

Mémoire du Projet de fin d'étude  
2<sup>ème</sup> Année Master



Département : Génie des Procédés  
Spécialité : génie des matériaux



726

*Présenté par :*

**Abdelmoumene Alaeddine .  
Elachi leila.**

---

---

**Procédé de synthèse de polyéthylène à haute  
densité : étude et contrôle qualité**

---

---

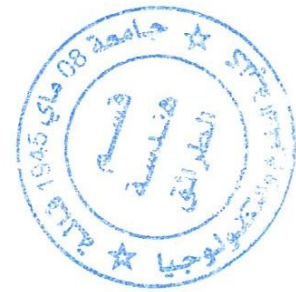
**Sous la Direction de :**  
**Bensouilah nedjia**

Juin 2011



# Sommaire

# SOMMAIRE



I. Introduction générale.....	2
-------------------------------	---

## *Partis théorique*

### ***Chapitre I : Description de l'unité de polymed***

I.1. Historique et développement du polyéthylène.....	5
I.2. présentation de l'entreprise ENIP.....	6
I.3. Présentation de polymed.....	6
I.3.1. Implantation de POLYMED.....	6
I.3.2. Découpage du complexe.....	7
Zone d'off site.....	8
Zone sèche.....	8
Zone bâtiment.....	8
Zone humide.....	8
I.3.4. installations auxiliaires.....	8
I.3.3. Installations principales de l'usine.....	8
I.4 Organisation du polymed.....	9
I.5. L'utilisation du PEHD.....	9
I.6. PROCEDES UTILISE: « procédé PHILLIPS.....	10

### ***Chapitre II : Généralité sur les polymères***

II. 1 Historique.....	12
II.2 Définitions du polymère.....	12
II.3 Enchaînement des unités.....	15

II.3.1 Cas des homopolymères. ....	15
II.3.2 Cas des copolymères. ....	16
II 3.3 Mélange polymère. ....	17
II.4 Classification des polymères. ....	17
II.4.1. Classification selon l'origine. ....	17
polymères naturels. ....	17
Polymères artificiels fou régénérés. ....	17
Polymères synthétiques. ....	17
II.4.2 Classification en fonction de l'architecture. ....	18
II.4.3. Classification suivant les propriétés. ....	19
Les polymères thermodurcissables. ....	19
Les élastomères. ....	20
Les polymères thermoplastiques Ou thermoplastes. ....	20
II.4.4 Classification selon leur nature chimique. ....	21
Les polymères minéraux. ....	21
Les polymères organiques. ....	21
Les polymères mixtes. ....	21
II.4.5 Classification selon leur domaine d'application. ....	22
Les polymères de grande diffusion. ....	22
Les polymères techniques. ....	22
Les polymères Spéciaux (ou polymères de fonction). ....	22
Les polymères organiques. ....	22
Les polymères mixtes. ....	23
II.4.6. Classification selon leur usage technologique. ....	23
Les élastomères. ....	23



Les plastomères.....	23
Les fibres (textiles) .....	23
II.5.Structure des polymères.....	24
II.5.1.Polymères semi-cristallins.....	24
II.5.2.Polymères amorphes.....	25
II.6 Propriétés des polymères .....	25
II.6.1.Propriétés mécaniques.....	25
II.6.2.Propriétés physiques.....	25
Optiques.....	25
Thermiques.....	25
Electriques.....	25
II.6.3.Propriétés chimiques.....	26
II.7.Synthèse des polymères.....	26
Chapitre III : Polyéthylène à Haute Densité : PEHD	
III .1.Introduction.....	29
III.2.Traitement des matières premières.....	31
III.2.1. Ethylène.....	31
a). Élimination d'Acétylène.....	32
b). Élimination d'Oxygène 950-103.....	33
c). Élimination Monoxyde de Carbone.....	34
d).Élimination de Dioxyde de Carbone.....	35
e)- Séchage d'Éthylène.....	36
III.2.2.héxene.....	36
III.2.3isobutane Frais.....	37
III.2.4.hydrogène.....	39

III.2.5. isobutane de recyclage.....	39
III.3. réacteur et activation du catalyseur.....	40
III.3.1. Le réacteur 950-155.....	40
III.3.2. Les catalyseurs de la polymérisation.....	41
III.3.3. Le catalyseur XPF.....	41
III.3.4. Alimentation au réacteur.....	42
III.3.5. Spécification des produits.....	42
III.3. 5.1. Matières premières.....	42
Ethylène.....	42
Hexène.....	43
Isobutane.....	43
Hydrogène.....	44
III.3.5.2. Les catalyseurs.....	44
catalyseur activé (Composés de Chrome (valence 6+)).....	44
catalyseur XPF.....	45
co-catalyseur - triéthyl d'aluminium (TEA.....	45
III.3.6 Mécanisme réactionnel.....	45
III.3.7. Variable de fonctionnement.....	46
III.3.7.1. Primaire.....	46
III.3.7.2. Secondaires.....	47
III.4 Vaporisation et séchage des polymères.....	48
III.5. purification et récupération du gaz de recyclage.....	49
III.6. récupération du gaz de purge.....	50
III.7. transport pneumatique et de finition.....	50

# *Partis pratique*

## **Chapitre I : control de la qualité**

I.1 Introduction.....	53
I.2 les propriétés thermophysiques .....	54
I.2.1 La fluidité.....	54
A) Objectif .....	54
B) Mode opératoire .....	54
1. Equipements .....	54
2. Manipulation.....	54
3. Procédé .....	54
4. Résultats et discussions .....	56
I.2.2.La densité apparente .....	57
1 .Le but .....	57
2. Le principe .....	57
3. Equipements et réactifs .....	57
A) pour la méthode A .....	57
B) pour la méthode B .....	57
4. Mode opératoire de la mesure de la densité Absolue.....	58
I.2.3.Densité à 23°C, D (g/cm <sup>3</sup> ).....	59
1. Le but .....	59
2. Le principe .....	59

3. Equipement et réactifs .....	59
A) Equipement .....	59
B) Réactifs .....	59
4. Préparation de la colonne .....	59
* Solution B .....	59
4.Mode opératoire .....	59
A. Préparation de la solution .....	59
B. Préparation de la colonne .....	60
5. Procédure d'essai.....	60
6. Calcul .....	61
A) Réalisation de la courbe .....	61
B) Résultats et interprétation .....	61
1.2.4.Détermination des cendres dans les solides .....	62
1.Le but .....	62
2 .Mode opératoire .....	62
A- Equipement .....	62
B-manipulation.....	62
Résultats et interprétation .....	62
Interprétation .....	62
1.2.4. La rétraction du film .....	63
1. Le but .....	63
2 .Equipement et réactifs .....	63

.3.Mode opératoire .....	63
A- Préparation des éprouvettes .....	63
B- Manipulation .....	63
Interprétation.....	63
I.2.6. Détermination de la teneur en matières volatiles .....	64
1. Le but .....	64
2. Le principe .....	64
3. Equipements et réactifs.....	65
4. Mode opératoire .....	65
A- Préparation de l'échantillon .....	65
B- Manipulation .....	65
C- Calcul .....	65
I.3 Analyse spectroscopique par IR .....	66
I.3.1 Instrumentation et discussion des résultats d'analyse.....	66

## ***Chapitre II : Les essais mécaniques***

II.Résistance à l'impact .....	69
II.1.Le but.....	69
II.1.2.Le principe.....	69
II.1.3.Mode opératoire .....	69
A. Equipement.....	69
B. Manipulation.....	69



C. Résultats et interprétation.....	69
Interprétation.....	69
II.2.Résistance au déchirement .....	70
II.2.1.Le but.....	70
II.2.2.Le principe.....	70
II.2.3.Mode opératoire.....	71
A- Equipement.....	71
B- Manipulation.....	71
C- Résultats et interprétation .....	72
II.3.Détermination de la granulométrie .....	74
II.3.1.Le but .....	74
II.3.2.Le principe .....	74
II.3.3.Mode opératoire .....	74
* Méthode A .....	74
A.1.Equipement et accessoires.....	74
A.2.Manipulation .....	74
A.3. Calcul.....	74
Résultats .....	75
a) Grade TR144.....	75
Grade 5502 .....	75
Interprétation .....	75

II.4.l'attraction tr144 seulement simple plus tr 144 noir de carbone .....	75
II.4.1.Le but .....	75
II.4.2.Le principe .....	75
II.4.3. Mode opératoire .....	75
A. Equipement .....	75
B. Manipulation .....	75
C. Résultats et interprétation .....	77
III. Conclusion.....	82

# Liste des figures

## *Partis théorique*

<b>Figure (I.1)</b> : Description de l'usine .....	6
<b>Figure (I.2)</b> : Organigramme de l'unité.....	8
<b>Figure (I.3)</b> : Destination du produit.....	9
<b>Figure (II.1)</b> : Types d'enchaînement des polymères.....	15
<b>Figure (II.02)</b> : les types de copolymères.....	16
<b>Figure (II.03)</b> : copolymère et mélange.....	17
<b>Figure (II.4)</b> : Exemples de polymères en fonction de l'architecture.....	18
<b>Figure (II.05)</b> : polymères ramifiés (Architecture spéciale).....	18
<b>Figure (II.06)</b> : La forme de polymère ramifié (en étoile).....	19
<b>Figure (II.07)</b> : La forme de polymère ramifié (en peigne).....	19
<b>Figure (II.08)</b> : La forme de polymère ramifié (en échelle).....	19
<b>Figure (II.09)</b> : Schéma pour la présentation de la famille des polymères.....	23
<b>Figure (II.10)</b> : Schéma d'une structure amorphe.....	24
<b>Figure (III.1)</b> : Schéma du procédé.....	30
<b>Figure (III.2)</b> : Schéma de prétraitement de l'éthylène.....	32
<b>Figure (III.3)</b> : Schéma descriptif de traitement de l'héxène.....	37
<b>Figure (III.4)</b> : Schéma descriptif du traitement de l'isobutane.....	38
<b>Figure (III.5)</b> : Description du réacteur de polymérisation.....	40
<b>Figure (III.6)</b> Le réacteur de polymérisation.....	41

## *Partis pratique*

<b>Figure (I.1) :</b> Appareil pour la mesure de la fluidité. ....	55
<b>Figure (I.2) :</b> l'appareil de mesure la densité.....	59
<b>Figure (I.3) :</b> Spectre infrarouge Pour TR144 blanc.....	67
<b>Figure (II.1) :</b> Appareil de préparation de l'entaille.....	70
<b>Figure (II.2) :</b> Appareil de mesure de la résistance à l'impact. A) image photographique B) Indexation des éléments constitutifs de l'appareil.....	70
<b>Figure (II.3) :</b> Coupe transversale du pendule de déchirement.....	72
<b>Figure (II.4) :</b> Image photographique de l'appareil de déchirement.....	73
<b>Figure (II.5) :</b> Appareil de mesure de l'attraction.....	77
<b>Figure (II.6) :</b> Image photographique de l'Extensomètre .....	78
<b>Figure (II.7) :</b> Profil de la déformation du TR144 blanc en fonction de la charge appliquée.....	79
<b>Figure (II.8) :</b> Profil de l'allongement adimensionnel du TR144 blanc en fonction de la contrainte A) Premier essai, B) deuxième essais .....	80
<b>Figure (II.9) :</b> Profil de l'allongement adimensionnel du TR144 riche en noir de carbone en fonction de la contrainte.A) Premier essai, B) deuxième essais.....	81

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau (I.1) :</b> Différents domaines d'utilisation du PEHD.....	9
<b>Tableau (II.1) :</b> Description de quelques exemples de polymères.....	14
<b>Tableau (II.02) :</b> Exemples de polymères (selon l'origine).....	18
<b>Tableau (III.1) :</b> Normes industrielles demandées pour les deux polymères Polymères 5502 et TR 144.....	48

### *Partis pratique*

<b>Tableau (1.1) :</b> Valeurs de l'indice de fluidité du polymère 5502 (grain).....	56
<b>Tableau (1.2) :</b> Valeurs de l'indice de fluidité du polymère TR144 (grain).....	56
<b>Tableau (1.3) :</b> Valeurs de la densité des deux grades du polymère PEHD.....	62
<b>Tableau (1.4) :</b> Valeurs de la teneur en cendres.....	63
<b>Tableau (II.1) :</b> Valeurs de la résistance à l'impact du PEHD TR144.....	69
<b>Tableau (II.2) :</b> Valeurs de la résistance au déchirement dans la même direction du PEHD TR144 blanc .....	73
<b>Tableau (II.3) :</b> Valeurs de la résistance au déchirement dans le sens transversal du PEHD TR144.blanc .....	74



# ***INTRODUCTION GENERALE***

## I. INTRODUCTION

Le développement rapide de l'industrie pétrochimique moderne est dû principalement à l'utilisation comme matières premières, des oléfines à bas poids moléculaire, telles que le propylène, n- butylène et l'éthylène.

Ce dernier étant le produit le plus important et le plus utilisable dans l'industrie pétrochimique, il trouve des emplois dans la fabrication variée, dans les années à suivre, la majeure partie de l'éthylène sera transformée en « polyéthylène ». On distingue deux types de polyéthylène:

- Polyéthylène à basse densité.
- Polyéthylène à haute densité.

Nous trouvons tous les jours le polyéthylène 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, etc.....

La recherche d'une production à moindre frais, a conduit plusieurs entreprises à penser, à d'autres solutions. Le procédé PHILIPS est un exemple concret. Les usines qui utilisent le procédé de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, comme exemple de POLYMED, peuvent produire une grande variété de résines de polyéthylène.

La recherche continue et l'expérience accumulée pendant des années permet de garantir la production de polymères dont les densités sont comprises entre 0,92 et 0,96 g/cm<sup>3</sup>.

Cependant, PHILLIPS PETROLEUM COMPANY recherche constamment la production de nouvelles résines, lesquelles seront transmises aux bailleurs de licence du procédé au moment de leur commercialisation

Partis pratique

# Liste des figures

## Partis théorique

Figure (I.1) : Description de l'usine .....	6
Figure (I.2) : Organigramme de l'unité.....	8
Figure (I.3) : Destination du produit.....	9
Figure (II.1) : Types d'enchaînement des polymères.....	15
Figure (II.02) : les types de copolymères.....	16
Figure (II.03) : copolymère et mélange.....	17
Figure (II.4) : Exemples de polymères en fonction de l'architecture.....	18
Figure (II.05) : polymères ramifiés (Architecture spéciale).....	18
Figure (II.06) : La forme de polymère ramifié (en étoile).....	19
Figure (II.07) : La forme de polymère ramifié (en peigne).....	19
Figure (II.08) : La forme de polymère ramifié (en échelle).....	19
Figure (II.09) : Schéma pour la présentation de la famille des polymères.....	23
Figure (II.10) : Schéma d'une structure amorphe.....	24
Figure (III.1) : Schéma du procédé.....	30
Figure (III.2) : Schéma de prétraitement de l'éthylène.....	32
Figure (III.3) : Schéma descriptif de traitement de l'héxène.....	37
Figure (III.4) : Schéma descriptif du traitement de l'isobutane.....	38
Figure (III.5) : Description du réacteur de polymérisation.....	40
Figure (III.6) Le réacteur de polymérisation.....	41

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau (I.1)</b> : Différents domaines d'utilisation du PEHD.....	9
<b>Tableau (II.1)</b> : Description de quelques exemples de polymères.....	14
<b>Tableau (II.02)</b> : Exemples de polymères (selon l'origine).....	18
<b>Tableau (III.1)</b> : Normes industrielles demandées pour les deux polymères Polymères 5502 et TR 144.....	48

### *Partis pratique*

<b>Tableau (1.1)</b> : Valeurs de l'indice de fluidité du polymère 5502 (grain).....	56
<b>Tableau (1.2)</b> : Valeurs de l'indice de fluidité du polymère TR144 (grain).....	56
<b>Tableau (1.3)</b> : Valeurs de la densité des deux grades du polymère PEHD.....	62
<b>Tableau (1.4)</b> : Valeurs de la teneur en cendres.....	63
<b>Tableau (II.1)</b> : Valeurs de la résistance à l'impact du PEHD TR144.....	69
<b>Tableau (II.2)</b> : Valeurs de la résistance au déchirement dans la même direction du PEHD TR144 blanc .....	73
<b>Tableau (II.3)</b> : Valeurs de la résistance au déchirement dans le sens transversal du PEHD TR144 blanc .....	74



## *Partis pratique*

<b>Figure (I.1) :</b> Appareil pour la mesure de la fluidité. ....	55
<b>Figure (I.2) :</b> l'appareil de mesure la densité.....	59
<b>Figure (I.3) :</b> Spectre infrarouge Pour 'TR144 blanc.....	67
<b>Figure (II.1) :</b> Appareil de préparation de l'entaille.....	70
<b>Figure (II.2) :</b> Appareil de mesure de la résistance à l'impact. A) image photographique B) Indexation des éléments constitutifs de l'appareil.....	70
<b>Figure (II.3) :</b> Coupe transversale du pendule de déchirement.....	72
<b>Figure (II.4) :</b> Image photographique de l'appareil de déchirement.....	73
<b>Figure (II.5) :</b> Appareil de mesure de l'attraction.....	77
<b>Figure (II.6) :</b> Image photographique de l'Extensomètre.....	78
<b>Figure (II.7) :</b> Profil de la déformation du TR144 blanc en fonction de la charge appliquée.....	79
<b>Figure (II.8) :</b> Profil de l'allongement adimensionnel du TR144 blanc en fonction de la contrainte A) Premier essai, B) deuxième essais .....	80
<b>Figure (II.9) :</b> Profil de l'allongement adimensionnel du TR144 riche en noir de carbone en fonction de la contrainte.A) Premier essai, B) deuxième essais.....	81

***Chapitre I :***  
***Description de l'unité***  
***polymed***

## I.1 Historique et développement du polyéthylène :

L'histoire de développement du polyéthylène est assez récente. A partir des expériences développées au début des années 30 par la "IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES" (England), 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>).

La commercialisation de la production du polyéthylène commença en Angleterre en 1938. Les essais réalisés sur le polyéthylène révélèrent d'excellentes propriétés diélectriques et de haute résistance. Concrètement, sa résistance à l'eau en fait un parfait isolant pour les câbles sous-marins. Pendant la Deuxième Guerre Mondiale, la majeure partie du polyéthylène fut utilisée pour isoler les câbles dans les installations radar. La conséquence en fut une faible demande du marché extérieur.

L'essor des produits emballés dans des bouteilles a fait du polyéthylène un ingrédient habituel de la vie courante. Le polyéthylène à basse densité est utilisé sous forme de films et plaques, revêtements de papier, revêtements pour câbles et produits moulés par injection. La majeure partie est utilisée sous forme de film, ce qui représente 30 % des ventes.

Pendant les années 50, des nouvelles techniques ont été développées pour la production de polyéthylène avec différents catalyseurs et conditions opératoire, particulièrement à basse pression au lieu de haute pression. Les systèmes développés furent :

- ✚ Le procédé de PHILLIPS qui utilise un catalyseur d'oxyde de Chrome sur alumine de silice.
- ✚ Le procédé ZIEGLER qui emploie un catalyseur métallique du type : *alkylo-aluminium*.

Le polyéthylène produit par les procédés précédemment cités, s'identifie polyéthylène linéaire. Comme son nom l'indique, il est essentiellement linéaire dans sa structure comparé avec le polyéthylène à basse densité (LDPE) qui contient deux ramifications par 100 atomes de carbone. Il y'a d'autres méthodes conventionnelle pour faire les différences entre les divers types de polyéthylènes linéaires ou à basse densité.

L'utilisation du chrome comme catalyseur dans le procédé PHILLIPS PETROLEUM COMPANY conduit à la formation des polymères de 0,92 de densité, avec

un indice de fluidité élevé ou bas, accompagné de quelques bonnes propriétés, tant du polyéthylène à basse densité que du polyéthylène linéaire.

## **I.2 PRESENTATION DE L'ENTREPRISE ENIP :**

Le complexe des matières plastiques de SKIKDA (CP1/K), est géré par l'entreprise nationale des industries pétrochimiques ENIP, entreprise créée par le décret N° 84-257, du 1<sup>er</sup> septembre 1984, suite à la restructuration de l'entreprise SONATRACH. Cette entreprise (ENIP), relève du secteur de l'énergie, elle est chargée de gérer, exploiter et développer les industries pétrochimiques à travers ses deux complexes : Le complexe de SKIKDA (CP1/K), pour les produits thermoplastiques. Le complexe d'ARZEW (CP2/K), pour les produits thermodurcissables et le méthanol.

## **I.3 PRESENTATION du POLYMED :**

### **I.3.1 Implantation du POLYMED :**

Le complexe PEHD est implanté à l'intérieure de la zone industrielle de Skikda, d'une superficie de 16,68 hectares dont 10% bâtis.

Le projet PEHD se trouve sur la cote à 06 km à l'Est du chef lieu de la wilaya de Skikda et à une altitude moyenne d'environ 06 m au dessus de la mer.

Position géographique limitée comme suit :

Au Nord : la mer Méditerranée

Au sud : la route principale de la zone industrielle.

A l'Est : FIR (La force d'intervention et de réserve).

A l'Ouest : CP1/K (complexe matière plastique).







**a) Zone d'off site**

Les utilités (chaudières, air azote, eau dessalée, eau anti-incendie, eau potable et détente de gaz).

- Torche
- Stockage isobutane et hexène
- Traitement des eaux usées
- Activation catalyseur

**b) Zone humide**

- Traiteurs
- Réacteurs
- Compresseurs
- Capacités

**c) Zone sèche**

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

**d) Zone bâtiment**

- Bloc d'administratif et des finances
- Cantine et vestiaires
- Bloc sécurité et infirmerie
- Magasin à pièces de rechange, ateliers et bloc technique
- Sous stations à haute et basse tension
- Salle de contrôle des processus et laboratoire

**I.3.3. Installations principales de l'usine**

Unité de préparation et de traitement des matières premières.

- Réacteur où se déroulent la polymérisation et l'obtention du PEHD en poudre.
- Extrudeuse qui transforme la poudre en granulés.
- Stockage intermédiaire (Capacité de 3500 Tonnes).
- Unité de conditionnement.

**I.3.4. installations auxiliaires**

- Production de la vapeur, électricité, air... etc.

- Traitement des effluents.
- Stockage des matières premières, utilités et additifs (Eau, Hydrogène, Hécène, isobutane). Magasin de stockage du produit fini d'une superficie de 18 000 m<sup>2</sup> soit une capacité de 12 000 tonnes.

**I.4 ORGANISATION DU POLYMED :**

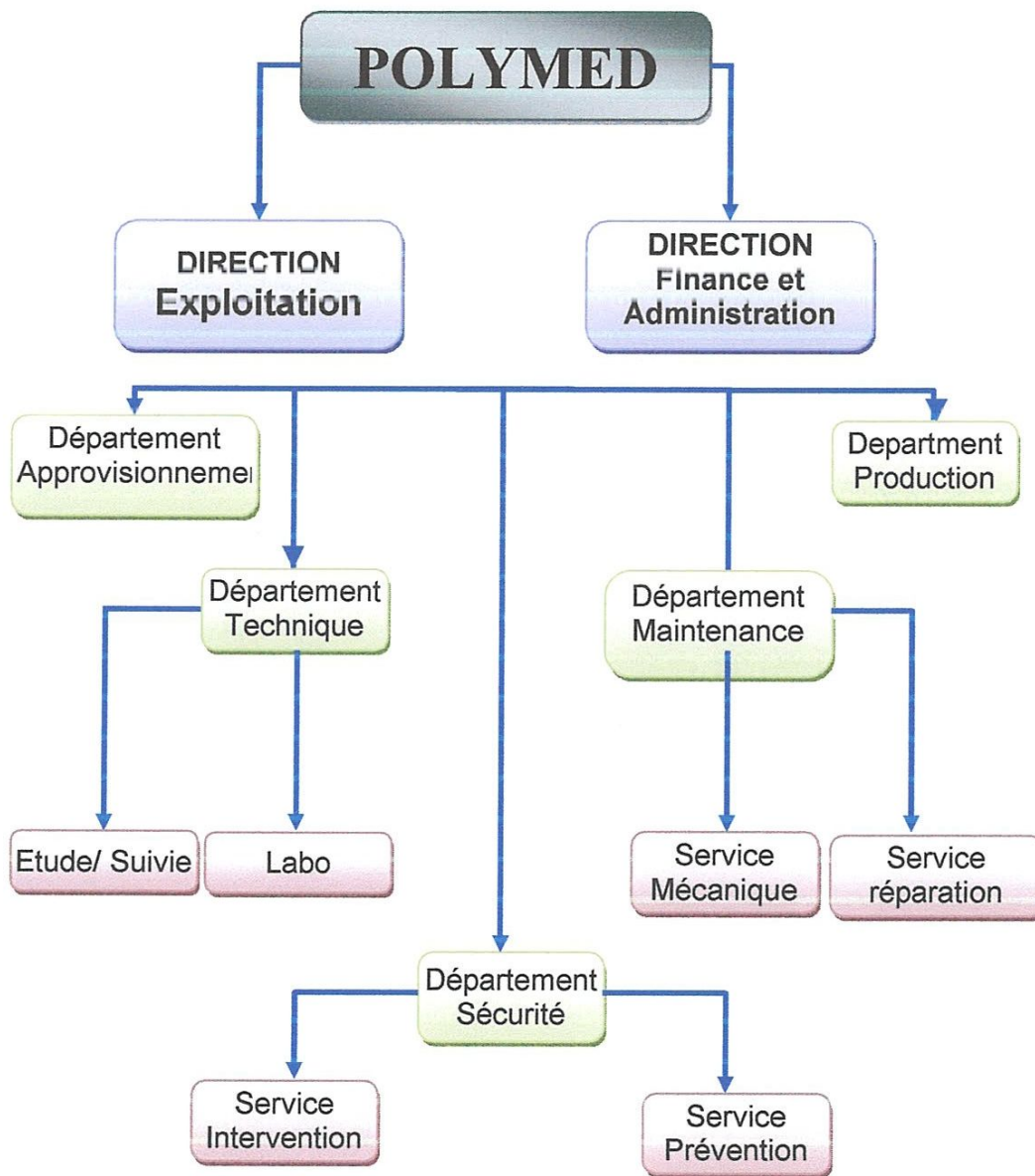


Figure (I.2) : Organigramme de l'unité

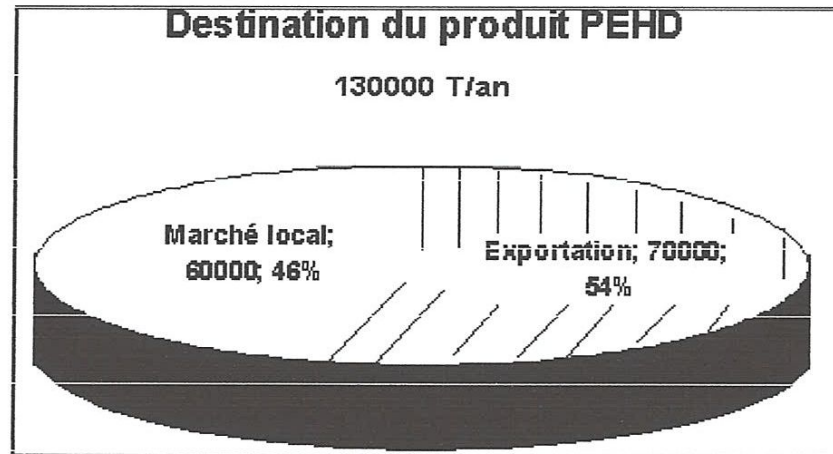


Figure (I.3) : Destination du produit

### I.5 UTILISATION DU PEHD :

**Tableau (I.1) :** Différents domaines d'utilisation du PEHD.

<b>Agriculture</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Films</li> <li>✚ Filets de pêche</li> <li>✚ Pipes d'irrigation</li> <li>✚ Cageots</li> </ul>
<b>Emballage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Alimentaire (bidons d'huile)</li> <li>✚ Cosmétiques</li> <li>✚ Produits d'entretien</li> </ul>
<b>Industrie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Pipes du gaz naturel et eaux</li> <li>✚ Pièces techniques et automobiles</li> <li>✚ Conteneurs</li> </ul>

### I.6. Procédé utilisé : « procédé phillips » :

Le procédé original développé par PHILLIPS utilisant un catalyseur de chrome sur alumine de silice, est connu sous le nom de "Solution Processus". Ce dernier était assez complexe puisqu'il exigeait un grand nombre de pas ou étapes.

En plus de la phase de réaction, pendant laquelle avait lieu dans un réacteur avec agitation, la production du polyéthylène en solution nécessitait l'intervention d'un système de flash, l'élimination du catalyseur, la précipitation du polymère et le séchage de celui-ci. Ce procédé faisait apparaître des polymères se situant dans une gamme d'indice de fluidité allant de 0,2 à 0,3 et une densité comprise dans l'intervalle de 0,93 à 0,96. Cependant, les multiples étapes qu'il exigeait et le coût énergétique qu'il supposait, l'ont rendu obsolète face au dénommé "PF Processus".

La version simplifiée, celle déjà connue sous le nom de "PF Processus" ou Procédé de particules, suivant lequel a été conçu l'Usine de POLYMED à Skikda, est développée en utilisant pratiquement le même catalyseur que le procédé original. La différence réside dans le nouveau procédé, la polymérisation a lieu dans un réacteur sous forme de boucle. Dans celui-ci, les particules solides se forment dans un milieu de solvant au lieu de la phase de solution qui était obtenue avec le procédé antérieur.

Le procédé de particules est divisé en une série d'étapes ou systèmes : Traitement de Matières Premières; Activation et Addition du Catalyseur; Polymérisation dans un Réacteur sous forme de Boucle; Système de Flash et Séchage du Polymère; Purification et Récupération du Gaz de Recyclage. Le procédé termine par le Système de Finition du Polymère, Extrusion et Séchage de celui-ci. Le résultat est un granulé ("pellet") d'une certaine taille et d'une qualité apte à une grande variété d'applications.

# ***Chapitre II :***

## ***Généralité sur les polymères***



## II. 1 Historique:

On peut considérer que la science des polymères a véritablement commencé dans les années vingt, grâce au chimiste allemand HERMAN STAUDINGER qui fût le premier à imaginer le concept de macromolécule. Ce concept, issu de la théorie micellaire de NAEGELI, trouva au début une forte opposition, mais à partir des années trente les scientifiques commencèrent à accepter l'idée de l'existence de molécules extrêmement longues.

La deuxième grande découverte dans le domaine de cette science est due au savant américain WALLACE HUME CAROTHERS, qui à la fin des années vingt (brevet déposé en 1931), synthétisa pour la première fois une de ses fameuses macromolécules (polyamide).

Il semble donc que les années vingt soient capitales dans l'essor de la science des polymères. Toutefois, l'apparition des polymères en tant que matière nouvelle est beaucoup plus ancienne. Nous pouvons résumer brièvement l'histoire des polymères de la façon suivante :

Le physicien et chimiste français HENRI VICTOR RENAULT observe la formation d'une substance solide dans un récipient rempli de chlorure de vinyle exposé à la lumière (1838), cette observation n'aura aucune suite.

L'inventeur américain CHARLES GOODYEAR découvre le procédé de réticulation du caoutchouc au moyen du soufre (brevet déposé en 1839).

En 1846 le chimiste allemand CHRISTIAN FREIDRICH SCHONBEIN a mis au point la fabrication du nitrate de cellulose, l'aspect de ce matériau étant proche de celui du coton, on l'appela le julfmicoton. Entre les deux guerres mondiales on voit apparaître et se développer des matières thermoplastiques produites à gros tonnages (polystyrène, polyéthylène, polyamide et polychlorure de vinyle).

En dernier lieu, signalons que L.H. BAEKELAND semble être le premier à avoir utilisé le terme " plastique " en tant que substantif pour désigner une classe de produits issus de la chimie organique (1909); ce que nous, scientifiques, appelons les polymères. Actuellement le substantif plastique est toujours employé pour dénommer toute substance à base de macromolécules synthétiques.

## II.2 Définitions du polymère :

Polymère est un mot qui vient du grec « poilus » plusieurs, et « meros » partie.

- ♣ Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules (organiques ou inorganiques).
- ♣ Une macromolécule est une molécule résultant de l'enchaînement covalent de **motifs**

(ou unités) **monomères**, suivant le schéma suivant :



Où A : représente une unité monomère.

- Un corps formé de polymères peut se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante.
- Le squelette du polymère est stabilisé par des liaisons chimiques covalentes, il ne se dissout donc pas en solution. La cohésion entre macromolécules est assurée par liaisons physiques (Van der Waals ou hydrogènes). Chaque extrémité de chaîne comporte un défaut et donc un site de dégradation possible. C'est ce qui empêche l'existence de monocristaux.
- Si un type seulement de monomère a été utilisé pour obtenir un polymère, on dit que c'est un **homopolymère**. Néanmoins, afin d'améliorer les propriétés, on utilise souvent plusieurs monomères. Dans ce cas, le polymère est appelé **copolymère**.
- Le degré de polymérisation (n) correspond au nombre de fois que le motif est répété. La longueur caractéristique d'une chaîne est d'environ 1 micron.
- Il existe des polymères souples (exp : polyéthylène PE) tout comme des polymères rigides (exp : polyparaphénylène PpP).

Tableau (II.1) : Description de quelques exemples de polymères.

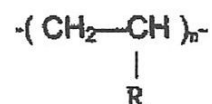
Structure	Nom dérivé du précurseur (le préféré est proposé en premier)	Nom systématique
$-(CH_2)_n-$	<u>polyéthène</u> <u>polyéthylène</u>	poly(méthylène)
$-(CHCl-CH_2)_n-$	<u>poly(chlorure de vinyle)</u>	poly(1-chloroéthylène)
$-(CH(C_6H_5)-CH_2)_n-$ ( $C_6H_5-$ : groupe <u>phényle</u> )	<u>polystyrène</u>	poly(1-phényléthylène)
$-(O-CH_2-CH_2)_n-*$	<u>poly(oxyde d'éthylène)</u>	poly(oxyéthylène)
$-(O-CH_2)_n-$	<u>polyformaldéhyde</u>	poly(oxyméthylène)
$-(CH=CH-CH_2-CH_2)_n-^{**}$	<u>poly(buta-1,3-diène)</u> <u>polybutadiène</u>	poly(but-1-ène-1,4-diyle)
$-(CHOH-CH_2)_n-$	<u>poly(alcool vinylique)</u> ***	poly(1-hydroxyéthylène)
$-(O-CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO)_n-$	<u>poly(téréphtalate d'éthylène)</u> ****	poly(oxyéthylèneoxytéréphtaloyle)

### II.3 Enchaînement des unités :

La polymérisation résulte de l'enchaînement de groupements moléculaires qui peuvent se lier selon des schémas très différents. Pour étudier ce phénomène, il est préférable de traiter séparément le cas des homopolymères et celui des copolymères.

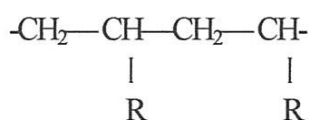
#### II.3.1 Cas des homopolymères :

Prenons l'exemple d'un composé vinylique :

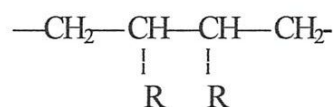


Il résulte de la polyaddition des motifs dont l'agencement peut donner lieu aux enchaînements suivants :

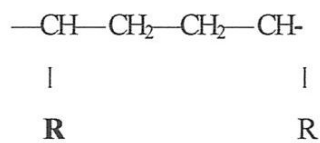
\* tête-à-queue



\* tête-à-tête



\* Queue à queue



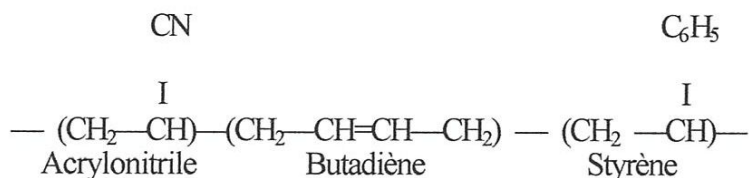
**Figure (II.1) :** Types d'enchaînement des polymères.



Le plus **régulier** et le plus probable est l'enchaînement tête-à-queue; les autres enchaînements {tête-à-tête, queue -à-queue) doivent être considérés comme des irrégularités de structure.

### II.3.2 Cas des copolymères :

La plupart des copolymères sont issus de la polymérisation de 2 monomères. Il s'agit donc de bipolymères. Néanmoins, il existe des terpolymères très familiers, comme l'ABS (voir ci-dessous) :



Pour étudier l'enchaînement, nous nous limiterons volontairement aux bipolymères, car il est aisé d'extrapoler aux associations supérieures.

On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant l'organisation entre les différents monomères. Dans le cas le plus fréquent, on a un copolymère statistique où les différents monomères se mélangent en fonction de la réactivité et de la concentration de ceux-ci.

Les propriétés mécaniques sont alors moyennées. En revanche, dans un copolymère séquence (l'anglicisme copolymère à blocs est parfois utilisé) ou copolymère alterné, il peut y avoir combinaison des propriétés mécaniques.

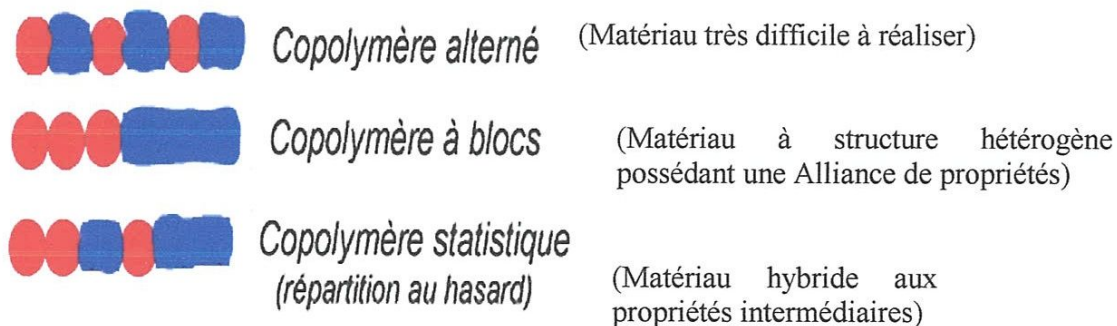
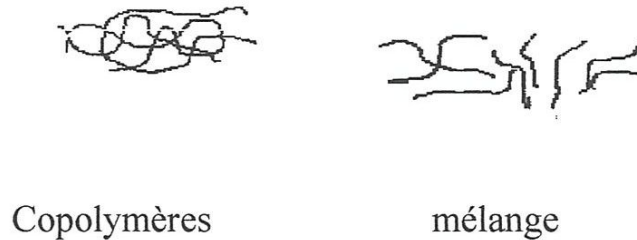


Figure (II.02) : les types de copolymères.



### II 3.3 Mélange polymère:

Le mélange polymère est physique, au contraire des copolymères dont la liaison est chimique peuvent se présenter comme suit :



Copolymères

mélange

Figure (II.03) : copolymère et mélange.

Le mélange est moins cher, mais n'est possible que si la chimie des deux polymères est relativement proche. Les deux polymères doivent donc être pseudo compatibles (deux polyamides ou PE-PP par exemple).

### II.4 Classification des polymères :

Il existe plusieurs manières pour classer les polymères, selon que l'on adopte un point de vue chimique ou physique.

#### II.4.1 Classification selon l'origine:

On discerne trois catégories différentes :

##### ✚ *polymères naturels :*

Comme ils sont très nombreux, il est courant de les subdiviser suivant leur provenance végétale, animale, ou minérale.

##### ✚ *Polymères artificiels régénérés:*

Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple : les dérivés cellulosiques, dont la molécule de base est la cellulose.

##### ✚ *Polymères synthétiques :*

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proche de celles des polymères naturels.

**Tableau (II.02) :** Exemples de polymères (selon l'origine).

Polymères	Polymères naturels
Caoutchouc	Caoutchouc naturels
PE, Polypropylène (PP)	Cellulose, Collagène
Composites à matrice	Bois, Os

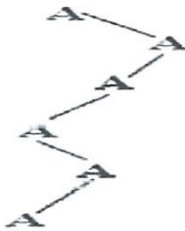
### II.4.2 Classification en fonction de l'architecture :

On distingue alors trois types de composés :

Linéaires ou monodimensionnels

Bidimensionnels

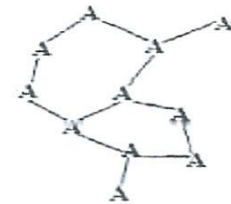
Tridimensionnels



a)



b)



c)

- a) Enchaînement dans une seule direction de l'espace
- b) Enchaînement s'étendant dans deux directions de l'espace exp : le graphite
- c) Possibilité de transformation des molécules linéaires en molécules 3D par pontage.

**Figure (II.4):** Exemples de polymères en fonction de l'architecture.

#### 🔗 Architecture spéciales :

Certains polymères linéaires possèdent une morphologie singulière qui leur vaut une classification particulière. Elle concerne **les polymères ramifiés** :



**Figure (II.05) :** polymères ramifiés (Architecture spéciale).

L'amidon est un exemple de ce type de polymère. Le polyéthylène, sous certaines conditions de polymérisation, lui aussi, peut être ramifié.

Les polymères ramifiés peuvent prendre des formes étoiles, échelles ou peignes :



**Figure (II.06) :** La forme de polymère ramifié (en étoile).

Ou en peigne :



**Figure (II.07) :** La forme de polymère ramifié (en peigne).

Ou bien encore en échelle



**Figure (II.08) :** La forme de polymère ramifié (en échelle)

Les polymères ramifiés présentent des caractéristiques thermiques et thermomécaniques légèrement différentes de celles des polymères parfaitement linéaires. D'une manière générale, les ramifications diminuent la cristallinité et abaissent le point de fusion.

#### II.4.3 Classification suivant les propriétés :

Cette classification est la plus utilisée car les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont en relation direct avec sa structure, et elles sont aussi déterminantes pour les choix d'une application industrielle. Les trois grandes familles de polymères sont :

##### ✚ Les polymères thermoplastiques ou thermoplastes :

Ils forment le groupe le plus important parmi les polymères synthétiques. Ils sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées. L'adjectif thermoplastique vient à l'origine du fait que ce type de polymère passe de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température.

Ce processus est entièrement réversible (théoriquement), et peut donc être répété plusieurs fois sans modification de la structure et sans altération des propriétés. De ce fait, ces polymères sont

faciles à mettre en œuvre et leur recyclage ne pose pas de gros problèmes. Toutefois, il existe quelques exceptions, par exemple :

le polytétrafluoréthylène (PTFE). Actuellement, on regroupe sous le terme thermoplastique tous les polymères dont la cohésion latérale n'est assurée que par des liaisons secondaires (van der Waals, hydrogène, etc.)

- ✦ On déduit que ces polymères sont sensibles à l'effet de la température, mais aussi aux solvants.

#### ✚ **Les élastomères :**

Ils sont obtenus au début à partir des polymères linéaires ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles. On peut donc considérer ces matériaux comme des liquides très visqueux. Ensuite, on réalise un pontage entre les chaînes ce qui confère au polymère une structure tridimensionnelle. A titre d'exemple, la liaison intermoléculaire dans le cas du polyisoprène 1-4 cis (caoutchouc naturel) est obtenue par pontage au soufre; on appelle cette opération la vulcanisation. La caractéristique principale des caoutchoucs est leur grande déformabilité qui peut dépasser 1000 %. Celle-ci est principalement liée à la densité de réticulation qui est relativement faible.

#### ✚ **Les polymères thermodurcissables :**

Ils sont fortement réticulés ; le taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères. Pour cette raison les caractéristiques physico-chimiques des thermodurcissables sont en général bien supérieures à celles des thermoplastes, surtout en ce qui concerne la résistance à la température. Cependant, de nos jours il existe plusieurs méthodes pour obtenir une réticulation à température ambiante (exp : par rayonnement UV). L'échantillon réticulé forme un réseau tridimensionnel (3D), on peut donc considérer qu'il est formé d'une seule super-macromolécule d'une taille infiniment grande à l'échelle atomique.

De ce fait, les thermodurcissables sont insolubles et infusibles ; ces matériaux ne sont donc pas recyclables. La mise en œuvre de ces polymères est beaucoup moins rapide (temps de cuisson) et leur mise en forme doit se faire avant la cuisson. Ces inconvénients limitent l'utilisation de ces matériaux dans les productions industrielles où les cadences sont élevées.



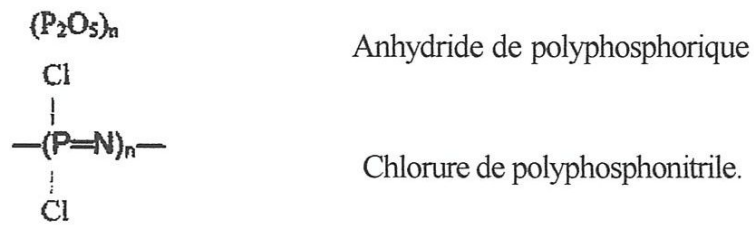
### II.4.4 Classification selon leur nature chimique :

On distingue trois types :

a) **Les polymères minéraux :**

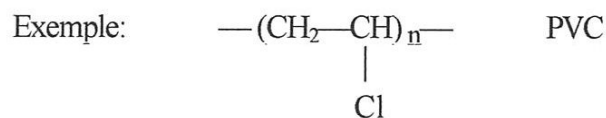
Ils sont constitués d'une molécule de base minérale.

Exemple :



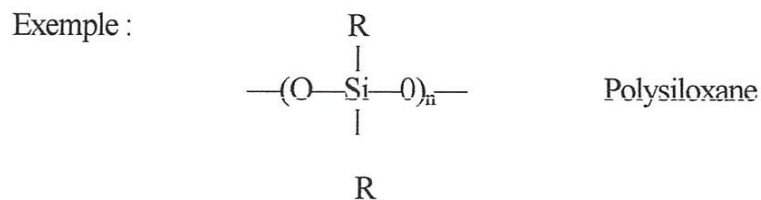
b) **Les polymères organiques :**

Sont les polymères les plus utilisés dans l'industrie Chimique à cause de leurs propriétés techniques et économiques.



c) **Les polymères mixtes :**

Sont des polymères constitués des molécules organiques et molécules minérales.





### II.4.5 Classification selon leur domaine d'application :

Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

#### ■ Les polymères de grande diffusion :

(Encore appelés polymères de commodité), dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous, le polyéthylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et quelques autres sont à classer dans cette catégorie sont d'une importance économique considérable :

#### ■ Les polymères techniques :

Ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses applications; les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille ;

#### ■ Les polymères Spéciaux (ou polymères de fonction) :

Présentent généralement une propriété spécifique qui limite leur utilisation pour une application particulière .C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo-actifs, thermostables, adhésifs, etc.

#### ■ Les polymères organiques :

Sont les polymères les plus utilisés dans l'industrie chimique à cause de leurs propriétés techniques et économiques.

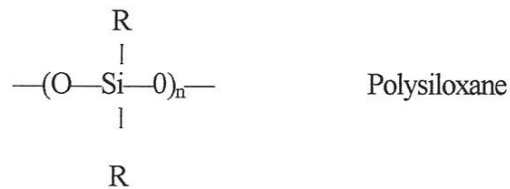
Exemple:



Polyester

■ Les polymères mixtes : Sont des polymères constitués des molécules organiques et molécules minérales.

Exemple :



**II.4.6 Classification selon leur usage technologique :**

■ **Les fibres (textiles) :**

Matériaux de synthèse que l'on peut obtenir aisément sous Forme de fils aptes à être tissés, on distingue :

- les fibres synthétiques : nylon, tergal
- les fibres naturelles : coton, soie

■ **Les plastomères :**

Ce sont des plastiques au sens large regroupant les thermoplastiques et les thermodurcissables

■ **Les élastomères :**

doués des propriétés élastiques et caoutchoutiques.

- Caoutchouc synthétique : polymère de butadiène.
- Caoutchouc naturel : (97.8% de structure isoprène 1.4).

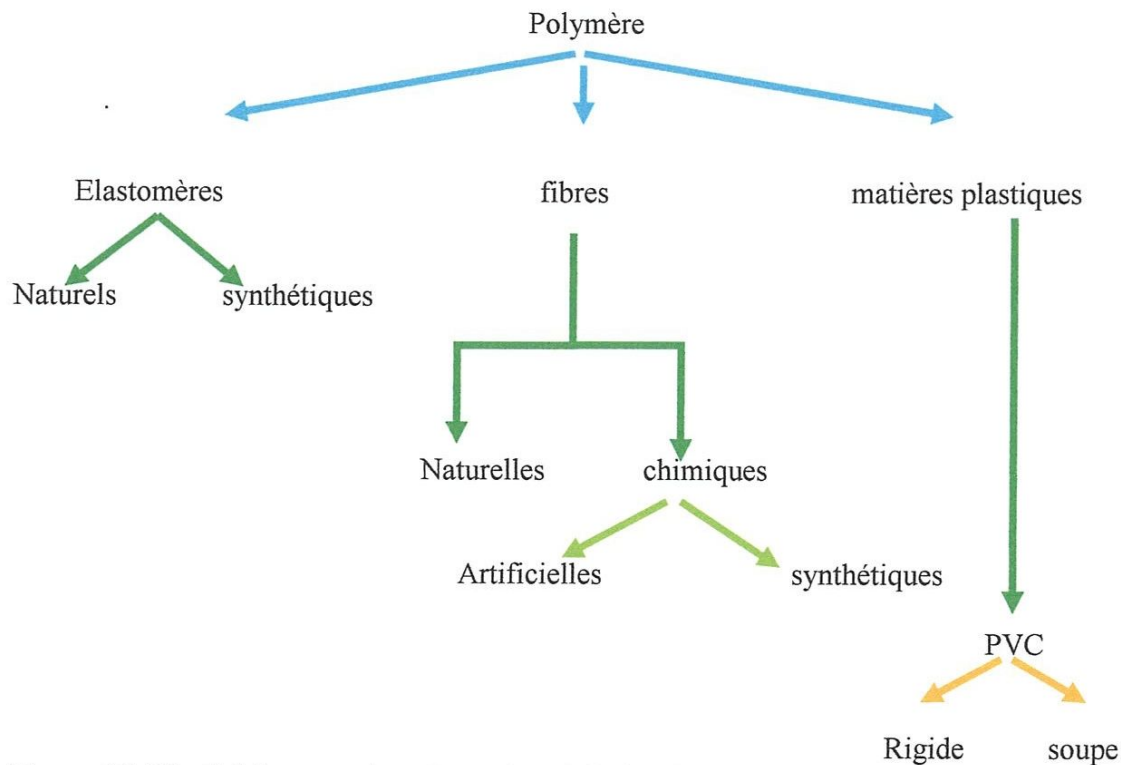


Figure (II.09) : Schéma pour la présentation de la famille des polymères

## II.5 Structure des polymères :

Dans tout matériau solide on distingue plusieurs états de la matière que l'on classe suivant leur degré d'ordre :

- Etat amorphe, totalement désordonné et isotrope,
- Etat nématique, où l'ordre existe dans une dimension,
- Etat smectique, où la matière est ordonnée dans un plan,
- Etat cristallin, où la matière est ordonnée dans les trois dimensions. Nous

étudierons les deux extrêmes (amorphe et cristallin).

### II.5.1 Polymères semi-cristallins :

Malgré la grande longueur des chaînes macromoléculaires et la complexité de leur architecture, il arrive que celles-ci forment des arrangements réguliers que l'on peut qualifier de réseau cristallin. Cependant, l'ordre sera très différent dans le sens des chaînes et dans le plan perpendiculaire à celles-ci. De ce fait, dans le cas des polymères, on ne rencontre que quelques-uns des 14 réseaux de BRAVAIS. Les structures les plus courantes sont :

- triclinique,
- monoclinique,
- orthorhombique,
- quadratique ou tétragonale,
- rhomboédrique ou trigonale.

Une macromolécule ne pouvant jamais être entièrement régulière, à cause des extrémités de chaînes qui sont obligatoirement différentes du reste du polymère, on comprend alors qu'un Polymère ne peut jamais être 100% cristallin. Il est donc plus correct de parler de **polymère Semi-cristallin**.

La mise en évidence du caractère partiellement cristallin des polymères conduit à définir un Taux de cristallinité. Du fait de la grande différence de densité entre les zones cristallines et les zones amorphes, il convient de définir deux taux de cristallinité suivant que l'on considère la fraction en volume  $X_v$  ou la fraction en poids  $X_p$ . Ces fractions sont définies de la manière Suivante :

$$X_v = \frac{\text{Volume des domaines cristallins}}{\text{volume total}}$$

$$X_p = \frac{\text{Poids des domaines cristallins}}{\text{Poids total}}$$

Exemple : PE, PTFE, PIB, POM (Voir tableau (II.01)).

### II.5.2 Polymères amorphes :

Lorsque l'arrangement régulier des chaînes n'est pas possible dans un composé macromoléculaire, on obtient un solide que l'on nomme polymère amorphe. En première approximation, cette structure amorphe peut être représentée par Figure (11.10) ; on assimile souvent ce type de représentation à un «plat de spaghettis».

Exemple : PS, PMMA, PC, PSU (voir tableau (II.1)).

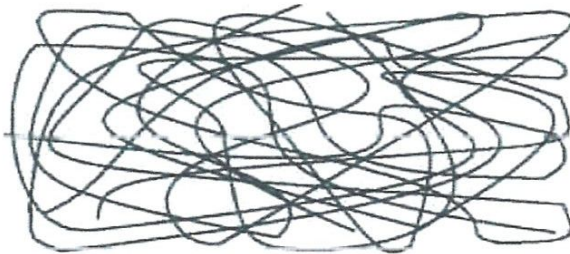


Figure (11.10) : Schéma d'une structure amorphe.

## II.6 Propriétés des polymères :

### II.6.1. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des matériaux polymères dépendent de la position de la température expérimentale par rapport aux températures caractéristiques (température de fusion, de transition vitreuse et de transition secondaire).

### II.6.2. Propriétés physiques :

✚ **Optiques** : Les propriétés optiques d'intérêt pour la lumière visible est la transparence, c.-à-d. l'absence de diffusion et d'absorption dans le visible.

✚ **Thermiques** :

La conductibilité thermique est faible, de l'ordre  $0.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ; les polymères sont des isolants. Les charges peuvent augmenter la conductibilité.

✚ **Electriques** :

Les polymères organiques sont en général des isolants mais peuvent être conducteurs par



percolation de charges conductrices : graphite en poudre ou en fibres, fibre de nickel...etc. La conductibilité en surface est faible mais suffisante pour assurer un écoulement des charges électriques. Elle est obtenue par des additifs, dits antistatiques, souvent des substances organiques hydrophiles.

### II.6.3. Propriétés chimiques :

Le comportement chimique du matériau dépend en grande partie de la nature chimique de la partie polymère mais aussi de son accessibilité aux agents extérieurs. Il faut donc garder en mémoire tout ce qui a été dit sur les propriétés physiques.

### II.7. Synthèse des polymères :

Au sens large du terme, la polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères), il existe deux types de polymérisation : la polycondensation (polymérisation par étapes) et la polyaddition (polymérisation en chaînes).

- Polycondensation (polymérisation par étapes) : au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes : les salicylamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. Dans ce cas, les réactions qui démarrent
  
- la polymérisation, appelées réaction de dissociation, sont de type ionique par un choix judicieux de groupement ionique initiateur, on peut donc dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c.-à-d. que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire mais au contraire orienté, c'est la seule façon d'obtenir des polymères semi cristallins aux propriétés mécaniques particulières et qui ont par exemple donné lieu à des applications dans le domaine des élastomères de synthèse.
  
- Polyaddition (polymérisation en chaînes): dans la polymérisation en chaînes, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée, c'est le plus utilisé dans l'industrie : le PE, PP, PS, l'alcool polyvinylique et le PTFE (téflon), sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaînes, comme toute réaction en chaîne cette polymérisation comporte les étapes suivantes :
  - l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère).
  - la propagation (croissance des chaînes de polymères par addition successive).



- La terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes).

La polymérisation peut être radicalaire, ionique (anionique ou cationique) selon la nature de l'espèce active.

Couramment dans le cas des polymérisations radicalaires, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques, les espèces actives sont des radicaux libres, le polymère ainsi obtenu est dit **atactique** (il a une structure totalement désorganisée ou amorphe).



# ***Chapitre III :***

***Polyéthylène à Haute***

***Densité : PEHD***

**III.1 Introduction.**

Les caractéristiques les plus remarquables dans le Procédé PHILLIPS de production des polymères, est la basse teneur en certains composés permise dans les courants d'alimentation au réacteur, particulièrement pour l'éthylène. De là apparait la nécessité de soumettre un processus de conditionnement et de purification pour les nombreux produits, afin d'obtenir le degré de pureté exigé par la réaction.

Pratiquement tous les catalyseurs utilisés dans l'usine sont détruits par des composés considérés comme fortement toxiques, comme l'acétylène, l'oxygène, le monoxyde de carbone le dioxyde de carbone, des alcools, de l'eau, etc. Les essais de laboratoire atteignent le chiffre de 200 kilogrammes de catalyseur détruits par chaque kilogramme de poison fort, présent dans le réacteur.

- **Schéma du procédé :**

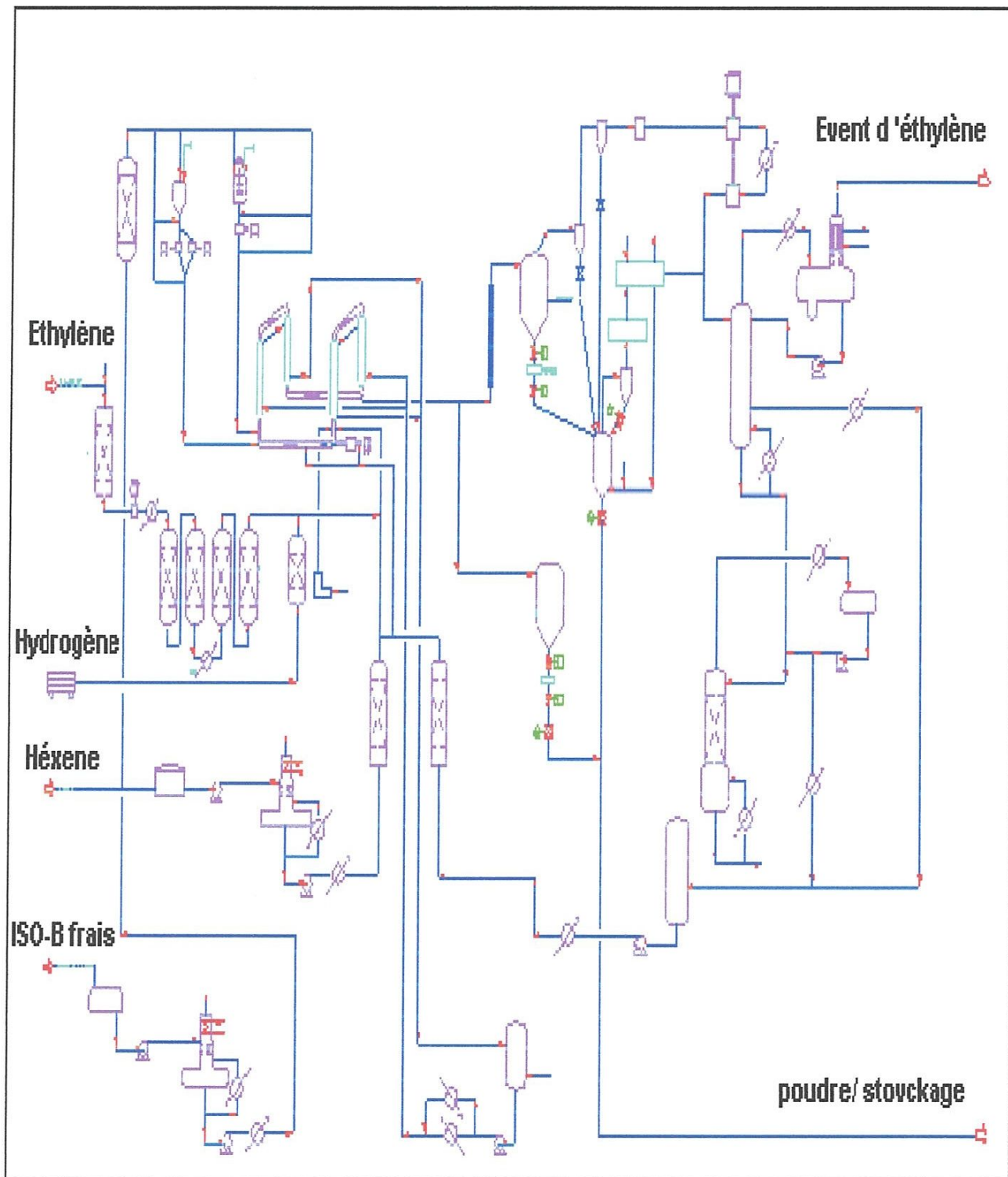


Figure (III.1) : Schéma du procédé

### III.2 Traitement des matières premières :

Heureusement les poisons présents dans l'éthylène sont faciles à éliminer. Un éthylène est considéré de grande pureté s'il a une basse teneur en oxygène, monoxyde de carbone, soufre, peroxydes ou carbonyles. L'eau doit aussi être présente en une quantité minimale; cependant, ce poison peut être facilement éliminé dans les sècheurs sur place. Les alcools sont parfois présents au cours de la production d'éthylène, mais si l'opération est correctement réalisée, ils n'apparaissent pas dans le produit final.

D'une manière similaire, la plupart des produits considérés comme étant fortement toxiques pour l'isobutane, peuvent être éliminés lors du procédé de concentration d'isobutane à 95 % mol à une pureté requise. Cependant, l'isobutane exigera un procédé de dégazage et séchage pour éliminer l'oxygène, l'eau et d'autres éléments volatiles.

Ci-après sont décrits en détail tous les traitements auxquels vont être soumis les produits que réceptionne l'usine, pour obtenir le degré de pureté requis dans la réaction.

#### III.2.1 Ethylène :

L'éthylène est reçu dans l'usine au moyen d'une tuyauterie provenant de l'usine adjacente à celle-ci « CP1/K ». L'éthylène arrive à 16,9 kg/cm<sup>2</sup>.g et à la température ambiante. C'est le principal actif du procédé. Les homopolymères contiennent uniquement de l'éthylène polymérisé dans le réacteur, tandis que les copolymères ont de petites quantités de co-monomères, ajoutés à l'éthylène.

Si l'éthylène répond aux 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**. Ces procédés d'élimination sont réalisés au moyen des traitements ci-après :

- 1) Élimination d'acétylène : Réacteur 950-101
- 2) Élimination d'O<sub>2</sub> : Réacteur 950-103 A/B
- 3) Élimination du CO : Réacteur 950-104 A/B
- 4) Élimination du CO<sub>2</sub> : Réacteur 950-106 A/B
- 5) Élimination de l'H<sub>2</sub>O et du méthanol : Sécheur 950-107 A/B



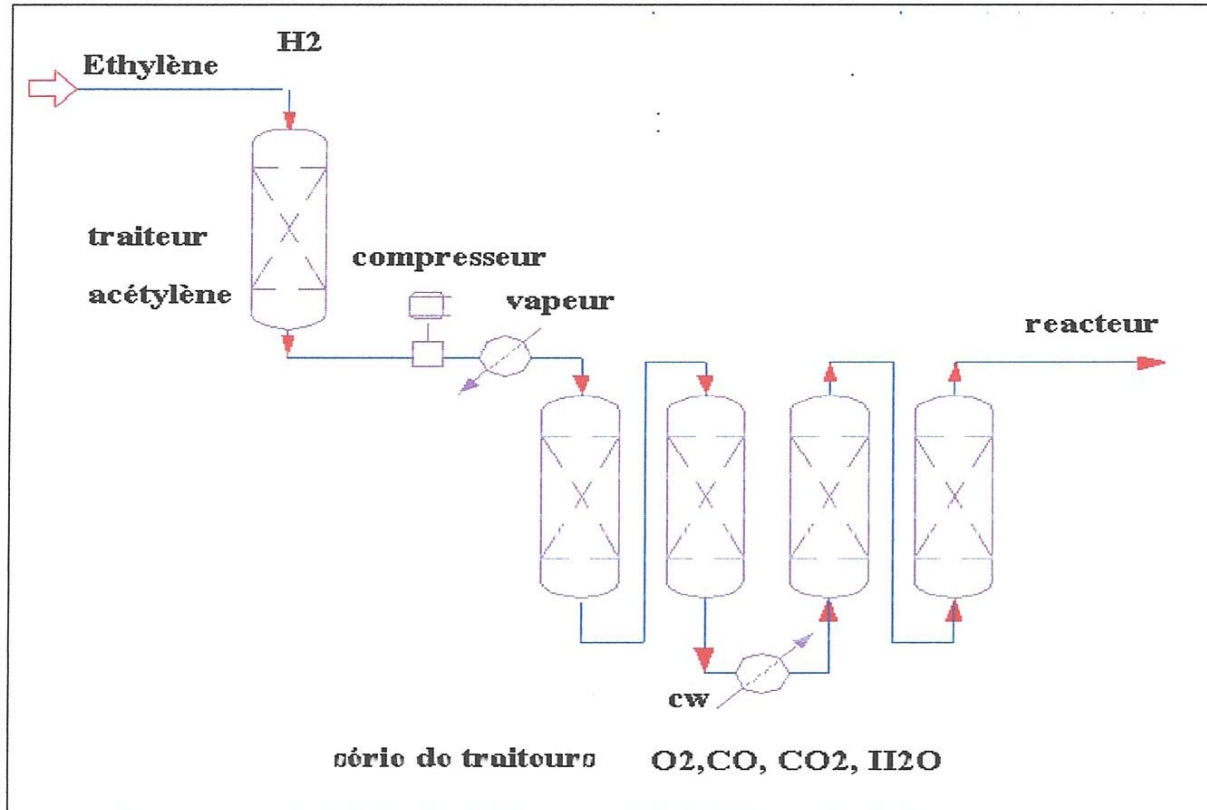


Figure (III.2) : Schéma de prétraitement de l'éthylène.

#### a) Élimination d'Acétylène, 950-101 :

Le réacteur d'élimination d'acétylène 950-101, possède un diamètre de 1524 mm et une hauteur entre tangentes de 3340 mm. Le réacteur en question contient 2453 kg de catalyseur BASF RO-20/13, pour l'élimination d'acétylène par addition d'hydrogène.

Le catalyseur est situé sur deux lits superposés, chacun de 150 mm d'épaisseur. Ils sont composés de sphères inertes.

Les conditions de design pour la pression et la température sont :

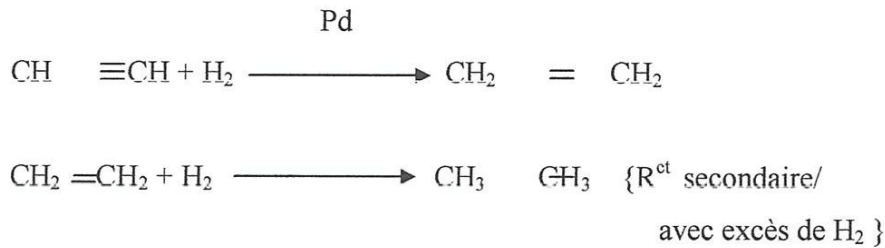
- 24,1 kg/cm<sup>2</sup>.g et 65°C en opération normale
- 9,75 kg/cm<sup>2</sup>.g et 450°C en régénération.

### ✚ Addition d'hydrogène. Filtre d'Hydrogène 350-133 :

La concentration d'acétylène dans le courant d'éthylène, ainsi que le débit d'éthylène, déterminent le débit d'hydrogène à ajouter au réacteur à travers le contrôleur de débit FIC-14002.

L'éthylène passe à travers le Filtre d'hydrogène 350-133 au convertisseur d'acétylène, où sont éliminées les particules solides. Celui-ci est conçu pour un débit d'hydrogène de 3,8 m<sup>3</sup>/h, dans les conditions de service. A la sortie du filtre, est contrôlée la pression d'entrée de l'hydrogène par le PIC-16013. Celui-ci garantit une pression d'hydrogène, en aval de la vanne PV-16013 de 21 kg/cm<sup>2</sup>g. On fait circuler l'hydrogène traité par le Filtre d'Hydrogène vers l'éliminateur d'acétylène, pour éliminer les particules solides, avant de les incorporer dans le réacteur.

- L'élimination d'acétylène se fait selon la réaction suivante :



### b) Élimination d'Oxygène 950-103 A/B :

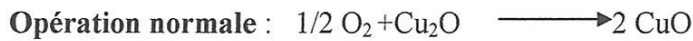
De la sortie du compresseur d'éthylène, le courant arrive au Réacteur d'élimination d'oxygène, à travers le Réchauffeur d'éthylène 410-101, Il est très important de maintenir une température de 124°C dans le courant d'éthylène d'alimentation aux réacteurs; une augmentation de celle-ci pourrait provoquer la dés adsorption de certains poisons pouvant se trouver adsorbés dans le lit.

Le réacteur d'élimination d'O<sub>2</sub>, a un diamètre de 1525 mm et une hauteur entre tangentes de 7170 mm. Le réacteur contient 12.350 kg de catalyseur **BASF R3-15** situé sur deux lits superposés, chacun d'eux de 150 mm d'épaisseur.

Les caractéristiques chimiques et physiques du catalyseur R3-15

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

- Réactions mises en jeux :



Les conditions de design pour pression et température sont :

- 64 kg/cm<sup>2</sup>.g à 165°C en opération normale
- 9,75 kg/cm<sup>2</sup>.g à 235°C en régénération.

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

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

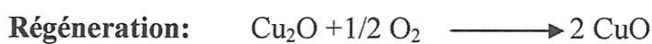
### c) Élimination du Monoxyde de Carbone :

Les réacteurs d'élimination du monoxyde de carbone 950-104 A/B ont un diamètre de 1525 mm et une hauteur entre tangentes de 7170 mm. Les réacteurs contiennent 12.350 kg de catalyseur BASF R3-15 situé sur deux lits superposés.

Les conditions de design pour pression et température sont :

- 64 kg/cm<sup>2</sup>.g à 165°C en opération normale.
- 9,75 kg/cm<sup>2</sup>.g à 225°C en régénération.

- Le CO est éliminé dans le réacteur, selon la réaction suivante :



Le catalyseur utilisé est à la base de : CuO

Les caractéristiques chimiques et physiques du catalyseur R3-15

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

**d) Élimination du Dioxyde de Carbone :**

En opération normale, le courant d'éthylène provenant du fond du réacteur d'élimination de CO, 950-104 A/B, entre dans le refroidisseur d'éthylène à l'entrée du sécheur, 410-103 où il est refroidi jusqu'à une température de 38°C. De celui-ci, il passe au Séparateur du refroidisseur d'éthylène au sécheur 950-105, d'où il s'alimente au Réacteur d'élimination du dioxyde de carbone, 950-106 A/B

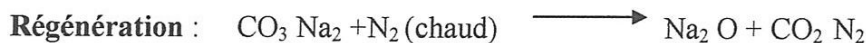
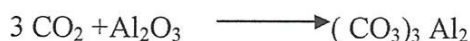
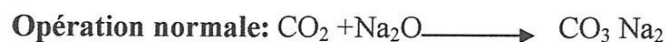
Le dioxyde de carbone présent dans le courant d'éthylène doit être éliminé, car c'est un fort poison pour le catalyseur XPF utilisé dans la réaction de polymérisation. Les réacteurs 950-106 A/B de 1830 mm de diamètre et hauteur entre tangentes de 8365 mm contiennent deux types d'alumines, disposées en lits superposés. Le lit inférieur est formé de 4757 kg d'alumine SELEXSORB CD, et le lit supérieur est composé de 7983 kg de sphères d'alumine SELEXSORB COS, L'alumine est située sur deux lits superposés, composés de sphères inertes DENSTONE 57

Les conditions de design pour la pression et la température sont :

- 64 kg/cm<sup>2</sup>.g et 63°C en opération normale
- 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.

- La réaction d'élimination du CO<sub>2</sub> :





Le catalyseur utilisé est à la base de  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O_3$

**Composition:**

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

**e) Séchage d'Éthylène:**

L'éthylène est séché dans les sècheurs 950-107 A/B, 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 :

- **64 kg/cm<sup>2</sup>.g et 63°C** en opération normale
- **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, 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. Ce type de tamis a une certaine capacité pour retenir le dioxyde de carbone, mais pas avec la même efficacité que le lit d'alumine disposé à cet effet dans le réacteur précédent.

**III.2.2 Héxène :**

L'hexène est un co-monomère qui est ajouté au réacteur pour produire des copolymères. Les co-monomères, en petites quantités, altèrent la structure moléculaire du polymère et changent donc les propriétés physiques de ce dernier. La densité du produit se contrôle moyennant l'addition d'hexène. Les autres propriétés qui en sont affectées, sont la flexibilité, la cristallisation et la résistance à la rupture.

Il est aussi utilisé pour diluer le produit utilisé en tant qu'antistatique, dans le Pot d'addition d'antistatique 950-151.

Avant d'être incorporé à la production, l'hexène est soumis à un processus d'élimination d'eau et de gaz absorbés dans le courant. Pour cela, il est alimenté à la Colonne de dégazage



950-111, moyennant les Pompes d'alimentation. La colonne de diamètre interne 488 mm et hauteur de 7650 mm, a une pression et une température de design respectivement de 3,5 kg/cm<sup>2</sup>.g/VT (vide total) et 106°C. Elle est composée de deux lits de 0,50 m<sup>3</sup> chacun, remplis d'anneaux pals en acier inoxydable de 25 mm de diamètre, pour l'élimination d'eau et d'autres composants légers présents dans le courant d'hexène. (Voir figure (III.3)).

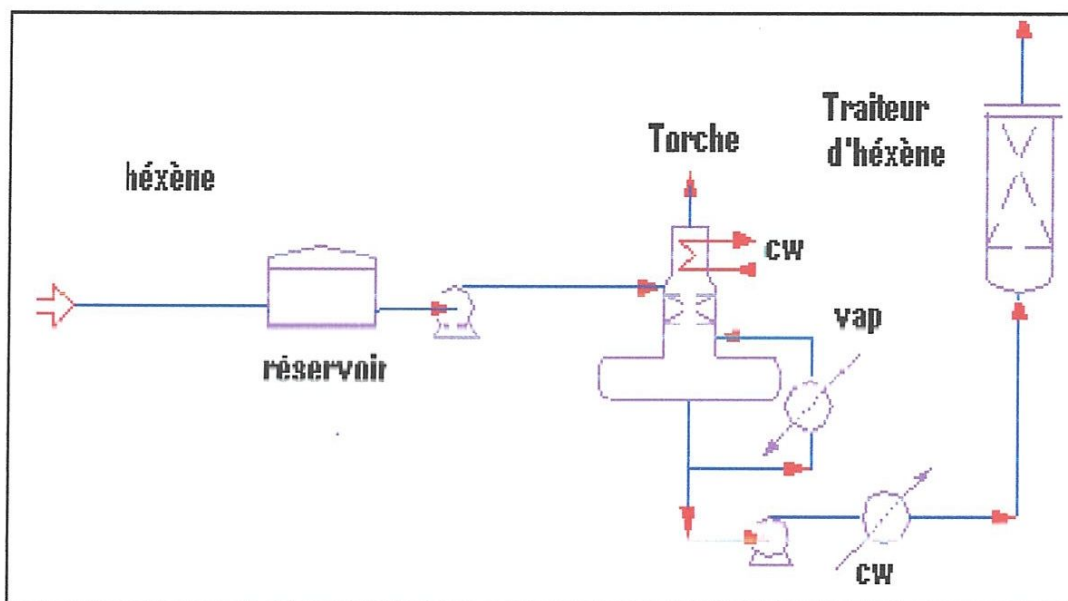


Figure (III.3) : Schéma descriptif de traitement de l'hexène.

La colonne dispose à la tête d'un plateau de cheminée, avec extraction latérale pour recueillir dans le Pot, 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. L'hexène dégazé tombe dans le Réservoir situé au fond de la colonne. On prévoit dans la colonne une soupape de sécurité avec évent à la torche identifiée par le nom PSV-16048. A la sortie de la colonne, l'hexène est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau, qui fonctionne par l'adsorption de celle-ci dans les tamis moléculaires.

### III.2.3 ISOBUTANE FRAIS :

L'isobutane frais est utilisé dans les systèmes d'addition de catalyseurs (PF et XPF), dans le système d'addition de co-catalyseurs, dans le dépôt de chargement de scavenger et dans la pompe du réacteur. Il est utilisé comme matériau de nettoyage afin d'éviter d'éventuels

bouchons de polymère pouvant boucher les orifices et les lignes de petit diamètre.

L'isobutane frais, avant d'être incorporé à la production, est soumis à un processus d'élimination d'eau et de gaz absorbés dans le courant. Pour cela, il est alimenté à la Colonne de dégazage de diamètre 406,4 mm et hauteur de 8.745, à respectivement une pression et une température de design de 10,7 kg/cm<sup>2</sup>.g et 90°C. Elle est composée de deux lits de 0,40 m<sup>3</sup> chacun, remplis d'anneaux pals en acier inoxydable de 25 mm, pour l'élimination d'eau et autres matières légères du courant d'isobutane. (voir figure (III.4)).

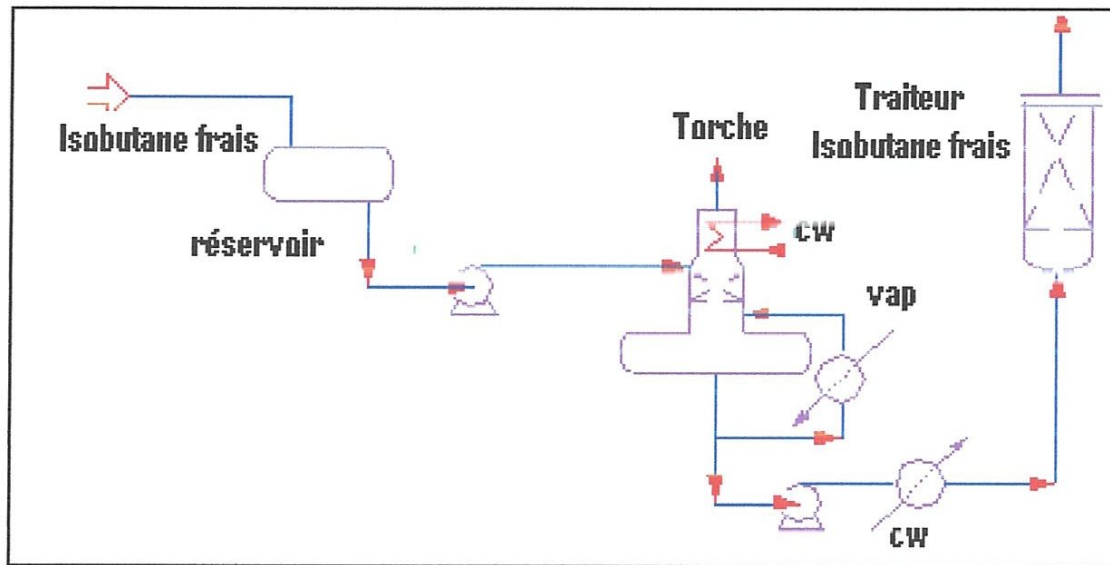


Figure (III.4) : Schéma descriptif du traitement de l'isobutane.

La colonne dispose en tête d'un plateau de cheminée, avec extraction latérale pour recueillir dans le Pot l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête. Le reflux vers la colonne provenant du condenseur de tête, s'alimente à ce plateau de cheminée. L'alimentation à la colonne entre par le dessous du plateau de cheminée et tombe avec le reflux provenant du Condenseur de tête, dans le distributeur de liquide de la colonne. Dans celle-ci est prévue une soupape de sécurité à la torche, avec une vanne de by-pass normalement fermée, identifiée par le nom PSV-16062. La pression de tarage de cette vanne est de 10,7 kg/cm<sup>2</sup>.g.

À la sortie de la colonne, l'isobutane est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau, qui fonctionne par l'adsorption de celle-ci dans les tamis moléculaires.

**III.2.4 Hydrogène :**

L'hydrogène s'ajoute au réacteur pour contrôler l'indice 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'indice de fluidité du polymère.

**✚ Sécheur d'Hydrogène :**

L'hydrogène est séché dans les sécheurs 950-132 A/B, d'une épaisseur de calorifugeage de 50 mm. L'eau éliminée du courant d'hydrogène reste retenue dans un lit de tamis moléculaire ZEOCHEM 13X, le tamis est situé sur deux lits superposés, chacun d'eux de 150 mm d'épaisseur, composés de sphères inertes,

Les conditions de design pour la pression et la température sont de  $61 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$  et  $63^\circ\text{C}$  en opération normale et  $9,75 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$  et  $315^\circ\text{C}$  pour la régénération. Le filtre 350-131 A/B, élimine du courant d'hydrogène  $3,8 \text{ m}^3/\text{h}$ , les particules supérieures à  $5\mu$  sont retenues au moyen d'une surface filtrante de  $0,92 \text{ m}^2$ , dans une seule cartouche de polypropylène.

**III.2.5 Isobutane de recyclage :**

L'isobutane de recyclage récupéré dans l'usine est pompé depuis le Réservoir de stockage 950-176 vers les sécheurs d'Isobutane de Recyclage 950-125 A/B, moyennant les Pompes. Cet isobutane de recyclage s'alimente aux sécheurs à travers le refroidisseur 410-177 A/B, dans lequel est éliminée la chaleur générée lors du pompage. Après le refroidisseur, L'eau est éliminée du courant d'isobutane et reste retenue dans un lit de tamis moléculaire ZEOCHEM 13X, L'isobutane de recyclage, sec et purifié, est utilisé comme solvant dans le réacteur.

Les conditions de design pour les sécheurs 950-125 A/B sont pour la pression et la température de :  $69,3 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$  et  $63^\circ\text{C}$  en opération normale et  $9,75 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$  et  $315^\circ\text{C}$  pour la régénération.



### III.3 REACTEUR ET ACTIVATION DU CATALYSEUR

#### III.3.1 Le réacteur 950-155 :

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

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  $56,3 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{g}$  et  $142^\circ\text{C}$  pour la pression et la température (figure (III.5)).

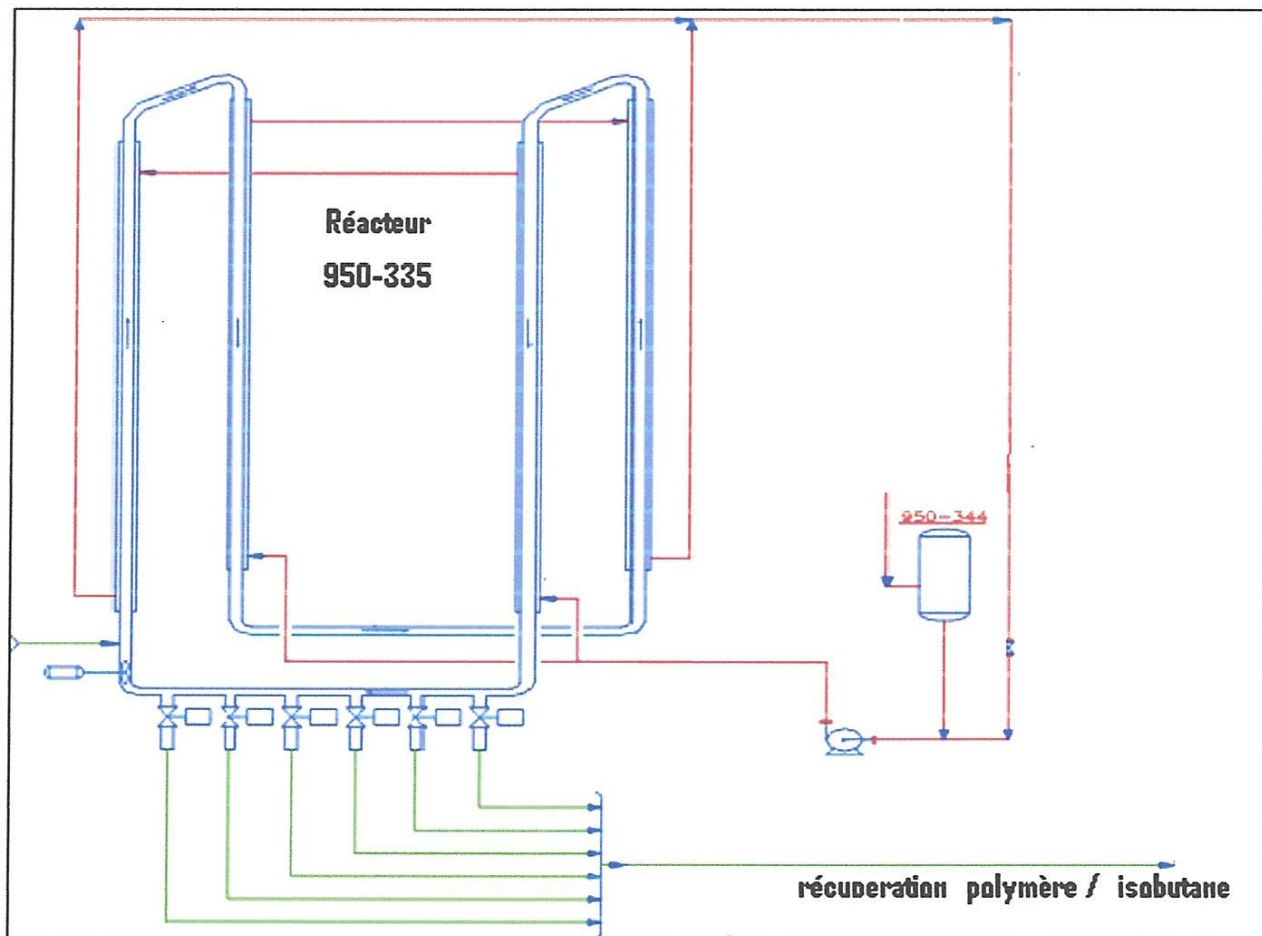


Figure (III.5) : Description du réacteur de polymérisation.



Figure (III.6) Le réacteur de polymérisation.

Pendant le fonctionnement les conditions opératoires sont  $42,2 \text{ kg/cm}^2$  et de  $85$  à  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . La pression dans le réacteur se contrôle au moyen de l'indicateur du contrôleur de pression PIC-16147. La température dans le réacteur se contrôle au moyen de l'indicateur du contrôleur de température TIC-17169.

Le réacteur dispose de six pattes de décantation, 950-160 AEF, de tuyauteries de 10 SCH. 80 qui partent d'un des tronçons horizontaux du réacteur 950-155. La fonction de la patte de décantation est de concentrer le polymère solide contenu dans le mélange de polyéthylène-isobutane, avant que le produit soit déchargé à la Chambre de flash, 950-161.

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

### III.3.2 Les catalyseurs de la polymérisation :

Le catalyseur de la réaction de polymérisation peut être de deux types selon le produit à fabriquer. Le type PF (PHILLIPS) exige un processus préalable d'oxydation sur lit fluidifié et le type XPF (ZIEGLER) s'alimente au réacteur selon la forme commerciale (sans traitement dans l'unité). Dans les deux cas, il est dosé selon une proportion appropriée avec de l'isobutane.

### III.3.3 Le catalyseur XPF :

Le catalyseur XPF exige la présence dans le réacteur d'un co-catalyseur de TEA, dans



une solution de n-hexane à 8 % en poids de TEA. De même, pour obtenir une bonne productivité du catalyseur PF, il faut additionner au réacteur un co-catalyseur de TEA, dans une solution de n-hexane à 1,5 % en poids de TEA. XPF arrive à l'usine dans des dépôts cylindriques, dans une solution d'hexène. La solution est mélangée, dans un mélangeur à rouleaux, pendant 24 heures environ. Il est envoyé depuis les cylindres aux Dépôts de mélange de coulis XPF, où on lui ajoute de l'isobutane frais.

### III.3.4 Alimentation au réacteur :

L'isobutane de recyclage, l'hydrogène, l'hexène-1 et l'éthylène arrivent au réacteur 950-155 par la ligne principale d'alimentation au réacteur 6"-IB-1030-6C1. L'hexène et l'isobutane de recyclage sont mélangés dans le Mélangeur statique d'isobutane/hexène, 340-121. L'hydrogène se mélange avec l'éthylène et s'additionne au courant d'isobutane de recyclage/hexène, à la sortie du mélangeur. L'alimentation au réacteur des différents courants s'ajuste en fonction de certaines variables.

Le liquide contenu dans le réacteur circule approximativement à 8,2 m/s, au moyen de la Pompe du réacteur 670-151. Le réacteur est une tuyauterie en forme de boucle, constituée de quatre tronçons verticaux avec des chemises calorifugées, unis par des tronçons horizontaux

### III.3.5 Spécification des produits :

#### III.3.5.1 Matières premières :

##### ✚ Ethylène :

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

#### a)- Composition:

Éthylène	99,9 % mol. min.
Acétylène	2,0 ppm en poids, max.
CO	< 1,0 ppm en poids, max.
H <sub>2</sub>	= 5,0 ppm en poids, max.
O <sub>2</sub>	< 0,5 ppm en poids, max.
H <sub>2</sub> O	< 1,0 ppm en poids, max.
CO <sub>2</sub>	< 0,5 ppm en poids, max.

#### b)- Propriétés Physiques :

Nom chimique : Éthylène

Formule chimique :	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Poids moléculaire :	28,05 g/mol
Point de flash :	-136°C
Point d'ébullition	-103,9°C

**✚ Hexène :**

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

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

**a) Composition :**

Hexène-1	- 96,0 % en poids, min.
n-hexane	= 1,5 % en poids, max.
H <sub>2</sub> O	<1,0 ppm en poids, min.
O <sub>2</sub>	< 1,0 ppm en poids, max.
N <sub>2</sub>	< 1,0 ppm en poids, max.
Soufre total	< 1,0 ppm en poids, max.
-Densité à 20°C,	= 0,67 - 0,68 g/c <sup>3</sup>

**b)- Propriétés Physiques :**

Nom chimique :	Hexène-1
Formule chimique :	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
Point de flash :	-26,1°C
Point d'ébullition	64,5°C

**✚ Isobutane :**

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

**a)- Composition :**

Isobutane	95 % mol. min.
N. Butane	2,5 % mol. max.
Oléfines	< 100 ppm en poids, max.

Acétylène	< 2 ppm en poids, max.
O <sub>2</sub>	< 1 ppm en poids, max.
CO	< 1 ppm en poids, max.
CO <sub>2</sub>	< 1 ppm en poids, max.
H <sub>2</sub> O	< 1 ppm en poids, max.
H <sub>2</sub>	< 2 ppm en poids, max.

**b)- Propriétés Physiques :**

Nom chimique :	Méthylpropane (isobutane)
Formule chimique :	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>
Poids moléculaire :	58,12 g/mol
Point de flash :	-83°C
Point d'ébullition	-11,7°C

**🚦 Hydrogène :**

L'hydrogène s'utilise pour modifier la réaction moyennant contrôle de la longueur de la chaîne des molécules de polymère. L'indice de fluidité est en fonction de la longueur de la chaîne de la molécule. Celui-ci augmente au fur et à mesure que diminue le poids moléculaire.

Une haute concentration d'hydrogène augmente l'indice de fluidité.

**a)- Composition :**

Hydrogène	99,9 % mol. min.
Méthane	< 20 ppm en poids, max.
CO	< 1 ppm en poids, max.
CO <sub>2</sub>	< 1 ppm en poids, max.
H <sub>2</sub> O	- 51°C Point de rosée
O <sub>2</sub>	< 10 ppm en poids, max.

**b)- Propriétés Physiques :**

Nom chimique :	Hydrogène
Formule chimique :	H <sub>2</sub>
Poids moléculaire :	2,016 g/mol
Point d'ébullition	-252,8°C

**III.3.5.2 Les catalyseurs :****🚦 catalyseur activé :**

Le catalyseur est le cœur du procédé favorisant la polymérisation de l'éthylène dans le polyéthylène linéaire à chaîne droite. Les propriétés du polymère varient si les conditions dans lesquelles le catalyseur s'active, changent.

Aspect :	Poudre verte, jaune ou grès
Solubilité dans l'eau :	Approximativement 40 mg/l
Poids spécifique (H <sub>2</sub> O = 1)	30 (approximativement)

**Composition :**

Dioxyde de silicium	94 - 99
Trioxyde de xylène	0 - 27
Oxyde d'aluminium	0 - 0,1
Trioxyde de chrome	0,5 - 3,0

**• catalyseur XPF:**

Il s'agit d'un type de catalyseur de métal alkyl offert par CATALYST RESOURCES. Le catalyseur est un solide marron rougeâtre dans une solution de normal-hexane. Il peut produire une ample gamme de résines, avec les bonnes propriétés, tant du polyéthylène à haute densité que de celui à basse densité.

Nom chimique :	Titanium Magnesium Trichloride Complex
Formule chimique :	MgCl <sub>2</sub> - TiCl <sub>3</sub>
Point de flash :	-21,7°C
Point d'ébullition	68,7°C
Température d'auto-ignition	260°C

**• co-catalyseur - triéthyl d'aluminium (TEA) :**

Le triéthyle d'aluminium est un métal alkyl utilisé comme co-catalyseur pour le catalyseur XPF.

**🚫 Propriétés Physiques :**

Nom chimique :	Triéthyl Aluminium
Formule chimique :	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al
Poids moléculaire :	114,16

**🚫 Composant Pur**

Point d'ébullition	62°C
Point d'ébullition dans la solution	68,7°C

**III.3.6.Mécanisme réactionnel :**

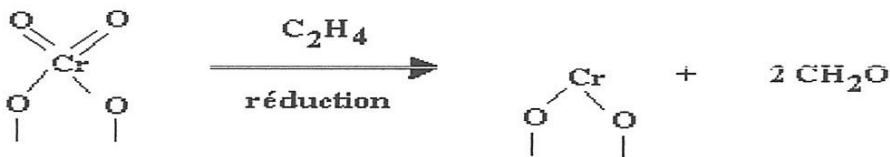
La polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur PF, est radicalaire, cependant elle suit les trois règles suivantes :

- a)- Initiation
- b)- propagation

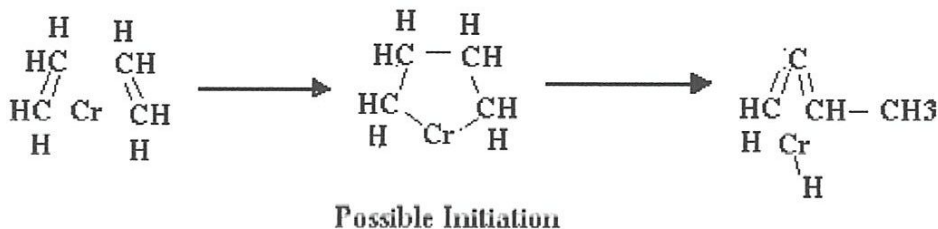


c)- terminaison

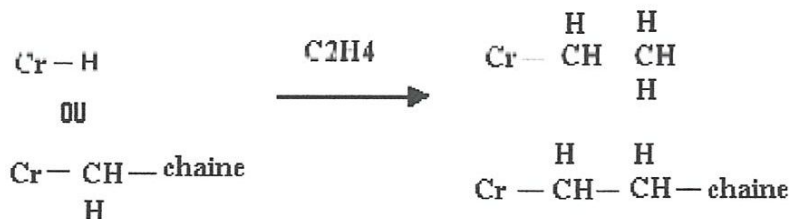
- Reste à indiquer que le catalyseur passe d'abord par son état de réduction selon la réaction :



- **Initiation:** dans cette étape, il y a formation de fragments libres.



- **Propagation:**



- **Terminaison par dismutation :**



### III.3.7 Variables de fonctionnement :

#### III.3.7.1 Primaires :

##### a) Indice de fluidité (MI) :

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



l'indice de fusion :

**b) Densité du Polymère :**

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

**c) Productivité :**

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

**III.3.7.2. Secondaires :**

D'autres variables qui ont de l'influence sur les propriétés du produit fini sont la densité apparente, le gonflement et la solubilité du polymère et la présence de fines particules. Pour la plupart, les valeurs de ces variables sont intrinsèques au procédé. Jusqu'à présent, on ne sait pas comment les contrôler. Avant de passer aux étapes suivantes suivies pour la production du PEHD, nous devons présenter les normes préconisées pour les deux types de polymères Le 5502 et TR 144 que nous avons choisi comme échantillons de base à notre étude expérimentale. Le bon contrôle de qualité doit satisfaire alors les limites dressées dans le tableau suivant.

Tableau (III.1) : Normes industrielles demandées pour les deux polymères 5502 et TR 144.

Les éléments d'essais	Unité	méthode	Spécification pour 5502	Spécification pour TR144
Indice de fluidité	g /10 min	ASTM D1238	0,30 - 0 ,40	0,16 – 0,22
La densité	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D1505	0,9540 - 0,9570	0,9430 -0,9470
Nombre de grains/gramme	Grain/g	MA- 55-3011	30-40	30 - 40
Résistance à la traction MD-TD	MPa	ASTM D882	/	30 – 40
Elongation à la rupture	%	ASTM D630 ASTM D882	> 600	500% - 600%
teneur en cendre	%	ASTM	<0,075%	<0,075%
teneur en matières volatiles	%	ASTM	0,10%	0,10%
Déchirement (film) MD-TD	g	ASTM D1922	/	25-300
L'impact (izod)	J/m	ASTM D256	/	0.169

#### II.4 Vaporisation et séchage du polymère :

Le polymère déchargé du réacteur est conduit par les lignes de flash réchauffées avec de l'eau, vers la Chambre de flash 950-161 où il se sépare de l'isobutane. Il est récupéré par la tête de celle-ci dans le gaz de flash et le polymère est mené par le fond vers la Colonne de purge 950-162.

Le mélange réduit sa pression de 42,2 kg/cm<sup>2</sup>.g, pression normale d'opération dans le réacteur, à 0,37 kg/cm<sup>2</sup>.g, pression normale d'opération dans la Chambre de flash. Au moyen des lignes de flash, le mélange est réchauffé par de l'eau chaude et on favorise la vaporisation de l'isobutane, l'éthylène, l'héxène et l'hexane présents.

Dans la chambre de flash est apportée la chaleur nécessaire à garantir la vaporisation complète des hydrocarbures qui accompagnent le polymère. Cet apport se réalise au moyen de la propre chaleur sensible du polymère ou par circulation d'eau chaude dans les panneaux

prévus à cet effet. Les vapeurs d'hydrocarbure sortent par la tête de la Chambre de flash et se dirigent au système de purification et de récupération de solvant du gaz de recyclage. Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la Chambre de flash à la Colonne de purge. L'hydrocarbure présent dans les pores de polymère, est éliminé dans la colonne de purge. A la base de celle-ci, on injecte de l'azote pour séparer les traces d'hydrocarbure. Le polymère déjà sec se décharge par le fond de celle-ci vers les silos de poudre au moyen du transport pneumatique. La vapeur du gaz de purge, qui sort par la tête de la Colonne, est envoyée au système de récupération de gaz de purge, à travers le Filtre à manches de la colonne, pour séparer l'isobutane et l'azote présents dans le courant.

### **III.5 Purification et récupération du gaz de recyclage :**

Le gaz de flash provenant de la tête de la Chambre de flash 950-161 va être soumis à un système de récupération de solides, purification et récupération du solvant. Le gaz de flash après avoir traversé le Cyclone, est envoyé au Filtre à manches de la Chambre de flash 350-162, et au Filtre de garde de gaz de recyclage 330-171 A/B, pour récupérer les solides qu'entraîne le courant.

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

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

### **III.6 Récupération du gaz de purge :**

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



Dans le système de récupération de gaz de purge, l'isobutane est récupéré du courant d'azote et l'azote est recyclé vers la Colonne de purge 950-162, pour la réchauffer. Le gaz de purge provenant du Filtre à manches de la colonne de purge 350-164 à travers le Filtre de gaz de purge 350-191 A/B, arrive au Séparateur d'aspiration du 1<sup>er</sup> étage du compresseur de gaz de purge 950-192 à travers le Refroidisseur du compresseur. Le courant provenant du Dépôt d'aspiration du 1er étage du compresseur de gaz de purge est comprimé de 0,73 kg/cm<sup>2</sup>.g jusqu'à 36,53 kg/cm<sup>2</sup>.g, au moyen du Compresseur de gaz de purge 160-192. Le courant de gaz est refroidi avant chaque étage de compression. La décharge finale du compresseur se refroidit dans le Refroidisseur final du compresseur de gaz de purge 410-195. Chaque étage possède son propre dépôt d'aspiration

La décharge du compresseur passe au système de séparation d'isobutane/azote du gaz de purge par refroidissement, dans lequel on récupère de l'azote et on l'envoie de nouveau à la colonne de purge.

### **III.7 Transport pneumatique et de finition :**

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

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

Normalement, la poudre est extrudée sous forme de pellets ou granulés dans l'extrudeur. 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'extrudeur, après séchage, se décharge dans les Silos mélangeurs 950-261, ou dans le Silo de produit hors spécification 950-262, moyennant le transport pneumatique avec de l'air.

Le granulé est envoyé des silos mélangeurs ou des silos de produit hors spécifications

Vers :

- 1- les Silos de stockage de granulés 950-271 ;
- 2- les Silos de charge de granulés en vrac dans des camions 950-281 ;
- 3- les silos d'alimentation aux lignes d'ensachage 950-292 A/B.

Le moyen de transport se fait par voie pneumatique avec de l'air.



# Partis théorique

# ***CHAPITRE I :***

***Contrôle de qualité (Analyses  
physico-chimiques et spectrales)***

## I.1 Introduction :

Le polyethylene est un polymere ayant une grande importance dans l'industrie et ses applications sont rencontrées dans notre vie quotidienne, c'est le sachet pour le lait, les bidons d'huile.. .etc.

Nous rappelons dans cette partie expérimentale qu'il y'a deux types de polyethylène, le plus anciennement connu en Algérie est le polyethylène à basse densité (PEBD), le deuxieme type est le PEHD (polyethylène à haute densité) qu'on importait, autrefois de l'Espagne, actuellement, une nouvelle unité appelée POLYMED appartenant au complexe des matières plastiques de SKIKDA a été conçue pour la production de ce polymère. Le démarrage de l'unité a eu lieu au cours de cette année (l'année en cours : 2011). Le PEHD possède des caracteristiques améliorées par rapport au PEBD et qui sont: la résistance à l'attraction, l'allongement, la résistance au choc, la résistance à la fissuration sous contrainte, la résistance à la température ....etc.

Par conséquent, et pendant la période de notre stage, nous avons suivi de près, le procédé de fabrication de ce polymère ainsi que les différentes analyses des propriétés thermo-physiques (indice de fluidité, point de ramollissement, densité ...etc.) ainsi que les différents essais mécaniques (essai de traction, déchirement, résistance à l'impact.. .etc.).

En effet, nous avons effectué des études de control de qualité, caractérisation mécanique et spectrale sur deux types de polymères PEHD. Ces deux polymères portent le nom de **TR144** et **5502** et ce le long de cette partie descriptive de nos essais pratiques. Nous rappelon que certains de ces tests ont été effectués au sein des laboratoires de Skikda le reste a été finalisé au niveau de notre université 08 mai 1845 Guclma, et plus particulièrement au niveau des laboratoires pédagogiques de notre département de génie des procédés, au niveau des laboratoires de recherche de chimie industrielle et génie des matériaux et en fin dans les laboratoires de recherche de génie et construction mécanique.

## **I.2 les propriétés physico-chimiques :**

### **I .2.1 La fluidité :**

**A) Objectif :** La détermination de l'indice de fluidité du produit fini PEHD repose sur l'utilisation de l'appareil : « Melt Flow Tester ».

#### **B) Mode opératoire :**

##### **1. Equipements :**

L'équipement utilisé est un appareil de mesure de la fluidité qui fonctionne essentiellement par l'effet de la variation de la température, (figure (I.1)).

##### **2. Manipulation:**

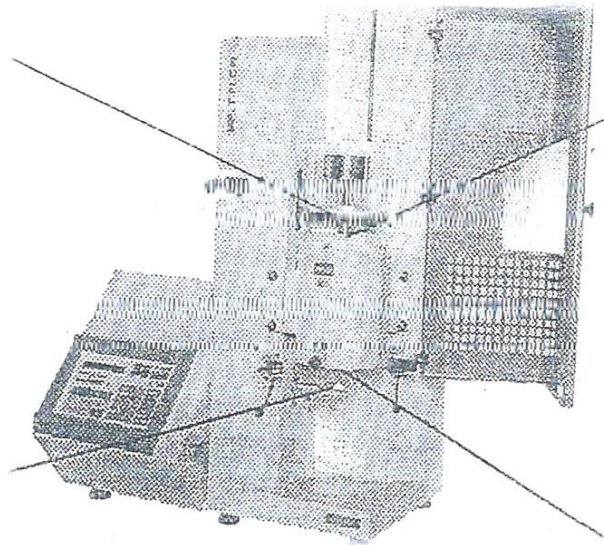
La mesure de la fluidité commence à une certaine hauteur dans le cylindre, alors on doit utiliser un gabarit d'une longueur bien définie dont le but est d'avoir un volume précis de l'échantillon.

**3 Procédé :** Pour la détermination de la fluidité des échantillons, on procède de la manière suivante .

- On met le four à une température égale à 190° C.
- On met le poids qui convient au produit à analyser.
- On met l'échantillon dans le cylindre.
- On met le piston sur l'échantillon.
- On ferme la porte de sécurité de l'appareil.
- On appuie sur le bouton 'Test Start'.



1. Piston de la tige.
2. Danger d'écrasement.
3. Danger de brûlure (trou externe).
4. Danger de brûlure (trou interne).



**Figure (I.1) :** Appareil pour la mesure de la fluidité.

- On attend que l'analyse soit terminée et on lit le résultat affiché sur écran.

#### 4. Résultats et discussions :

**Tableau (1.1) :** Valeurs de l'indice de fluidité du polymère 5502 (grain).

Température (°C)	Diamètre interne de la buse (mm)	Poids (Kg)	Indice de fluidité (g/10 min.)	Moyenne	Norme
190	2,090	2,16	0,33 ± 0,007 0,32 ± 0,013 0,35 ± 0,002	0,33 ± 0,007	0,3 - 0,4
190	2,090	5	3,13 ± 0,023 3,03 ± 0,055 3,04 ± 0,032	3,06 ± 0,036	-
190	2,090	10	9,43 ± 0,003 9,17 ± 0,056 9,17 ± 0,056	9,25 ± 0,038	-

A une température de 190 °C, sachant que le diamètre de la buse est constant et égal à 2,090 mm, et le poids qui s'exerce sur l'échantillon est de 2,16 Kg, nous avons enregistré une valeur moyenne de l'indice de fluidité du PEHD/5502 de 0.33 et une incertitude de + 0.007 g/10 minutes (voir tableau (I.1)). Cette valeur obtenue est complètement dans les normes préconisées par l'industrie des polymères. Ainsi un intervalle de 0.3 – 0.4 représente la fourchette limite de cette grandeur physique dont sa détermination est strictement indispensable.

**Tableau (1.2) :** Valeurs de l'indice de fluidité du polymère TR144 (grain).

Température (°C)	Diamètre interne de la buse (mm)	Poids (Kg)	Indice de fluidité (g/10 min.)	Valeur Moyenne	Norme
190	2,090	2,16	0,21 ± 0,007 0,18 ± 0,013 0,19 ± 0,002	0,19 ± 0,007	0,16 - 0,22

Dans les mêmes conditions que les précédentes, sauf que cette fois ci le poids qui s'exerce sur l'échantillon est de 5 Kg, on remarque que l'indice de fluidité augmente et devient  $3,06 \pm 0,036$  g/10 minutes. Nous ne pouvons pas discuter cette valeur puisqu'on ne dispose pas de norme correspondante. Nous avons seulement à noter que l'indice de fluidité est une fonction de la masse. Lorsque la masse appliquée augmente l'indice de fluidité augmente aussi. C'est une constatation que nous avons tirée à partir de nos essais effectués à cette fin. Nous rappelons que la masse exigée pour cette expérience est de 2.16 kg.

Le même résultat a été obtenu pour une masse de 10 kg. Cette fois ci l'indice de fluidité indexé par MI atteint une valeur de  $9,25 \pm 0,038$ .

Concernant maintenant le deuxième type de polymère qui est celui de grade TR144, la valeur de l'indice de fluidité reste toujours acceptable et conforme aux normes ASTM. La norme demandée est dressée dans le tableau (I.2).

### **I.2.2.La densité apparente :**

#### **1) Objectif :**

Cette méthode définit les conditions dans lesquelles, on détermine la densité apparente ou la masse volumique, c'est à dire, la masse par unité de volume des matériaux sous la forme de poudre ou granulés, qui peuvent passer à travers un entonnoir d'une forme déterminée.

#### **2) principe :**

On distingue deux méthodes différentes selon le type d'entonnoir : Méthode A d'ASTM destinée pour les matériaux sous forme de poudre et la méthode B d'ASTM destinée pour les matériaux sous forme de granulés.

#### **3) Equipements et réactifs :**

##### **A) la méthode A :**

- Balance avec une incertitude de  $10^{-2}$ .
- Récipient récepteur cylindrique avec une capacité de  $100 \pm 0,5$  cm<sup>3</sup> et une hauteur qui est le double du diamètre, construit avec un alliage Cu-Zn d'un millimètre d'épaisseur.
  - Entonnoir avec un obturateur de l'orifice inférieur dont la forme et la

##### **B) la méthode B :**

- Balance avec une incertitude de  $10^{-2}$ .
- Récipient récepteur cylindrique avec une capacité de  $400 \pm 2,0$  cm<sup>3</sup> et une hauteur qui est le double du diamètre, construit avec un alliage Cu-Zn d'un millimètre d'épaisseur.

\* **Remarque importante :** Ces deux méthodes de mesure se réalisent au niveau de Skida et vu les

problèmes rencontrés nous ne les avons pas effectués.

A Guelma nous avons essayé de réaliser cette expérience au niveau du département de génie des procédés. Le mode opératoire est décrit comme suit :

#### 4) Mode opératoire de la mesure de la densité Absolue :

Prendre un pycnomètre, le peser vide, mettre quelques grammes (15 - 20 g) de la poudre obtenue par le broyage et le tamisage de l'échantillon au tamis de (0,1 - 0,25 mm) on le repese, ajouter une quantité d'eau jusqu'à la moitié du flacon et la laisser bouillir pendant 15 mn pour permettre l'échappement des gaz. Remplir le pycnomètre d'eau jusqu'au bouchon le pesée, en fin le vider, le remplir d'eau et prendre la pesée une autre fois. La densité vraie est calculée d'après la formule suivante :

$$D_v = (g_1 - g_0) / (g_1 - g_0) - (g_2 - g_3) \cdot \rho$$

Avec :

$D_v$  : densité vraie en ( $g/cm^3$ )

$g_0$  (g) : pois du pycnomètre vide avec son bouchon.

$g_1$  (g) : pois du pycnomètre vide avec son bouchon + la matière.

$g_2$  (g) : pois du pycnomètre vide avec son bouchon + la matière + eau distillée.

$g_3$  (g) : pois du pycnomètre vide avec son bouchon + eau distillée.

$\rho$  ( $g/cm^3$ ) : masse volumique de l'eau.

Cette expérience n'a pas aboutit à de bons résultats en raison de la difficulté de la pesée de notre échantillons. La masse flotte à la surface du solvant, et on ne peut, par les différents moyens la faire pénétrer à l'intérieur de l'eau.

En raison de la masse volumique de l'eau qui est supérieure à celle de notre échantillon, nous avons par la suite changé l'eau par de l'huile. Cette huile possède une masse volumique inférieure que celle du polymère mis en étude. Les mêmes problèmes que nous avons rencontrés sont réapparus.



### I.2.3 La Densité à 23°C :

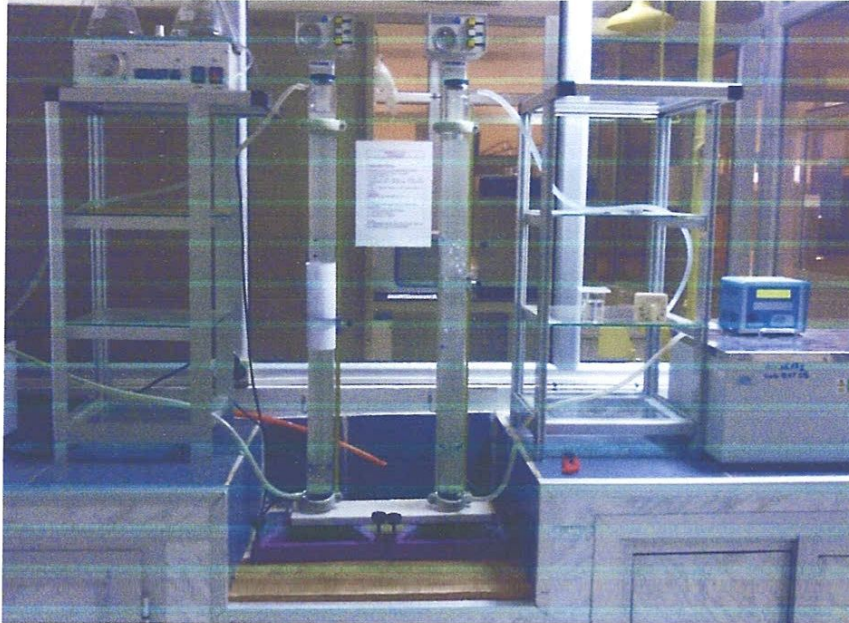


figure (I.2) l'appareil de mesure la densité

#### 1) Le but :

Détermination de la densité du PEHD, l'appareil est conçu pour des densités de 0,800 - 0,990 g/cm<sup>3</sup>.

#### 2) Le principe :

Le procédé est basé sur l'observation du niveau d'une éprouvette d'un échantillon à tester par rapport à un niveau occupé par des flotteurs standards.

#### 3) Equipement et réactifs :

**A) Equipement :** La colonne à gradient de densité, est constituée par deux tubes en verre fermés à la partie inférieure. Le bain thermostatique est capable de contrôler et maintenir les colonnes de densité à une température de  $23 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

- Les flotteurs sont en verre calibré. Il faut avoir des jeux suffisants des flotteurs de densité connue pour couvrir le rang de densité avec lequel on travaille.

- Disposition de ballons, agitateurs, et un tube de remplissage pour la préparation de la colonne à gradient. Cet équipement doit fournir un flux de remplissage constant de  $10 \pm 5$  ml/min

**B) Réactifs :**

- Alcool éthylique
- Eau distillée
- Détergent liquide

**4) Mode opératoire :****A) Préparation de la solution :**

\* **Solution a** : On met dans un bêcher de 2000 ml, 500 ml d'éthanol et 500 ml d'eau distillée, et on chauffe sur une plaque chauffante équipée par un agitateur magnétique jusqu'à ébullition. On ajoute 50 ml de détergent liquide. Après ébullition, on laisse le mélange se stabiliser pendant 24h

\* **Solution b** : Même méthode que pour la solution A avec 200 ml d'éthanol et 800 ml d'eau distillée.

**B) Préparation de la colonne :**

Avant de procéder à son remplissage, la colonne doit être propre, sèche et à l'extérieur immergée dans l'eau à  $23 \pm 0,1$  °C.

- On prend les flotteurs calibrés. (On ne touche jamais les flotteurs avec les doigts, on utilise des pinces).
- On assemble le système de remplissage
- On met en marche l'agitateur magnétique et on ouvre la clef qui met en communication les deux ballons.
- On ouvre la clef reliant le ballon et le capillaire de remplissage de la colonne.
- On le laisse remplir très doucement (temps de réalisation de 3 à 4 heures).
- On ferme la clef et on enlève très- doucement le capillaire de remplissage, on appuie sur le mur de la colonne. Au fur et à mesure que l'on remplit la colonne, les flotteurs resteront suspendus dans le liquide et leur position dépendra de leur densité relative.
- Après 24h, On observera les hauteurs des flotteurs calibrés. Dans le graphique, la densité des flotteurs est représentée en ordonnées et leurs hauteurs en abscisses.

**5) Procédure d'essai :**

- 1) Prendre environ 7 grammes de l'échantillon de PEHD ;
- 2) Former une plaque à l'aide de la presse ;
- 3) Conditionner à 23°C ;
- 4) Couper un petit morceau et l'imbiber dans l'isopropanol puis le plonger dans la colonne de densité ;
- 5) Lire la hauteur après 15 minutes puis calculer la densité.

$$\text{Densité} = (Y \setminus Z). (B - A) + A$$

Avec :

Y : distance entre le spécimen et le flotteur de densité

Z : distance entre les deux flotteurs

A : densité du 1<sup>er</sup> flotteur

B : densité du 2<sup>ème</sup> flotteur

**6) Calcul :****A) Réalisation de la courbe :**

Après avoir rempli la colonne avec les deux solutions homogénéisées, on jette la bille standard dans la colonne et on attend jusqu'à ce que chacune prenne sa place. On lit la hauteur correspondante sur la règle installée en parallèle avec la colonne. On trace la courbe des hauteurs des billes en fonction de leur densité. Cette courbe devient ensuite une courbe standard à laquelle seront comparées toutes les analyses. C'est la projection sur l'axe qui sert à déterminer la densité correspondante aux échantillons à partir de ses hauteurs.

**B) Résultats et discussions :**

**Tableau (I.3) :** Valeurs de la densité des deux grades du polymère PEHD.



Grade	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Densité moyenne	Normes ASTM
TR144	0,9461	0,9461	0,9461	0,9461	0,9430 – 0,9470
5502	0,9558	0,9559	0,9560	0,9559	0,9540 - 0,9570

Le tableau (I.3) représente les valeurs moyennes de la densité obtenue pour les deux classes du polymère à haute densité PEHD. Cette expérience, réalisée à l'unité industrielle de skikda, a donné une valeur de 0,9559 pour le grade 5502 et 0,9461 pour le grade TR144. Nous constatons clairement que nos résultats sont bien dans les normes exigées. Il faut préciser que cet essai nécessite une grande précision et les résultats doivent s'exprimer avec 4 chiffres significatifs. Si on veut exprimer ou bien calculer la densité à une autre température différente de 23°C, on peut utiliser l'équation suivante :

$$D_T = D_{23} - 0,0004 (T-23)$$

Où:

$D_T$  : Densité à une température T.

$D_{23}$  : Densité à 23°C.

## I.2.4 Détermination des cendres dans les solides

### 1) Objectif :

Le but de ce type de control est le calcul de la quantité des substances inorganiques contenues dans un échantillon solide.

### 2) Mode opératoire :

#### A) Equipement :

- Creuset de porcelaine de 50 ml ou plus ;
- Un four à moufle capable d'opérer à 600°C et 800°C ± 25°C ;
- Plaque chauffante ;
- Balance analytique.



**B) Manipulation :** On met le creuset dans le four à moufle à 775°C et on calcine durant 30 minutes. On refroidit dans un dessiccateur et on pèse ( $P_1$ ). On ajoute de 25 à 30 g d'échantillon dans le creuset et on pèse à nouveau ( $P_2$ ).

On chauffe doucement le creuset jusqu'à ce que l'échantillon s'enflamme et on le laisse brûler en contrôlant, sans utiliser plus de chaleur. On calcine l'échantillon à la température d'essai pendant 30 minutes. On refroidit dans un dessiccateur et on pèse ( $P_3$ ).

**3) Résultats et interprétation :** Les résultats sont obtenus par application de la formule suivante :

$$\text{Cendre (\%)} = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} \times 100$$

Où:

$P_1$  = poids du creuset calciné vide.

$P_2$  = poids du creuset + échantillon.

$P_3$  = poids du creuset + échantillon calciné.

**Tableau (I.4) :** Valeurs de la teneur en cendres

Grade	TR144	5502	Normes
cendre %	0,06	0.06	0.075

Le tableau (I.4) représente les teneurs en cendres obtenues dans les deux types de PEHD mis en test. Nous rappelons que la norme correspondante est limitée à 0.075%. Par comparaison avec nos résultats expérimentaux, nous constatons que ces deux types de polymères répondent aux exigences industrielles. La valeur ainsi obtenue est de 0.06%. Il faut noter aussi que d'après la bibliographie technique de ce genre d'expérience, la différence entre deux pesées successives ne doit pas dépasser 0,02%

### I.2.5. La rétraction du film :

**1) Le but :** L'objectif de cette méthode est de quantifier la rétraction que subit un polymère en forme de film en le soumettant à un réchauffement dans un bain thermostatique avec l'huile de silicone.

**2) Equipement et réactifs :**

- Bain thermostatique capable de maintenir la température constante à  $120^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .
- Huile de silicone.

**3) Mode opératoire :****A) Préparation des éprouvettes :**

On coupe au minimum, 5 éprouvettes de 10 mm x 150 mm, on prend un échantillon d'un film qui n'a pas d'imperfection ni de dommages apparents.

**B) Manipulation :**

On règle la température du bain thermostatique à  $120^{\circ}\text{C}$  et on le laisse se stabiliser, puis on fait deux marques séparées entre elles de 100 mm sur chaque éprouvette ( $L_0$ ). On introduit les éprouvettes dans le bain thermostatique, de façon à ce qu'il n'y ait pas de contact les unes avec les autres ni avec les parois du bain. Après 30 secondes, on les retire et l'on mesure la nouvelle séparation entre les marques ( $L_f$ ) en laissant tiédir 30 minutes.

**4) Calcul :** On calcule la rétraction subite par le film en l'exprimant en pourcentage.

$$R = (L_f - L_0) / L_0 \times 100$$

La rétraction obtenue pour le grade TR144 est la suivante :

$$R = \frac{101 - 100}{100} \times 100$$

$$R = 1\%$$

Une valeur de 1% représente alors le degré de rétraction du film soumis à ce genre de test. Malheureusement, et par manque d'informations sur les normes correspondant, on ne peut juger vraiment ce comportement vis-à-vis la nature de nos échantillons. Mais, il faut tout de même noter que cette valeur reste toujours acceptable et ne représente (en ordre de grandeur) aucun inconvénient marquant.

Nous rappelons que le polymère 5502 se présente sous forme de granulées, la raison pour laquelle nous avons seulement effectué ces expériences sur le TR144 qui se présente sous forme de film.

**I.2.6 Détermination de la teneur en matières volatiles :****1) Le but :**

Cette méthode a pour objectif la détermination de la teneur en matières volatiles (humidité et reste de solvant) du PEHD en employant une étuve de séchage à une température de  $105^{\circ}\text{C}$ .

**2) Le principe :**

On chauffe un poids connu de polymère dans une étuve, en condition contrôlée de température et de temps. Par la perte de poids expérimentale on calcule la teneur en matières volatiles.

**3) Equipements et réactifs :**

- Etuve de séchage ou dispositif équivalent capable de maintenir une température de  $105 \pm 2^\circ$  dans la zone de capsules.
- Balance analytique de 200 g de capacité.
- Creuset ou capsule qui peut contenir l'échantillon, avec couvercle.
- Sécheur de chlorure de calcium, gel de silice ou similaire.

**4) Mode opératoire :****A) Préparation de l'échantillon :**

Chaque échantillon doit peser approximativement 25 g avant le moulage et l'extrusion.

**B) Manipulation :**

On nettoie et on sèche jusqu'à un poids constant, la capsule ou le creuset à utiliser et on laisse dans un sécheur au moins une demi-heure à la température ambiante. On prend une capsule pesée et on détermine sa masse combinée ( $m_0$ ). On laisse le couvercle dans le sécheur. On remplit la capsule avec 25 g d'échantillon et on détermine la masse ( $m_2$ ) de la capsule, l'échantillon et le couvercle avec sensibilité de  $10^{-4}$ .

On place la capsule dans l'étuve de séchage dans la zone où on maintient  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  (sans couvercle). Après une heure, on enlève la capsule de l'étuve et on met dans un sécheur au moins une heure à la température ambiante. On couvre la capsule avec le couvercle et on pèse l'échantillon résiduel.

**C) Calcul :** matières volatiles en % poids =  $(m_1 - m_2) / (m_1 - m_0) \times 100$

Où:

$m_0$  : masse en grammes de la capsule vide avec couvercle

♦  $m_1$  : masse en grammes de la capsule avec échantillon.

$m_2$  : masse en grammes de la capsule avec couvercle et reste de l'échantillon après l'essai.

La norme des matières volatiles (1 h -  $105^\circ\text{C}$ ) est 0,10 % poids max.

♦ Pour le grade 5502 :

$$39,06 - 39,05$$

$$\text{Volatiles, \% poids} = \frac{\quad}{\quad} \times 100$$



$$\begin{aligned} & 39,06 - 26,56 \\ & = 0,08\% \end{aligned}$$

♦ Pour le grade TR144 :

$$\begin{aligned} & 38,4 - 38,38 \\ \text{Volatiles, \% poids} &= \frac{\quad}{38,4 - 25,9} \times 100 \\ & = 0,16\% \end{aligned}$$

Une valeur de 0.08 % a été cependant obtenue pour le grade 5502 et une valeur de 0.16 % pour le grade TR144. Nous constatons que le résultat correspondant au grade 5502 répond bien aux limites normales préconisées par l'industrie du PEHD, tandis que la teneur en matières volatiles enregistrée pour le deuxième grade présente une valeur supérieure. On peut dire à ce stade que le polymère PEHD du type TR144 est légèrement humide et nécessite par conséquent une révision minutieuse le long de son cycle production.

### I.3 Analyse spectroscopique par IR :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier transforme infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

De nombreuses molécules organiques ou inorganiques possèdent des modes de vibrations moléculaires dans le domaine infrarouge allant de  $200 \text{ cm}^{-1}$  à  $6000 \text{ cm}^{-1}$ . Les modes de vibrations des molécules sont généralement de deux types: vibration d'allongement (symétrique et asymétrique) ou vibration de déformation. Parmi celles-ci, seules sont observées en infrarouge celles qui entraînent des variations périodiques du moment dipolaire de la molécule. Par conséquent, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liens non polarisés seront peu ou pas visibles.

#### I.3.1 Instrumentation et discussion des résultats d'analyse :

Pour observer les bandes d'absorption présents dans notre polyéthylène nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier, de type Perkin Elmer «spectrumone».

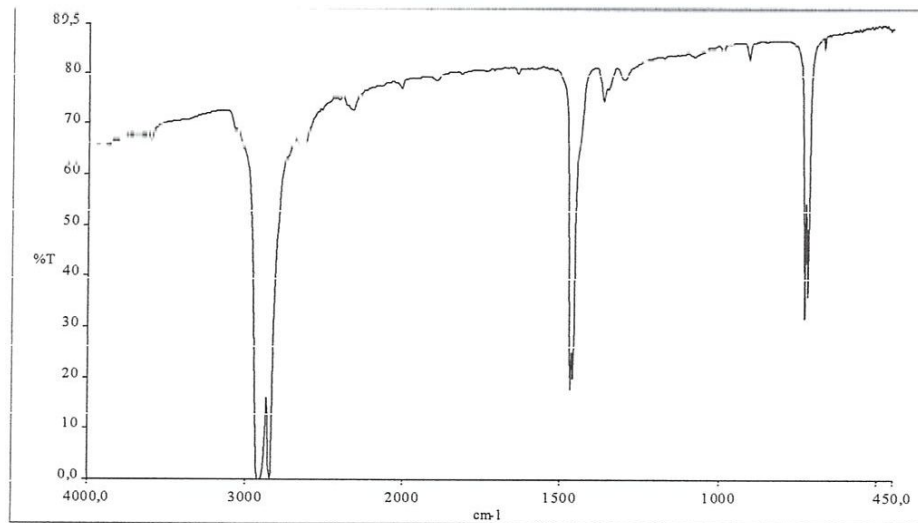
Les échantillons se présentent sous forme de films. Cette technique peut néanmoins engendrer un phénomène de diffusion plus important pour les valeurs élevées du nombre d'onde



Si le film n'est pas parfaitement transparent.

Ainsi, pour le polyéthylène, la figure (I.2) illustre le spectre IR correspondant. Le spectre montre l'apparition des bandes suivantes :

- Une bande large et intense qui apparait dans la zone délimitée entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $2700\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations valentiennes (C=C).
- Les vibrations de déformation à intensité moyenne se manifestent à  $1465\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux  $-\text{CH}_2$  aliphatiques.
- Un pic de faible intensité apparaissant dans la zone  $1480\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  correspond au  $-\text{CH}_3$  aliphatiques
- Les modes de vibration les plus caractéristiques des alcènes sont les vibrations
- de déformation angulaire hors du plan entre  $1000$  et  $650\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre structure polymérique une absorption plus ou moins forte vers  $850\text{ cm}^{-1}$  provenant de la vibration hors du plan de  $-\text{CH}_2$ .



**Figure (I. 3) :** Spectre infrarouge pour TR144 blanc

# ***CHAPITRE II***

***Etude des propriétés  
mécaniques***

## II.1 Résistance à l'impact :

### II.1 Le but :

Détermination de la résistance à l'impact du produit fini PEHD.

### II.2 Le principe :

Le procédé est basé sur la force en Joule nécessaire pour la rupture de l'éprouvette où se trouve une entaille de l'échantillon (Figure (I.1)).

### II.3 Mode opératoire :

#### A) Equipement :

L'appareil est composé essentiellement d'un marteau, un port d'échantillon et un clavier qui donne les valeurs des forces nécessaires pour casser l'éprouvette (Figure (I.2)).

#### B) Manipulation :

- On prépare l'échantillon en lui donnant la forme d'une éprouvette rectangulaire.
- On fait une entaille de 5 mm dans l'éprouvette.
- On place l'éprouvette sur son support dans l'appareil.
- On fait descendre le marteau sur l'échantillon.
- Quand l'éprouvette sera brisée, la valeur de la résistance sera affichée sur l'écran.

#### C) Résultats et discussions :

**Tableau (II.1) :** Valeurs de la résistance à l'impact du PEHD TR144.

Essai 01	Essai 02	Essai 03	Norme
0,203	0,178	0,186	0.169

Le tableau (II.1) illustre les valeurs de la résistance à l'impact du PEHD grade TR144. D'après les résultats obtenus pendant trois essais différents, nous remarquons que les valeurs enregistrés sont très proches de la norme industrielle. Par conséquent, une valeur moyenne de 0.189 joules constitue la force (travail) nécessaire pour casser notre échantillon.

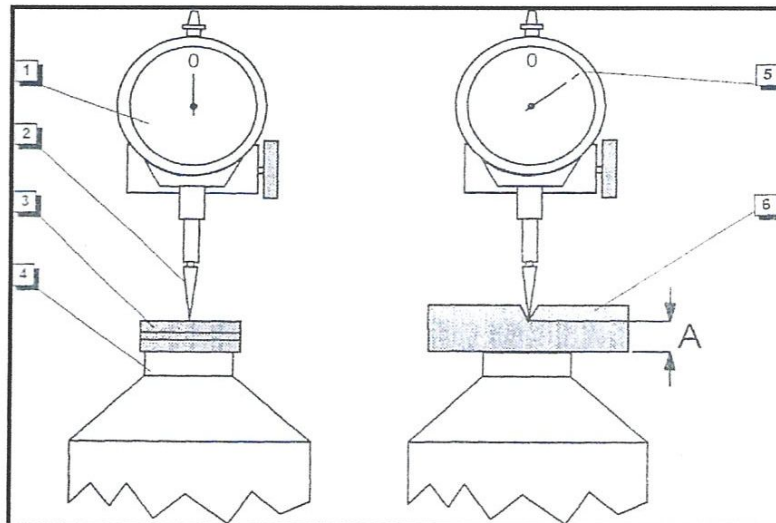
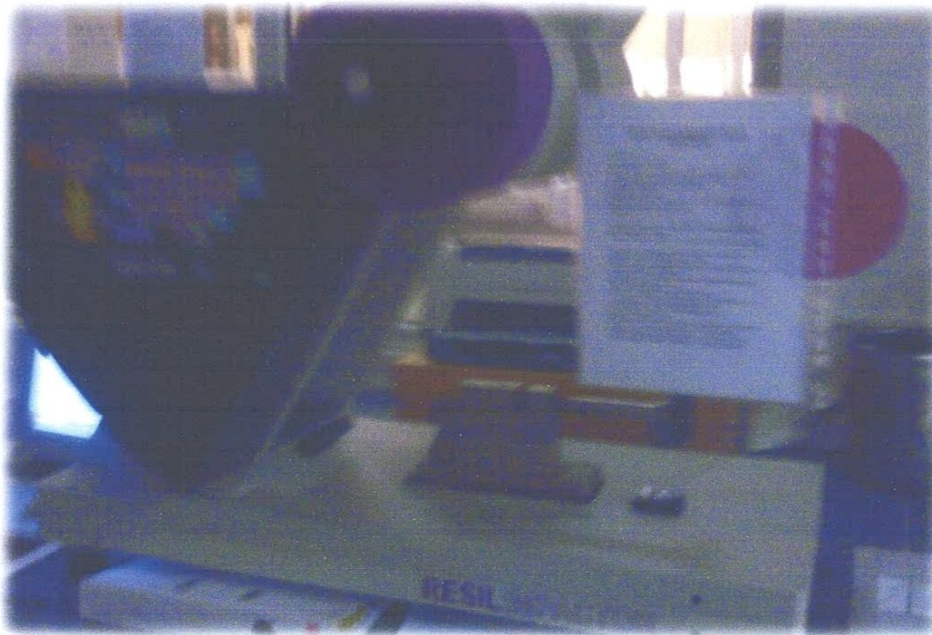


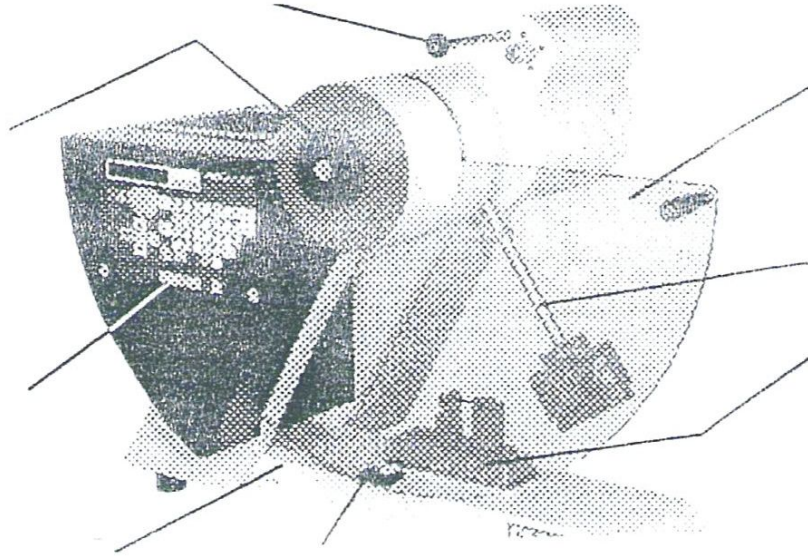
Figure (II.1) : Appareil de préparation de l'entaille.

- 1- Compacteur ;
- 2- Pointeur spécial ; 3- Bloc de mesure ;
- 4- Plan de mesure ; 5- Déviation à partir de zéro ;
- 6- Echantillon ; A - Hauteur de la section résistante.



A)





B)

**Figure (II.2) :** Appareil de mesure de la résistance à l'impact. A) image photographique, B) Indcxation des éléments constitutifs de l'appareil.

- 1- Poignée de dégagement du marteau
- 2- Frein du marteau
- 3- Clavier et écran
- 4- Armature
- 5- Bulle de niveau
- 6- Pied de support
- 7- Support d'échantillon
- 8- Marteau
- 9- Couvercle de protection

## **II.2 Résistance au déchirement :**

### **II.2.1 Objectif :**

Le but de cet essai est de déterminer la résistance du produit fini au déchirement.

### **II.2.2 Principe :**

Le spécimen sera déchiré par l'effet du pendule qui se déplace d'un plan perpendiculaire au plan initial. Le travail appliqué sert à tirer le spécimen qui correspond à la perte de l'énergie potentielle du pendule. L'appareil calcule la valeur de ce travail et l'indique directement sur

écran.

### II.2.3 Mode opératoire :

#### A) Equipement :

L'appareil qui permet la mesure du travail est l'ED30 -ED32 qui est composé d'une pendule qui peut tracer librement un demi-cercle durant son mouvement autour d'un axe sur un plan horizontal (Figure (II.3)).

#### B) Manipulation :

On prépare le spécimen en le coupant avec un appareil qui sert à réaliser cette opération, en choisissant le moule qui lui convient. On met l'appareil ED 30 - ED 32 sous tension. On sélectionne une force tout en commençant par 6000 mN, 12000, 16000 puis 32000 mN. On met le spécimen entre les deux pinces. On appuie sur le bouton qui sert à serrer les/deux pinces pour mieux maintenir le spécimen. On calibre l'appareil (mettre à zéro) On sélectionne le bouton «masse » et on ferme la porte de sécurité servant en parallèle à l'étirement du spécimen une fois que la masse se lance (Figure (II.4)).

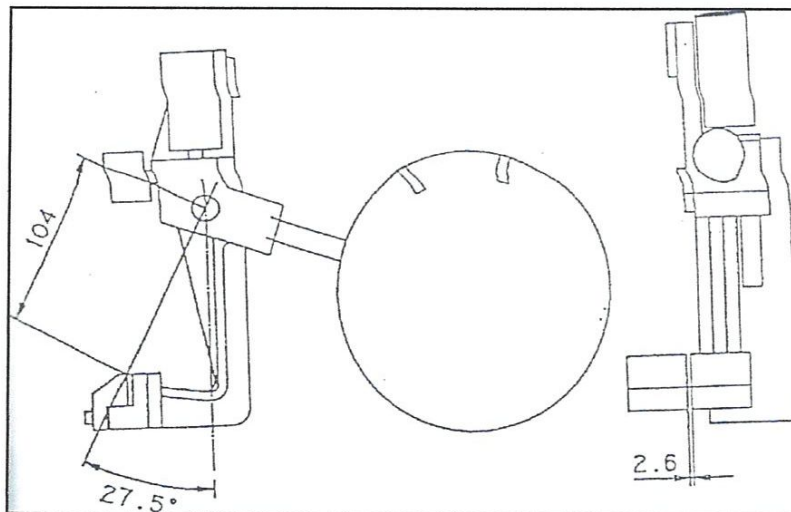


Figure (II.3) : Coupe transversale du pendule de déchirement.



**Figure (II.4) :** Image photographique de l'appareil de déchirement.

### C) Résultats et discussions :

Une fois que le spécimen est entièrement déchiré, on lit la force correspondante qui a causé ce déchirement. En fonction des forces qui déchirent le spécimen (film) on distingue la destination du produit dans l'industrie. Les deux tableaux qui suivent résumant les valeurs de la résistance au déchirement du PEHD TR144 obtenues respectivement dans la même direction et dans le sens transversal pendant cinq essais successifs. Une valeur moyenne de 692.5 mN traduit la force nécessaire conduisant au déchirement du film TR144 dans le sens longitudinal. Cette valeur peut être quantifiée par une masse équivalent à 70.635 g (voir calcul ci-après).

**Tableau (II.2) :** Valeurs de la résistance au déchirement dans la même direction du PEHD TR144blnc.

N° : Essai	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Valeur moyenne
R <sub>déchirement</sub> (mN)	667	719,7	742,9	611,5	721,4	692,5



♦ **Détermination de la masse correspondante à l'effort de déchirement du film :**

On sait que :  $692,5 \text{ mN} = 0,6925 \text{ N}$

On a :

$102 \text{ g} = 1 \text{ N}$  ( $g = 9,8 \text{ N/Kg}$ )

**Masse équivalente :**  $102 \times 0,6925/1 = 70,635 \text{ g}$

Norme ASTM D1922 MD = 25g <70 (dans les normes)

Le même principe d'expérience est appliqué dans le sens transversal du film appelé aussi sens contraire. Le tableau (II.3) suivant résume les valeurs correspondantes. Une valeur moyenne de 2640.84 mN traduit la force nécessaire conduisant au déchirement du film TR144 dans le sens précédemment cité. Cette valeur peut être quantifiée par une masse équivalente à 269.37 g (voir calcul ci-après). Nous constatons que la résistance au déchirement obtenue dans le sens transversal est beaucoup plus supérieure à celle obtenue dans le sens direct. Ceci est en bonne cohérence avec la structure du film du TR144 qui nous renseigne que la qualité du produit est bonne sans pour autant confirmer sa conformité industrielle.

**Tableau (II.3) :** Valeurs de la résistance au déchirement dans le sens transversal du PEHD TR144 blanc.

N° : Essai	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Valeur moyenne
R <sub>déchirement</sub> (mN)	3062,9	3442,5	2386,6	2128,4	2183,8	2640,84

♦ **Détermination de la masse correspondante à l'effort de déchirement du film dans le sens contraire :**

$2640,84 \text{ mN} = 2,64084 \text{ N}$

On a :

$102 \text{ g} = 1 \text{ N}$

**Masse équivalente :**  $102 \times 2,64084 / 1 = 269,37 \text{ g}$

Norme ASTM D1922 TD = 300  $\approx$  269,37g (proche de la norme)

Nous rappelons que nous n'avons pas effectué des mesures de la résistance au déchirement pour le polymère PEHD de grade 5502 et ceci en raison de sa forme granulaire



imposée au cours de son cycle de fabrication.

## II.3. Détermination de la granulométrie

### II.3.1 Objectif :

Cette méthode a pour objectif la détermination de la granulométrie en PEHD.

### II.3.2 Principe :

En cas des grains on examine l'homogénéité de la coupe produite à l'extrudeuse cette méthode est appelée : Méthode A. Lorsqu'il s'agit de la grosseur du grain on applique la méthode C et en cas de poudre on classe en fonction de la grosseur (Méthode B).

### II.3.3. Mode opératoire :

#### \* Méthode A :

#### A.1 Equipement et accessoires :

- 1- Balance de résolution  $10^{-2}$ .
- 2- Spatule.
- 3- Vase de précipités de 100 ml.

**A.2 Manipulation :** On homogénéise parfaitement l'échantillon pour que les résultats soient les plus précis possible. On pèse 3 grammes d'échantillon. On note leur poids (W). Ensuite à l'aide d'une spatule, on compte le nombre de grains.

#### A.3 Calcul :

$$\text{Nombre de grains/gramme} = A / W$$

Où:

A= nombre de grains.

W= Poids d'échantillon.

#### A.4 Résultats et discussions :

##### a) Grade TR144 :

Poids de l'échantillon  $W = 3\text{g}$

Nombre de grains  $A = 96\text{ grain}$

Nombre de grains /g =  $96/3 = 32\text{ grains/g}$

Norme : 30 – 40 grains/g

**b) Grade 5502 :**

Poids de l'échantillon  $W = 3\text{g}$

Nombre de grains  $A = 94\text{ grain}$

Nombre de grains /g  $= 94/3 = 31,34\text{ grains/g}$

Norme : 30 – 40 grains/g

D'après les résultats obtenus nous constatons clairement que la granulométrie des deux types de grades PEHD répond bien aux normes industrielles préconisées.

## II.4 L'attraction :

### II.4.1 Objectif :

Le but de cet essai est de déterminer la résistance du PEHD à l'attraction.

### II.4.2 Principe :

Le principe est de mettre une éprouvette de dimensions précises dans les deux extensomètres de l'appareil et de faire démarrer cette dernière pour allonger l'éprouvette jusqu'à la rupture. Les résultats seront affichés sur l'écran de l'ordinateur.

### II.4.3 Mode opératoire

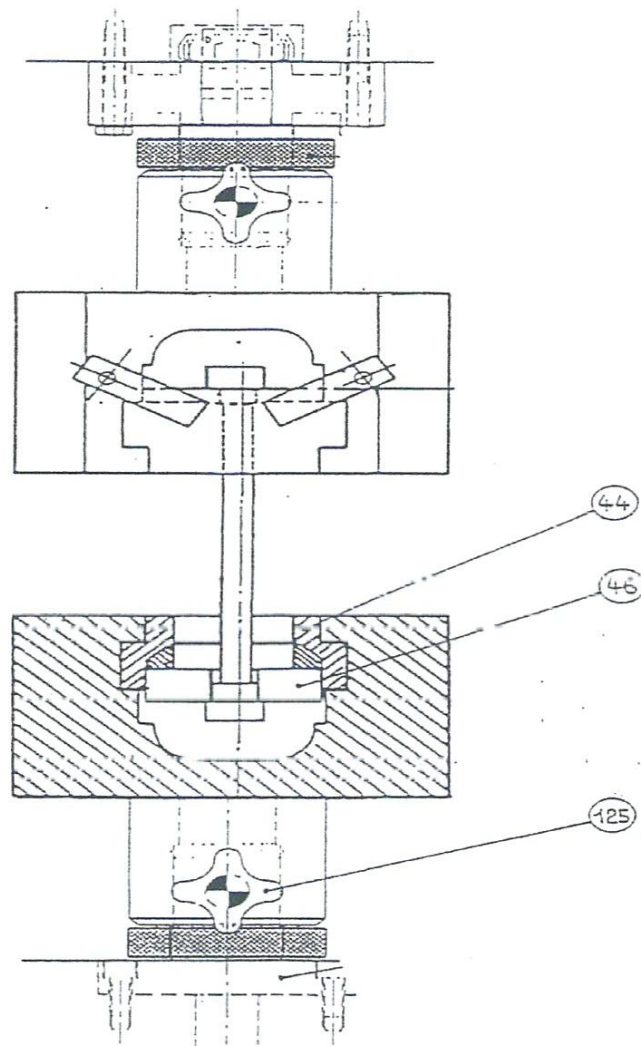
#### A) Equipement :

L'appareil qui permet de réaliser cette expérience est nommé «Sun/2500», il est décrit dans la (Figure (II.5)) et qui montre ses différentes parties constitutionnelles.

#### B) Manipulation :

On prépare l'éprouvette à l'aide d'un appareil qui permet la préparation des différentes formes des éprouvettes selon les moules utilisés (Figure (II.4)). On met l'éprouvette dans l'appareil à l'endroit correspondant. Pour la mise en marche de cette machine, on sélectionne la touche «méthode d'essai », on précise la forme de l'éprouvette dans la touche «échantillon » et en fin on procède à l'exécution par le biais de la touche «exécution d'essai ». On attend jusqu'à ce que l'éprouvette atteigne son allongement maximal et enfin on arrive à l'état de la rupture, en ce moment l'essai est terminé et les résultats s'affichent sur écran (Figure (II.6)).

Norme : 500 - 600%.



**Figure (II.5) :** Appareil de mesure de l'attraction

- 1 - Tiroir sphérique
- 2 - Goupille de référence
- 3 - Clé d'orientation



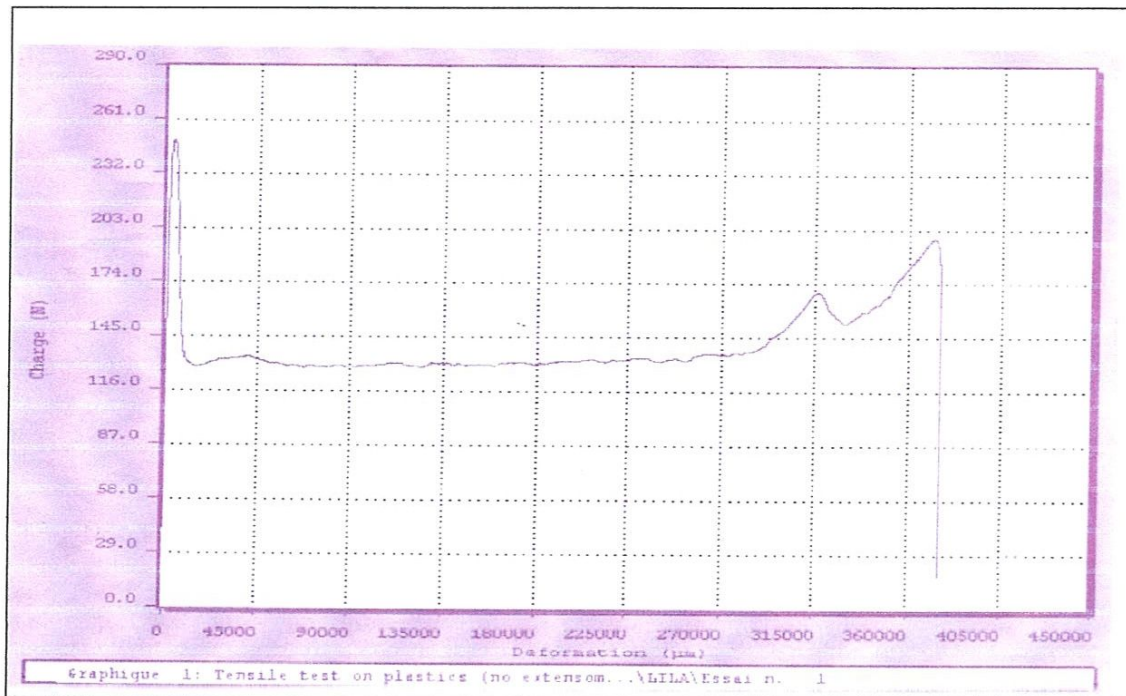
Figure (II.6) : Image photographique de l'Extensomètre.

### C) Résultats et discussion :

La détermination de l'attraction mécanique est très importante pour caractériser le comportement du matériau amorphe. A cet effet, nous avons effectué deux types d'essai d'attraction. Le premier essai réalisé au niveau des laboratoires de l'unité Polymed Skikda détermine le taux de déformation du polymère soumis à une charge appliquée en newton (N). Le deuxième essai réalisé au niveau des laboratoires de recherche de génie mécanique détermine l'allongement adimensionnel du grade TR144.

Nous rappelons que nous avons effectué ces tests mécaniques sur deux types de polymère PEHD de grade simple TR144 et de grade TR144 dopé de carbone 2.5 %. Ainsi, la figure (II.7) représente le profil de déformation du TR144 en fonction de la charge appliquée. La déformation réversible apparaissant au début de l'application de l'effort représente la phase élastique du matériau.





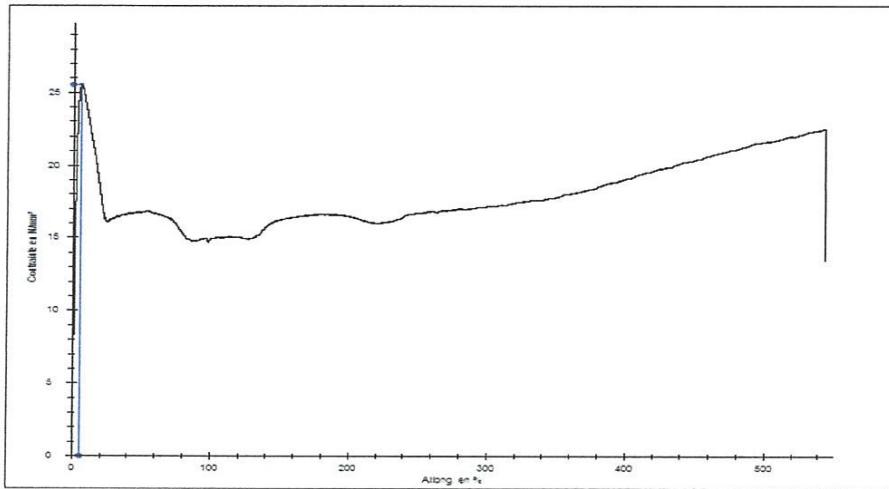
**Figure (II.7) :** Profil de la déformation du TR144 blanc en fonction de la charge appliquée.

Dans cet intervalle, un pic bien représentatif traduit cette déformation linéaire (élasticité linéaire). Une fois que la déformation plastique se manifeste, on observe un palier allant de 41000  $\mu\text{m}$  jusqu'au 300000  $\mu\text{m}$ , là où on enregistre un début de fragilité suivi d'une rupture totale de l'éprouvette à environ 370 000  $\mu\text{m}$  d'allongement.

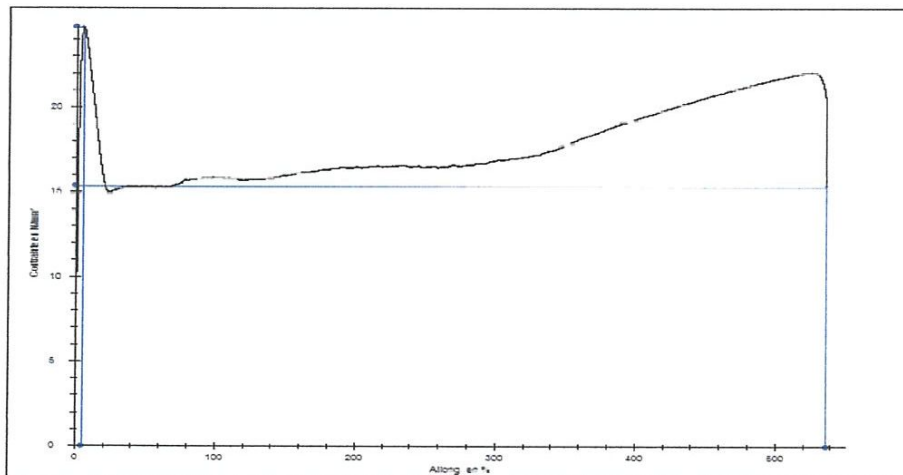
Concernant maintenant le profil de l'allongement (en %) en fonction de la contrainte ( $\text{N}/\text{mm}^2$ ), la figure (Figure II.8, A)) illustre le comportement d'une éprouvette de TR144 simple soumise à un effort d'attraction continu.

La courbe enregistrée est presque similaire en grandes lignes. Une déformation élastique linéaire suivie d'une plasticité irréversible allant de 10 % jusqu'à la rupture définitive à 545 % environ. Les fluctuations que nous observons sur cette figure représentent les défauts structuraux déjà existants dans l'éprouvette d'essai. Cette discontinuité est une information de la mauvaise qualité des éprouvettes préalablement préparées.

Un deuxième essai illustré par la Figure ((II.8) B)) est réalisé sur le même type de polymère TR144 simple montre que la limite à la rupture se situe au delà de 500 %. Nous constatons alors que nos résultats sont bien conformes, puisque la valeur limite de la rupture se situe dans la fourchette préconisée par l'industrie du PEHD.



A)

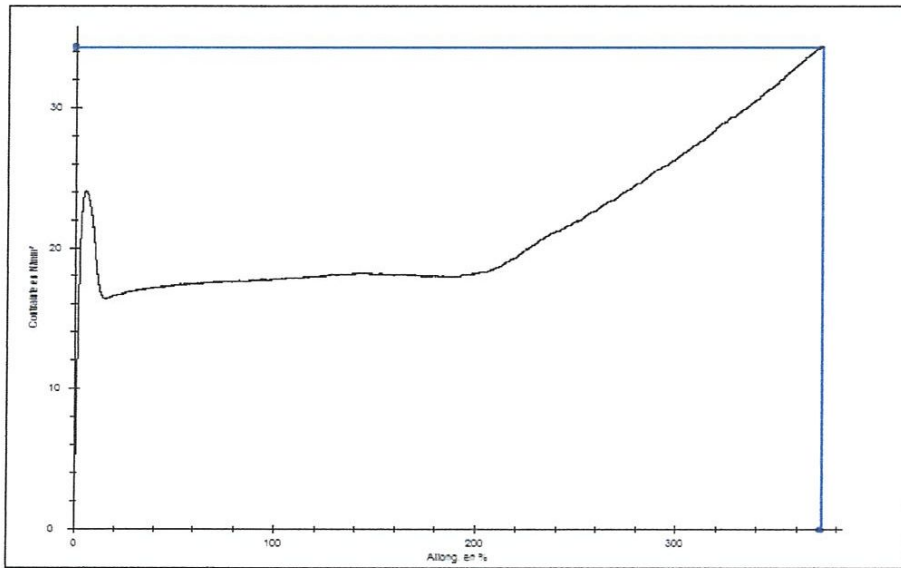


B)

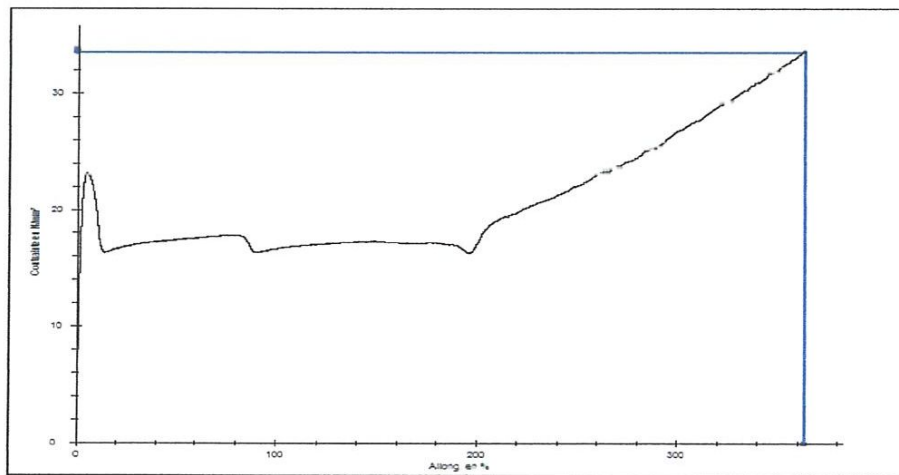
**Figure (II.8) :** Profil de l'allongement adimensionnel du TR144 blanc en fonction de la contrainte.

A) Premier essai, B) deuxième essai.

Un travail supplémentaire que nous avons réalisé sur le PEHD grade TR144 riche en noir de carbone montre les différences qui peuvent exister lorsque la structure du polymère est complètement modifiée. Nous constatons clairement, et comme le montrent les deux figures qui suivent (Figure II.9, A) et B) que la valeur limite à la rupture est inférieure à 400 %. Ce résultat est très logique puisque le carbone rend la structure plus cassable et en conséquence diminue la résistance du PEHD à l'attraction.



A)



B)

**Figure (II.9) :** Profil de l'allongement adimensionnel du TR144 riche en noir de carbone en fonction de la contrainte.

B) Premier essai, B) deuxième essai.

### III. CONCLUSION

Le travail présenté au cours de ce mémoire concerne le procédé de production du polyéthylène à haute densité PEHD, ainsi que les différentes analyses et essais mécaniques du produit fini.

La plupart de ces analyses que nous avons effectuées montrent une concordance totale avec les normes internationales. Il est à noter que nous n'avons pas pu faire d'autres analyses telles que la chromatographie, la viscosité, l'analyse de KARL FISHER, car l'unité vient juste de démarrer et la mise en marche des machines correspondantes est encore en cours.

Les difficultés que nous avons rencontrées concernent surtout le manque de documents, et le personnel qui n'a pas encore, une bonne maîtrise des équipements.

Nous espérons que ces difficultés s'estomperont avec le temps, de sorte que de futurs techniciens ou ingénieurs ne rencontreront pas les mêmes difficultés que nous avons rencontrées.