gaz de recyclage.

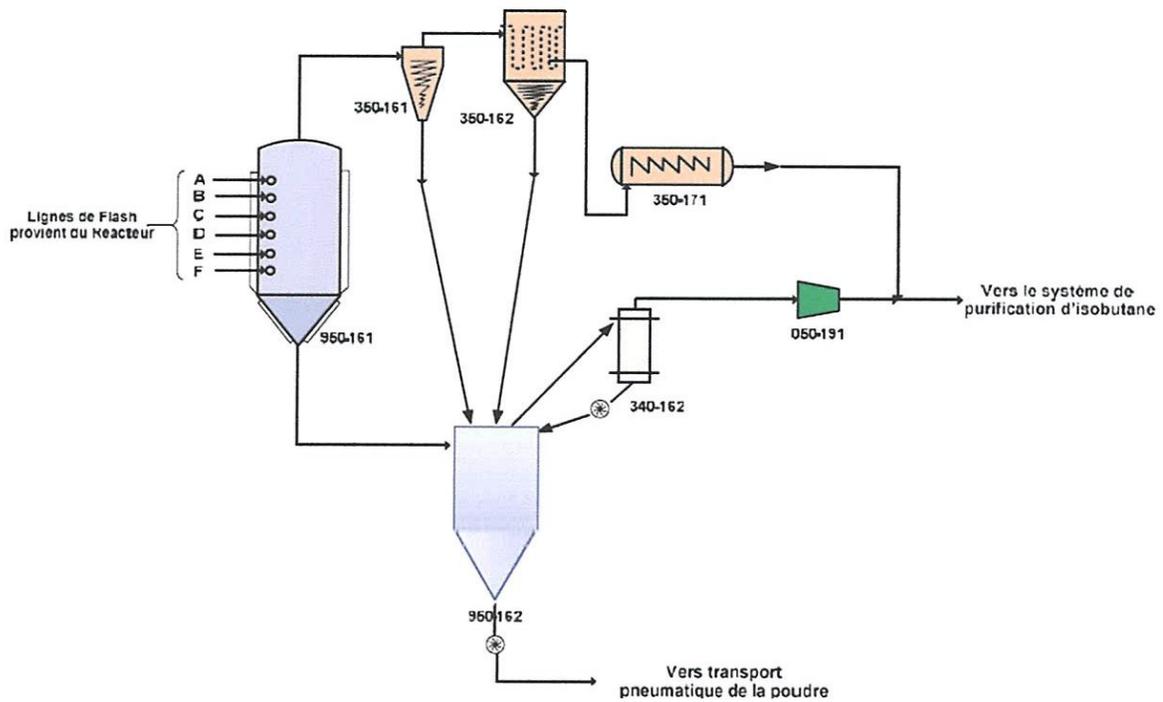
On a prévu, la chambre de flash alternative est un dispositif de secours pour le réacteur en cas de feu, de défaillance de la pompe du réacteur, d'obstructions dans les lignes entre les pattes de décantation du réacteur et la chambre de flash, le contenu du réacteur est envoyé à la chambre de flash alternative. La vapeur du réservoir de décharge se dirige par la tête de ce dernier au cyclone de fines de la chambre de flash, pour s'incorporer au système de purification et de récupération du solvant de gaz de recyclage. Le polymère, depuis le réservoir de décharge, se décharge par le fond de ce dernier au sol ou est transféré par transport pneumatique aux silos de poudre.



*Figure II.16 : La chambre de flash alternative.*

Les hydrocarbures présents dans les pores de polymère, ont éliminé dans la colonne de purge. A la base de celle-ci, on injecte de l'azote pour séparer les traces d'hydrocarbure. Le polymère déjà sec se décharge par le fond de celle-ci vers les silos de poudre au moyen du transport pneumatique. La vapeur, du gaz de purge, qui sort par la tête de la colonne de purge (950-162), est envoyée au système de récupération de gaz de purge, à travers le filtre à manches de la colonne de purge (350-164), pour séparer l'isobutane et l'azote présents dans le courant.

Le gaz provenant du filtre à manches de la colonne de purge ou directement depuis la colonne de purge (950-162) dans le cas où il se serait dévié par la ligne de by-pass du filtre à manches, s'alimente au système de récupération de gaz de purge à travers le compresseur de gaz de purge. Dans le système de récupération de gaz de purge, l'isobutane est récupéré du courant d'azote et l'azote est recyclé à la colonne de purge (950-162) pour la réchauffer.



**Figure II.17 :** Système de récupération de la poudre.

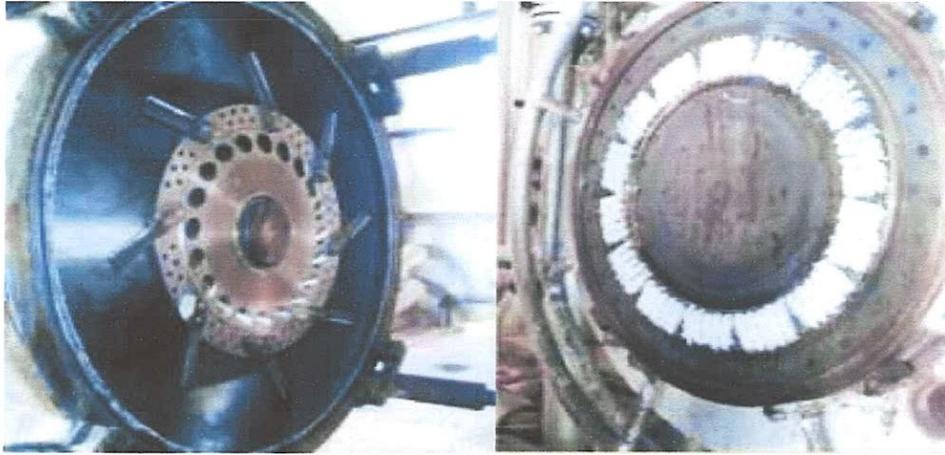
Le polyéthylène produit est transporté sous forme de poudre "fluff" à partir de la décharge de la colonne de purge jusqu'à des silos de stockage ou jusqu'au réservoir d'alimentation de l'extrudeuse. Cela s'effectue au moyen d'un système de transport pneumatique en circuit fermé d'azote, à pression positive. Le système permet aussi l'envoi de poudre des silos jusqu'au réservoir d'alimentation à l'extrudeuse.

Avant d'introduire de la poudre dans l'extrudeuse, elle passe par un système de dosage pour ajouter des additifs (antioxydant, des brillants, ...), le premier doseur est le doseur concentré, où il se mélange une faible quantité de la poudre vierge avec une grande quantité d'additifs, le deuxième doseur est le doseur de dilution, où on ajoute la poudre dosée à des grandes quantités de la poudre vierge. Puis le tout est envoyé vers l'extrudeuse.

Dans cette installation d'extrusion s'effectue la fusion et granulation de polymère ajouté. La température de fusion du produit est de l'ordre de 250-275°C et elle est obtenue par réchauffement électrique. La granulation se réalise en circuit fermé d'eau sous pression.

La poudre est extrudée sous forme de pellets ou granulés dans l'extrudeuse. La poudre de polymère y est mélangée et fondue ; la masse fondue est coupée en pellets d'environ 3.2 mm de diamètre et 2.1 mm de longueur. Le granulé de sortie de l'extrudeuse, après séchage, se décharge dans les silos mélangeurs, puis dans les silos de produit finis ou bien le silo hors spécification,

moyennant le transport pneumatique avec de l'air [2].

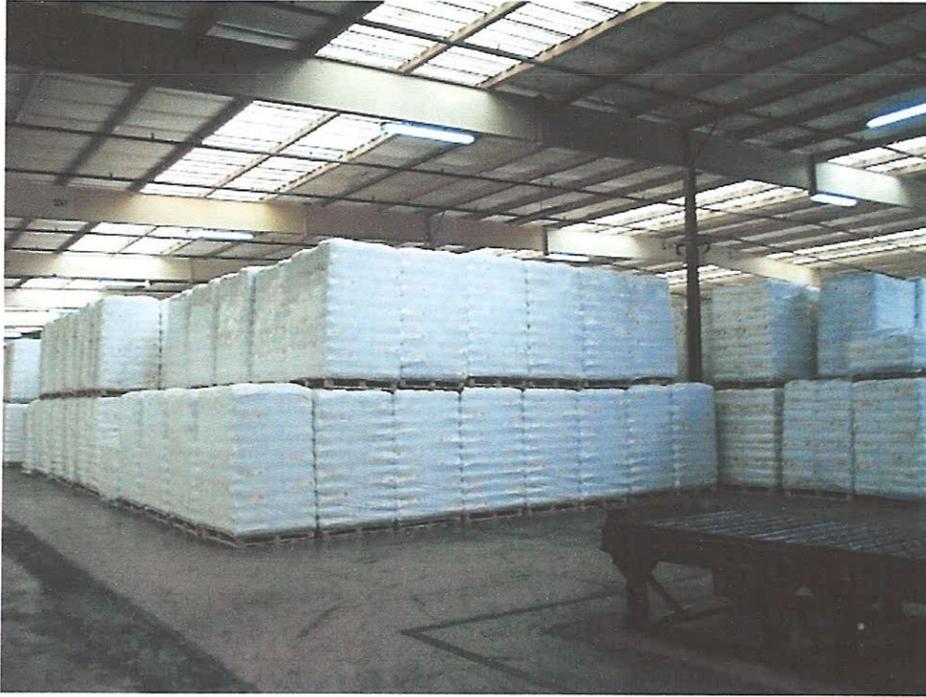


*Figure II.18 : Principaux compartiments de l'extrudeuse.*

Le polyéthylène produit est pneumatiquement transporté vers les silos mélangeurs pour leur homogénéisation, sous pression positive. A partir de là, il peut être transféré vers les silos de chargement en vrac de camions, vers les silos de stockage ou vers les silos d'alimentation aux lignes d'ensachage et palettisation [29].



*Figure II.19 : Silos de stockage [29].*



*Figure II.20 : Produit ensaché et paletté.*

## **II.7. Les paramètres contrôlant la réaction de polymérisation**

### **II.7.1. Variables primaires**

Les spécifications requises sont obtenues suivant des conditions d'opération. Les variables manipulées sont des variables qui peuvent être généralement changées en variant le point de consigne d'un contrôleur.

Les variables primaires manipulées peuvent être fixées ou ajustées indépendamment, sans tenir compte du changement ou variation dans une autre variable quelconque.

Ce groupe de variables comprend les suivantes :

- d) Température du réacteur ;
- e) Vitesse d'alimentation de catalyseur ;
- f) Débit d'alimentation d'isobutane.

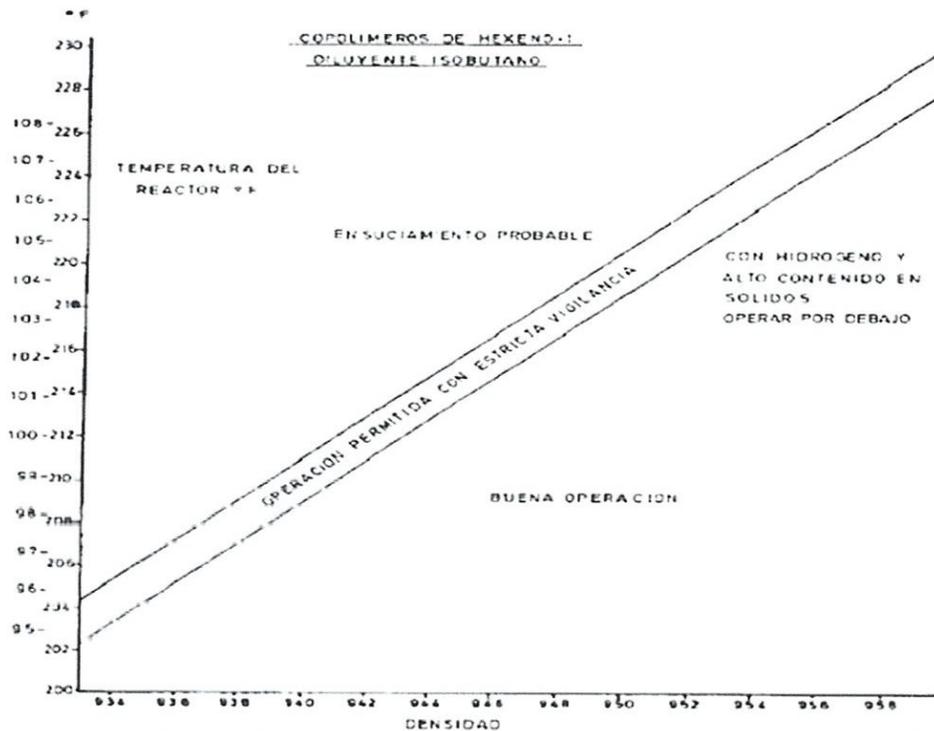


Figure II.21 : l'effet de la température sur la densité de produit [30].

## II.7.2. Variables secondaires

Les variables secondaires manipulées dépendent de certaines variables principales manipulées, telles que le débit d'alimentation de catalyseur.

Ces variables incluent :

- g) Le débit d'alimentation d'éthylène ;
- h) Le débit d'alimentation d'hexène ;
- i) Le débit d'alimentation d'hydrogène.

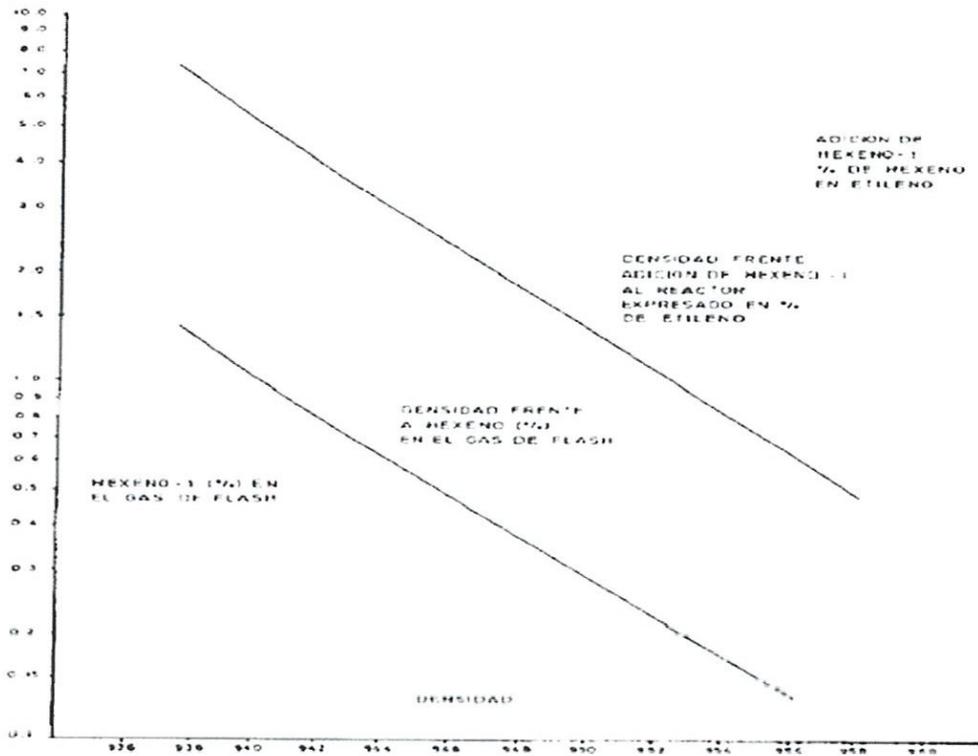


Figure II.22 : l'effet de la quantité d'hexène sur la densité de produit [30].

### II.7.3. Variables divers

Les variables de ce genre se maintiennent généralement dans des conditions stables d'opération et ne varient pas fréquemment.

Ces variables incluent :

- Type de catalyseur ;
- Température d'activation du catalyseur de chrome ;
- Débit de circulation dans le réacteur (vitesse de la pompe) ;
- Débit d'eau de réfrigération ;
- Pression dans le réacteur ;
- Pression différentielle dans les pattes de décantation ;
- Nombre de pattes en service ;
- Température dans les pattes de décantation [31].

## Chapitre III :

# Analyses physico-chimiques du polyéthylène à haute densité

### III.1. Introduction

Dans ce travail nous avons fait une étude sur quelques caractéristiques du polyéthylène à haute densité pur et nous avons terminé cette étude par une comparaison entre nos résultats et les valeurs bibliographiques pour l'identification et la confirmation du produit.

### III.2. Matières premières utilisées

#### III.2.1. L'éthylène

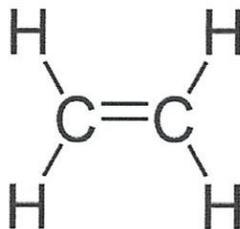
Gaz incolore à faible odeur d'éther qui est peu soluble dans l'eau.

L'éthylène (ou éthène) est un hydrocarbure à deux atomes de carbone, de formule  $C_2H_4$ , ou plus précisément  $CH_2 = CH_2$  (avec une double liaison entre les deux atomes de carbone).

C'est un hydrocarbure insaturé car il peut libérer la moitié de cette double liaison pour se lier à d'autres atomes ou molécules [32].

➤ **Formule de l'éthylène :**

- Formule brute :  $C_2H_4$
- Formule semi-développée :  $CH_2 = CH_2$
- Formule développée :



*Figure III.1 : Formule développée d'éthylène.*

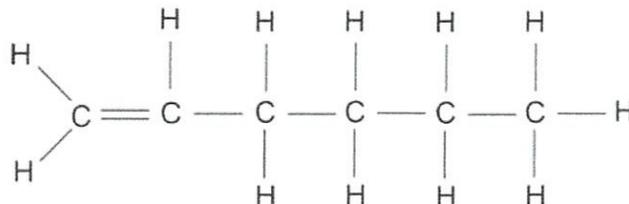
#### III.2.2. L'hexène

L'hexène est un liquide incolore transparent avec une odeur de pétrole. Point d'éclair  $-22^{\circ}C$ . Moins dense que l'eau et insoluble dans l'eau. Des vapeurs plus lourdes que l'air. Utilisé comme solvant, diluant à peinture et milieu de réaction chimique.

L'hexène peut réagir vigoureusement avec des agents oxydants puissants. Peut réagir de manière exothermique avec des agents réducteurs pour libérer de l'hydrogène gazeux. [33].

➤ **Formule de l'hexène :** (l'hexène utilisé dans ce cas)

- Formule brute :  $C_6H_{12}$
- Formule semi-développée :  $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
- Formule développée :



*Figure III.2 : Formule développée d'hexène.*

### III.2.3. L'isobutane

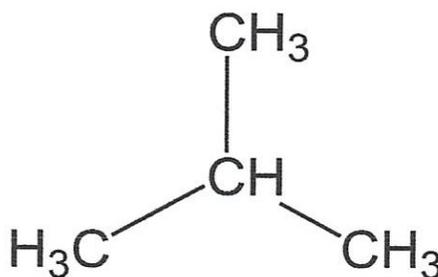
Le raffinage du pétrole brut par craquage ou reformage catalytiques et les champs de gaz naturel constituent la source principale d'isobutane.

Il est également utilisé comme gaz d'ionisation en spectrométrie de masse. En mélange avec d'autres hydrocarbures, l'isobutane sert de référence pour des mesures calorimétriques.

L'isobutane est utilisé aussi pour calibrer différents détecteurs pour les analyseurs d'impuretés en trace, le contrôle de l'environnement et le milieu de travail ainsi que pour certains procédés pétrochimiques [34].

➤ **Formule de l'isobutane :**

- Formule brute :  $C_4H_{10}$
- Formule semi développée :  $CH_3-CH-CH_3-CH_3$
- Formule développée :



*Figure III.3 : Formule développée d'isobutane.*

### III.3. Les échantillons étudiés

Dans ce travail toutes les analyses ont été effectuées sur des échantillons de polyéthylène à haute densité (0.955g/cm) de grade 5502.

#### III.3.1. Le polyéthylène à haute densité 5502

Le polyéthylène à haute densité 5502 est un copolymère de masse molaire moyenne avec une large distribution de poids moléculaire, qui offre un équilibre optimal de propriétés pour une large gamme d'applications de moulage par soufflage.

Le polyéthylène à haute densité 5502 a les caractéristiques suivantes :

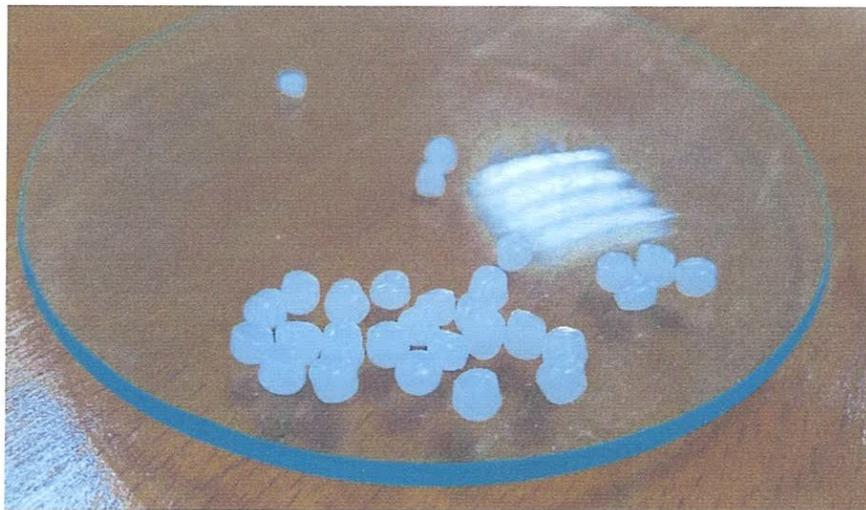
- Processus facile ;
- Bonne rigidité ;
- Haute résistance à la fissuration sous contrainte ;
- Résistance moyenne aux chocs.

Le polyéthylène 5502 est utilisé pour la fabrication de bouteilles de petites et moyennes capacités pour :

- Faux minérale ;
- Cosmétiques ;
- Produits pharmaceutiques ;
- Eau de javel [35].

Il se trouve en deux types granulés et poudre :

#### ➤ **Granulé de PEHD**



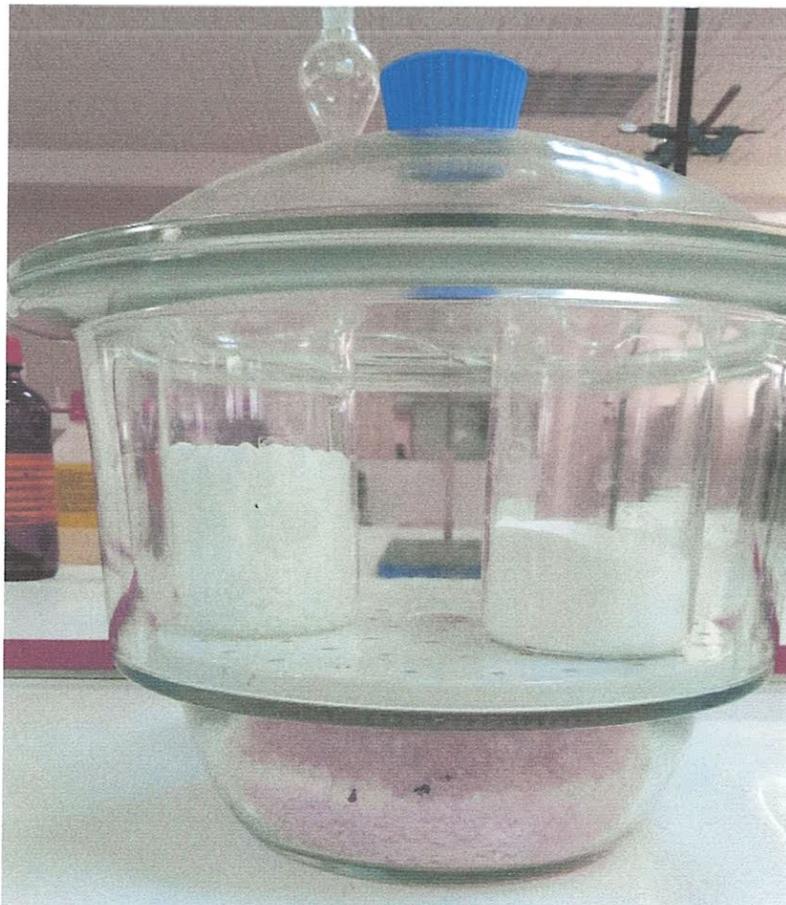
*Figure III.4 : Photo des granulés de PEHD.*

➤ **Poudre de PEHD**



*Figure III.5 : Photo de la poudre de PEHD.*

Il est nécessaire de mettre les échantillons dans le dessiccateur pendant une semaine avant de faire les analyses, pour éliminer l'humidité et pour avoir des résultats bien définis.



*Figure III.6 : Photo des échantillons dans le dessiccateur.*

## III.4. Caractérisation des échantillons

### III.4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

#### III.4.1.1. Introduction

L'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge et de longueur d'onde supérieure à celle du rouge qui va de 500 nm à 780 nm.

La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 780 nm et  $10^6$  nm.

Le rayonnement infrarouge moyen correspond à des énergies permettant de faire vibrer les liaisons entre atomes au sein des molécules. Des liaisons différentes vibrent à des fréquences différentes et donc correspondent à des bandes d'absorption décalées.

Le spectre IR permet ainsi d'identifier les fonctions caractéristiques d'une molécule [36].

#### III.4.1.2. Appareillage utilisé

Le spectromètre FTIR Agilent Cary 630 est polyvalent, innovant et intuitif, fournissant des informations quantitatives et qualitatives supérieures pour l'analyse de routine des solides, des liquides et des gaz.

Avec une large gamme d'interfaces d'échantillons et d'optiques hautes performances, y compris le DialPath unique et révolutionnaire d'Agilent pour mesurer les liquides, le FTIR Agilent Cary 630 compact donnera des résultats précis et rapides.

Pesant seulement 3,6 kg et mesurant 15 cm de hauteur, le Cary 630 a des optiques alignées en permanence pour simplifier le temps de fonctionnement, des modules long de l'optique pour augmenter les tests et une technologie facile à utiliser.

La simplicité de la mesure des échantillons et sa validation rigoureuse ont fait de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) une technique de laboratoire de premier plan, qui a remplacé d'autres méthodes plus coûteuses et chronophages.

Développé à partir d'une gamme d'instruments Agilent portables, éprouvés et testés sur le terrain [37].



*Figure III.7 : Photo de l'appareil Cary 630 FTIR utilisé dans l'analyse IR.*

#### **III.4.1.3. Mode opératoire**

- Utiliser la poudre de PEHD ;
- Allumer le cary 630 FTIR ;
- Nettoyer la tête de l'appareil à l'aide d'un coton imbibé de l'acétone ;
- Placer la poudre de PEHD dans l'appareil ;
- Démarrer l'analyse pour obtenir le spectre.

### III.4.1.4. Résultat et discussion

Le spectre infrarouge montré à la figure III.8 est obtenu le domaine de longueur d'onde compris entre 4000 et 600  $\text{cm}^{-1}$  sur un échantillon de polyéthylène préparé selon le procédé décrit au chapitre II (procédé PHILLIPS).

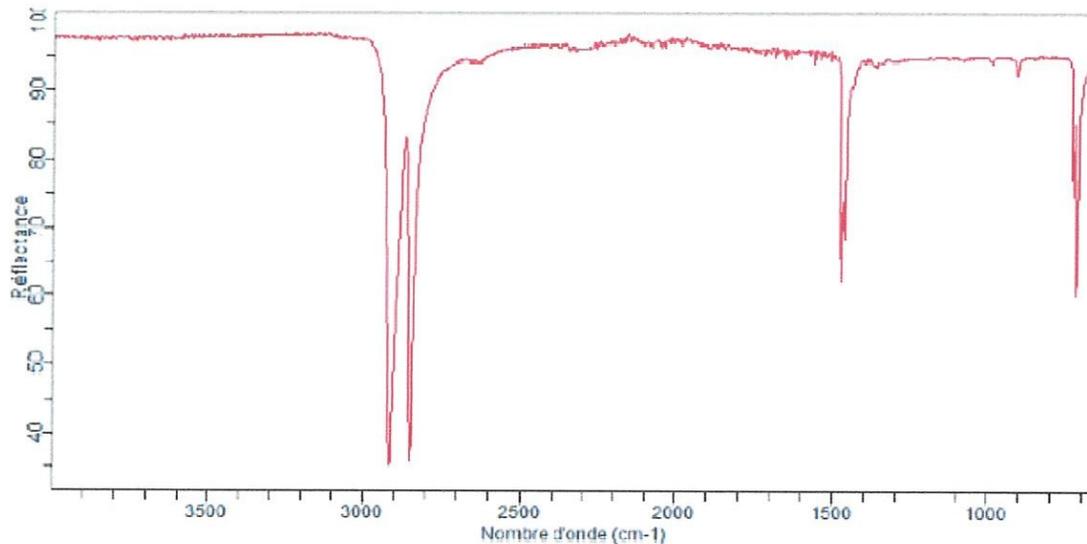


Figure III.8 : Spectre infrarouge de PEHD

L'analyse de ce spectre montre que :

- Un pic d'absorption situé à 2925  $\text{cm}^{-1}$  : fort et fin, correspond à une élongation asymétrique de  $\text{CH}_2$  dans la molécule.
- Un pic d'absorption situé à 2870  $\text{cm}^{-1}$  : fort et fin, correspond à une élongation asymétrique de  $\text{CH}_3$  dans la molécule.
- Un pic d'absorption situé à 1465  $\text{cm}^{-1}$  : moyen et fin, situé dans l'intervalle 1470-1430  $\text{cm}^{-1}$  dans la classe de  $\text{CH}_3$ , correspond à une déformation dans le plan asymétrique de  $\text{CH}_3$  dans la molécule. Et aussi situé dans l'intervalle 1485-1445  $\text{cm}^{-1}$  dans la classe de  $\text{CH}_2$ , correspond à une déformation dans le plan (cisaillement) de  $\text{CH}_2$  dans la molécule.
- Un pic d'absorption situé à 895  $\text{cm}^{-1}$  : faible et fin, situé dans l'intervalle 910-835  $\text{cm}^{-1}$  dans la classe de déformations de  $=\text{C-H}$  selon 1 H, correspond à une déformation hors du plan de  $=\text{C-H}$  dans la molécule.
- Un pic d'absorption situé à 722  $\text{cm}^{-1}$  : moyen et fin, situé dans l'intervalle 725-720  $\text{cm}^{-1}$  dans la classe de  $\text{CH}_2$ , correspond à une déformation dans le plan (balancement ou rocking) de  $\text{CH}_2$  dans la molécule. Et aussi situé dans l'intervalle 730-675  $\text{cm}^{-1}$  dans la classe  $\text{cis-RCH=CHR}$ , correspond à une déformation hors du plan de  $=\text{C-H}$ .

L'ensemble des pics d'absorption dans ce spectre correspondent aux vibrations de la molécule du polyéthylène.

### **III.4.2. Point de fusion**

#### **III.4.2.1. Introduction**

Le point de fusion ou température de fusion d'un solide est une grandeur physico-chimique qui caractérise la température de changement d'état solide vers l'état liquide d'un corps pur.

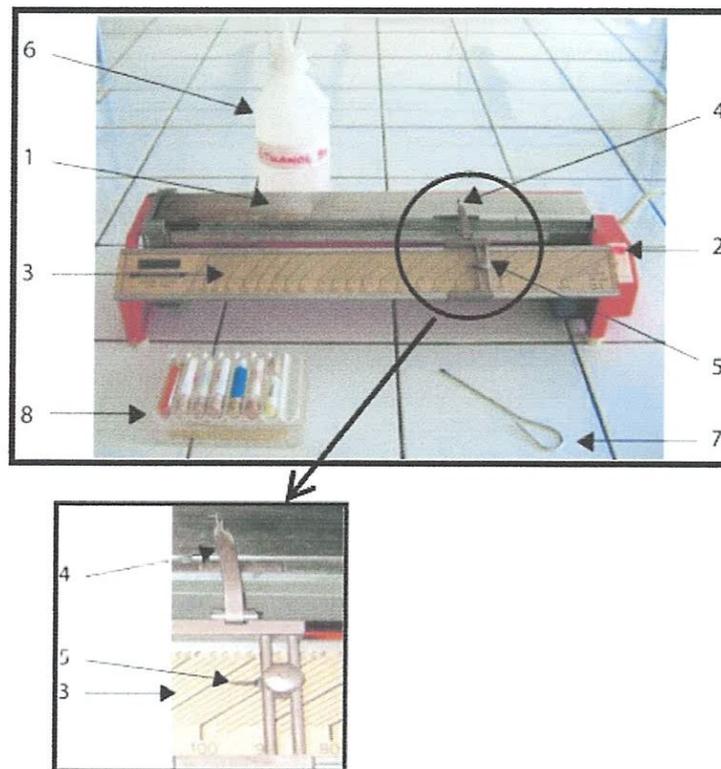
Le point de fusion est une caractéristique thermique souvent utilisée pour caractériser des matériaux solides [38].

#### **III.4.2.2. Appareillage utilisé**

Le banc Kofler est la machine la plus utilisée pour déterminer le point de fusion des matériaux. Le banc Kofler est constitué d'une plaque de métal inoxydable soumise à un gradient de température imposé par un système de chauffage électrique interne.

La température est croissante de la droite vers la gauche et s'étend approximativement de 45 à 260°C.

Le dépôt de cristaux d'un produit sur cet appareil, nous permet de connaître la température de fusion en visualisant la zone où ils fondent [39].



*Figure III.9 : Photo de l'appareil banc kofler.*

Description du banc Kofler :

1. Plaque métallique chauffée électriquement ;
2. Interrupteur marche/arrêt ;
3. Règle des températures de 45°C à 260°C ;
4. Curseur ;
5. Index mobile indiquant la température ;
6. Pissette d'alcool pour l'entretien ;
7. Micro spatule ;
8. Gamme d'échantillons référence [40].

### III.4.2.3. Mode opératoire

- ~~Mis~~ <sup>Mette</sup> le banc dans une pièce sans courants d'air ;
- Nettoyer le banc à l'aide d'un coton imbibé de l'éthanol ;
- Allumer le banc Kofler puis attendre une heure afin qu'il soit suffisamment chaud ;

- Choisir un étalon pour étalonner l'appareil ;
- Placer quelques milligrammes de PEHD sur le banc ;
- Déplacer en biais à l'aide d'une fine spatule jusqu'à observer sa fusion ;
- Rabattre l'index de lecture et lire la température approximative ;
- Noter la température de changement d'état ;
- Nettoyer le banc avec de l'éthanol.



*Figure III.10 : Déroulement de l'expérience.*

#### III.4.2.4. Résultat et discussion

Après 3 essais de mesure de point de fusion on prend la température moyenne obtenue.

*Tableau III.1 : Résultat de l'expérience.*

N° d'essai	T en °C
1	149
2	154
3	151
<b>La température moyenne T<sub>m</sub> : 151.3°C</b>	

$$T_m = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3} = \frac{149 + 154 + 151}{3} = 151.3^\circ\text{C}$$

Par comparaisant avec la valeur bibliographique de T<sub>f</sub> de PEHD 5502 (environ de 145°C), on remarque qu'il y a une petite différence de 6°C, cette valeur est respectueuse.

### III.4.3. Analyse par spectroscopie UV-Visible

#### III.4.3.1. Introduction

Le rayonnement ultraviolet (UV), également appelé lumière noire parce qu'il n'est pas visible à l'œil nu, est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde plus courte que celle de la lumière visible, mais plus longue que celle des rayons X.

Le principe de spectroscopie UV-Visible :

1. Source de lumière blanche ;
2. Monochromateur ;
3. Séparateur de faisceau.

➤ La loi de Beer-Lambert :

Soit une radiation monochromatique de longueur d'onde fixe traversant un échantillon d'épaisseur  $l$ , l'absorbance vérifie la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Avec :

**A** : absorbance ;

**$\epsilon$**  : le coefficient d'absorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  ;

**L** : la largeur de cuve en cm ;

**C** : la concentration de la solution en mol/l.

Le rayonnement ultraviolet se divise en trois bandes :

- UV-A : Ce sont les UV de plus grande longueur d'onde (400-320 nm). Ils représentent près de 95 % du rayonnement UV qui atteint la terre. Ils peuvent pénétrer dans les couches profondes de la peau. Ils sont responsables de l'effet de bronzage.
- UV-B : sont de longueur d'onde moyenne (320-280 nm). Ils représentent moins de 5% des UV atteignant la terre mais sont très énergétiques. Ils ne pénètrent que dans les couches superficielles de la peau. Appelé couramment coup de soleil.
- UV-C : de courte longueur d'onde (280-100 nm), sont les plus nocifs. Cependant, ils sont tous filtrés par la couche d'ozone de l'atmosphère et n'atteignent donc théoriquement pas la surface de la terre [41].

### III.4.3.2. Appareillage utilisé

Le spectrophotomètre UV-VIS DR6000 offre des performances optimales pour les tâches de laboratoire de routine et les applications de photométrie exigeantes.

Ce système est conçu pour le travail efficace dans les laboratoires professionnels. Le logiciel intelligent soutient le gestionnaire de laboratoire dans la routine d'étalonnage, l'assurance de la qualité et le développement d'une application personnalisée.

DR6000 offre un balayage à grande vitesse de longueur d'onde à travers le spectre UV et visible, et vient avec plus de 250 méthodes préprogrammées, qui incluent les méthodes de test les plus courantes utilisées aujourd'hui.

Avec des accessoires optionnels permettant un test de volume élevé via un passeur d'échantillons de carousel et une précision accrue avec un système de distribution d'échantillons qui élimine les erreurs de différence optique, cet instrument vous permet de répondre à vos besoins d'analyse d'eau [42]



*Figure III.11 : L'appareil UV-visible DR6000.*

### III.4.3.3. Mode opératoire

- Utiliser les granules de PEHD ;
- Fusionner une petite quantité des granulés de PEHD ;
- Former un film très fin de PEHD ;
- Allumer l'appareil DR 6000 ;
- Tarer l'appareil ;
- Placer le film de PEHD dans l'appareil ;
- Démarrer l'analyse pour obtenir le spectre.

### III.4.3.4. Résultat et discussion

Le spectre UV-Visible présenté à la figure III.12, est obtenu sur un échantillon de PEHD préparé selon le procédé expliqué au chapitre II.

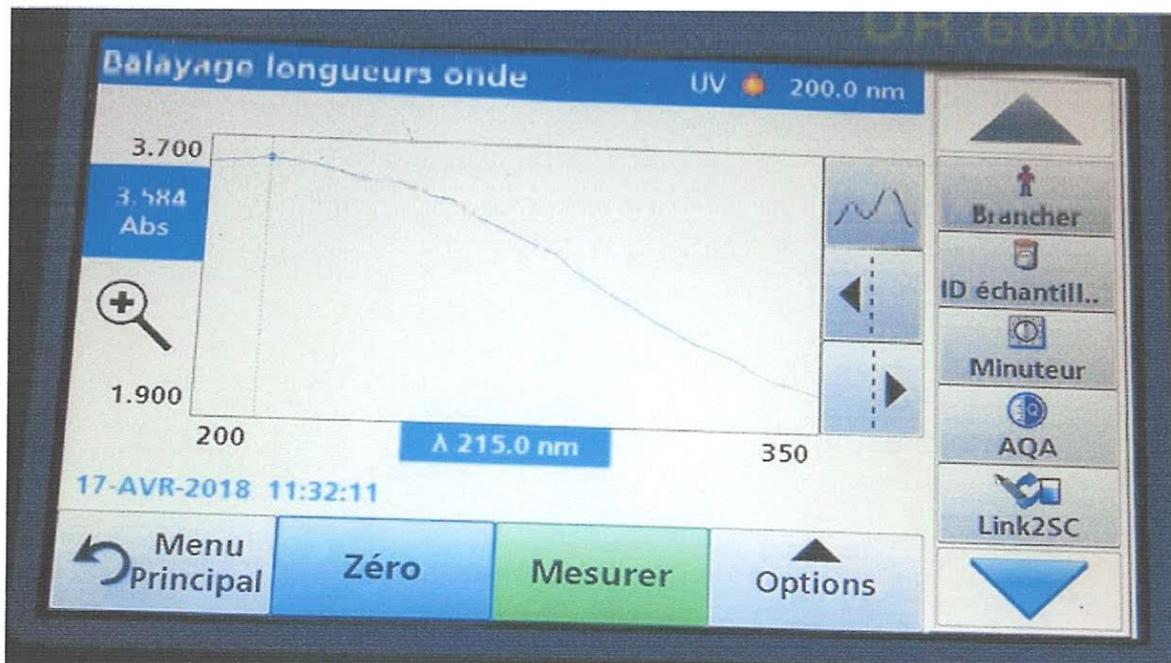


Figure III.12 : Spectre UV-visible du PEHD.

On remarque qu'il présente une bande d'absorption à  $\lambda_{\max} = 200$  nm d'une absorbance de 3.584, et que les spectres dans la région 150-450 nm concerne le polyéthylène ce qui permet de confirmer que c'est un polyéthylène à haute densité.

## III.4.4. La densité

### III.4.4.1. Introduction

La densité est mesurée par la technique de la colonne à gradient de densité. Cette colonne est constituée d'un mélange de deux liquides miscibles : eau et éthanol, de composition

variable de haut en bas de la colonne, formant ainsi un gradient de densité comprenant les densités extrêmes de la série de matériaux à étudier.

L'introduction des billes de densité certifiée avec une précision de  $10^{-4}$  permet d'étalonner la colonne. Les valeurs de la densité sont des moyennes sur trois essais [43].

Cette méthode d'analyse est effectuée en accord avec la méthode ASTM D-1505.

#### III.4.4.2. Appareillage utilisé

L'instrument est utilisé pour mesurer la densité de divers matériaux plastiques. La température d'essai est de 23°C et la précision de l'instrument peut atteindre  $0,0001 \text{ g/cm}^3$ . Le test est exécuté en remplissant la colonne avec des liquides de densités différentes de sorte que le long de la colonne permettra d'établir un gradient [44].

Le principe de la méthode consiste à mélanger des liquides de densités différentes dans une colonne (l'eau et de l'isopropanol) qui va permettre d'obtenir un gradient de densité. Des flotteurs (billes) de densités connues sont incorporés à la solution et vont se répartir le long de la colonne.

Il suffit ensuite de placer l'échantillon. Celui-ci se situera entre deux flotteurs et par extrapolation il est possible de déterminer la densité très précisément [45].

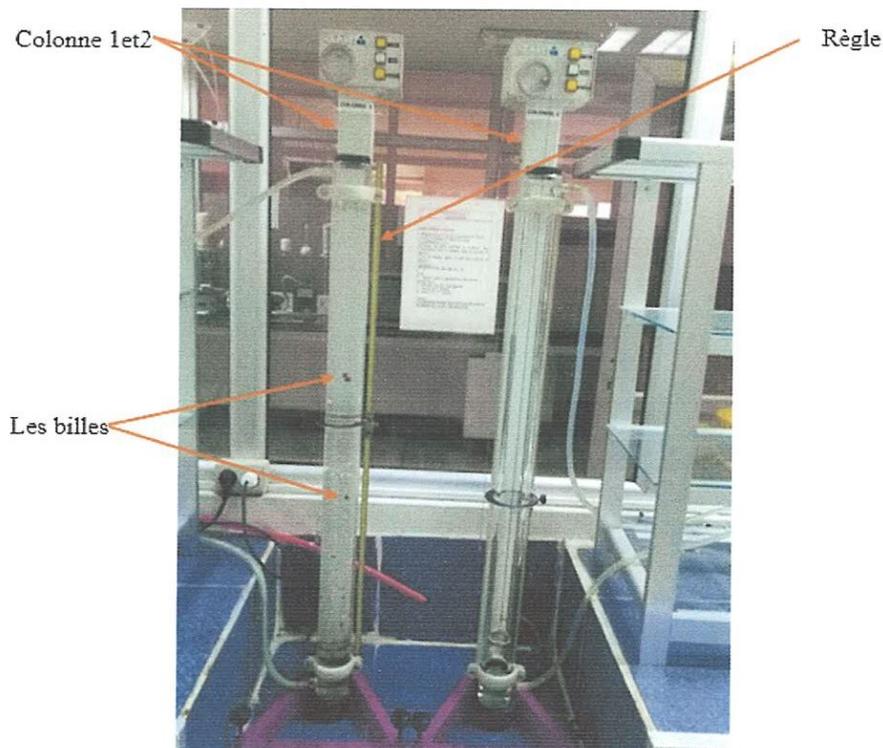


Figure III.13 : Appareillage des deux colonnes à gradient de densité.

### III.4.4.3. Mode opératoire

Un petit échantillon est plongé dans la colonne à gradients, à l'équilibre ( $\approx 15$  min), on relève les hauteurs du spécimen et celles des billes au-dessus et en dessous.

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

$$\text{Densité} \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \left( \frac{Y}{Z} \right) \times (B - A) + A$$

Avec :

**Y** : Distance entre le spécimen et le flotteur de densité basse ;

**Z** : Distance entre les deux flotteurs ;

**A** : Densité de la bille en dessous du spécimen (haute densité) ;

**B** : Densité de la bille au-dessus de spécimen (basse densité).

- Prendre environ 7g de l'échantillon de PEHD ;  
Faire une petite plaque circulaire de 3 mm d'épaisseur et de 3 cm de diamètre à l'aide de la presse ;
- Couper un petit morceau et l'imbiber dans l'isopropanol puis le plonger dans la colonne de densité ;
- Lire la hauteur après 15 min puis calculer la densité.



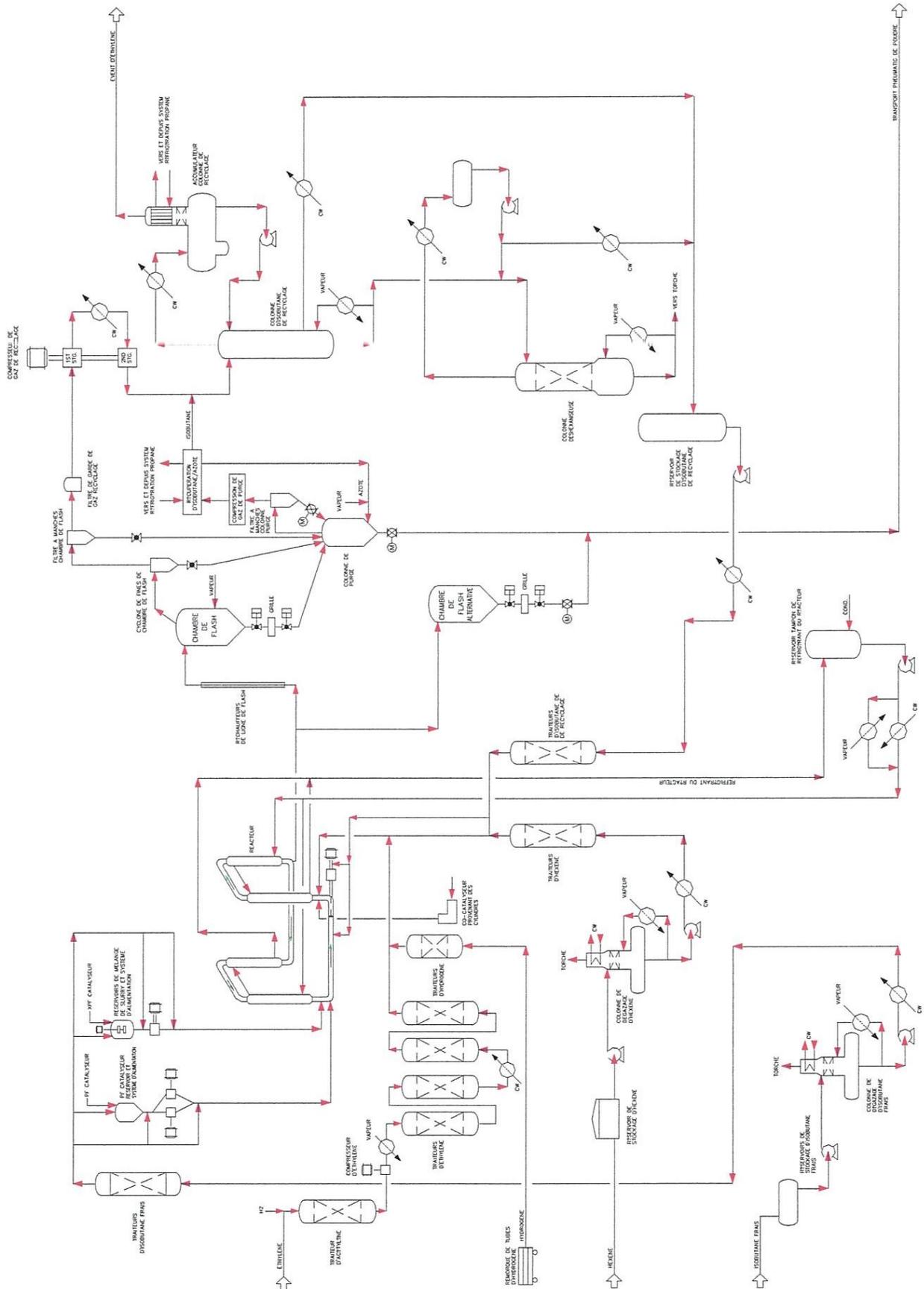
*Figure III.14 : Photo de la presse.*

La préparation de l'échantillon se fait dans une presse hydraulique, par fusion et compression des granulés à 177°C et 100 bars.

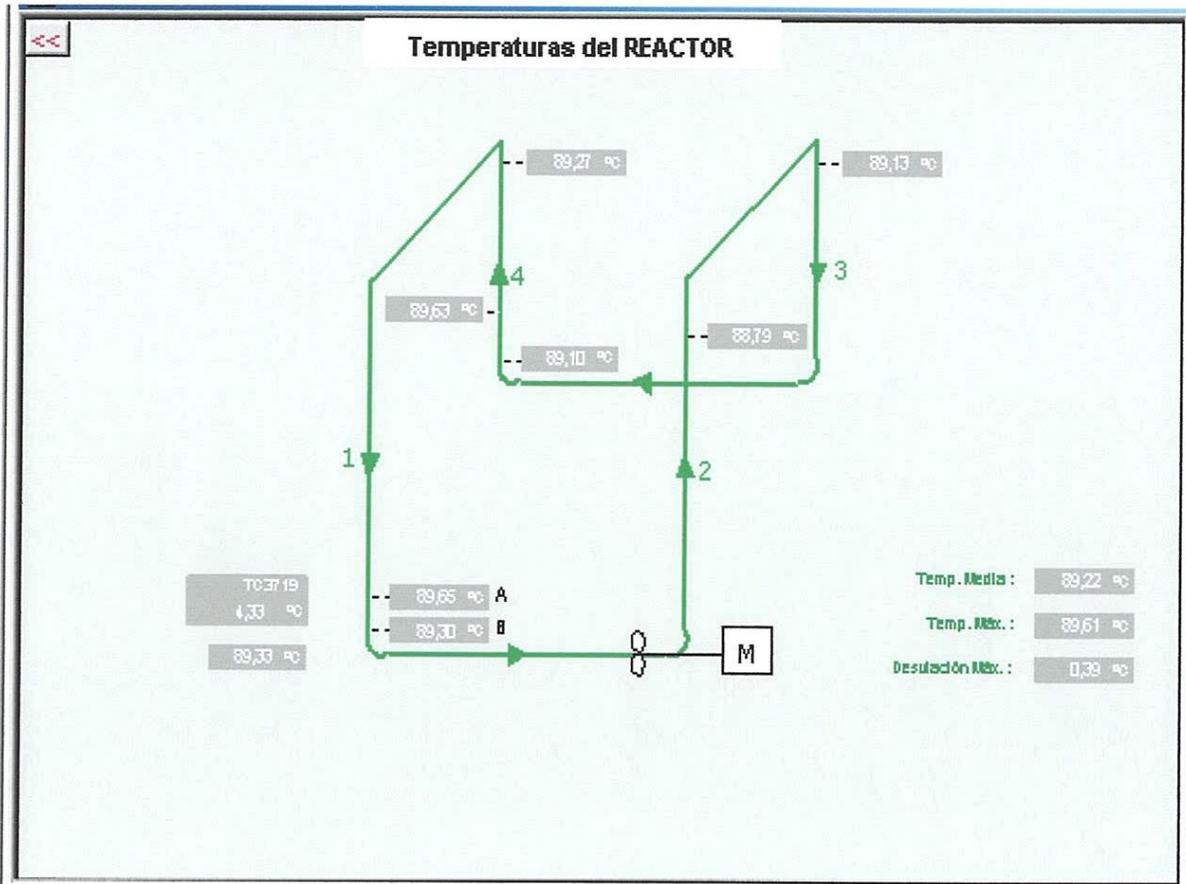
## BIBLIOGRAPHIE

- [1]. Ehrenstein G.W. Montagne F, Matériaux Polymères–Structure, propriétés et applications, Paris.
- [2]. Manuel opératoire de procédé PHILIPS, INTEDRA.
- [3]. Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques page 2 (enregistrie sur chrome).
- [4]. Behrens. coll. Behrens G. Kuhn L.T. Uvic R. Heuer A.H, Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate, USA, 1991.
- [5]. Michel F. Yves G, Chimie et Physico-chimie Des Polymères, Paris, 2002.
- [6]. P. Weuss, Chimie des polymères, Université Médicale Virtuelle Francophone France, 2009.
- [7]. Fond C, Les polymères, Parais. 2012.
- [8]. D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet, Dendrimers and other Dendritic Polymers, New York-USA, 2001.
- [9] Dossier Enseignant. Différents types de matières plastiques, CAP SCIENCES Bordeaux-France, 2006.
- [10]. Chatain M, Techniques de l'ingénieur Matières thermodurcissables : monographies, Paris-France, 1998/04/10.
- [11]. Audrey B. Julie B. Mélissa D. Maxime C, La révolution des plastiques, Belgique, 2009.
- [12]. Jouenne S, Option chimie et physicochimie des polymères, Thèse de Doctorat ; Université Pierre et Marie Curie Paris-France, 2005.
- [13]. M. Medkour, Polymères, Alger-Algérie, 2000.
- [14]. Gottfried. W.Ehrenstein. F Montagne, Matériaux polymères : Structure, propriétés et application, Ed Hermes Science, Allemagne, 2000.
- [15]. M F Bottin Dijon, Les polyoléfines, Centre de formation de la plasturgie Lyon-France, Le : 01/07/2014.
- [16]. Yves Gnanou, Michel Fontanille, Organic and physical chemistry of polymers, New Jersey-USA, 2008.
- [17]. 'Le polyéthylène', <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyéthylène> consulté le : 12/04/2018.
- [18]. 'Polyéthylène', <http://pslc.ws/french/pe.htm> consulté le : 12/04/2018.
- [19]. « Connaissance de polyéthylène », Documentation technique de la société ELF ATCHEM, octobre 1995.
- [20]. 'Le polyéthylène', <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyéthylènehaute densité> , consulté le : 18/04/2018.

# ANNEXES



Annexe A : Schéma de procédé de fabrication du PEHD [29].



**Annexe B** : Température du réacteur au cours de son fonctionnement [31].

## RESUME

Ce travail consiste à suivre le procédé de fabrication du polyéthylène à haute densité (PEHD) à l'usine CP2K Skikda et à effectuer des analyses de contrôle de qualité sur le polyéthylène à haute densité. Le procédé PHILLIPS offre la possibilité de fabrication d'un produit ayant des caractéristiques recherchées sous des conditions opératoires très précises.

L'analyse qualitative effectuée sur les produits obtenus par ce procédé, à l'aide des différentes techniques et méthodes d'analyses physico-chimiques (spectroscopie Infrarouge, spectroscopie UV-Visible, point de fusion et la densité), confirme l'identité du produit fabriqué comme le polyéthylène à haute densité et la bonne qualité du produit fini selon les normes internationales exigées.

**Mots clés :** Polymère, Polyéthylène haute densité, Analyses physico-chimiques.

## ABSTRACT

This work consists of following the manufacture process of polyethylene high-density (PEHD) at CP2K Skikda plant and performing a quality control analyzes on high-density polyethylene. The PHILLIPS process offers the possibility of manufacturing a product having optimal characteristics under very precise operating conditions. The qualitative analysis carried out on the products obtained by this process, using the different techniques and physico-chemical analysis methods (Infrared spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, melting point and density), confirms the identity of the product manufactured as high-density polyethylene and the good quality of the final product according to the required international standards.

**Key words:** Polymer, Polyethylene High density, Physico-chemical analyses.