

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Abou berk Belkaid – Tlemcen
Faculté de Technologie
Département de Génie Electrique et Electronique



Filière : Génie industriel
Projet de Fin d'Etudes
Master : Génie industriel
Spécialité : Productique

Intitulé

Faisabilité de l'opération de la réhabilitation
du complexe pétrochimique (CP1K) de Skikda
pour la fabrication du polyéthylène

Réalisé par

- BEGGAA Lazhar
- ABIDLI Abdeldjalil

Jury

Président :

- HADRI Abdelkader

Encadreur :

- BENAÏSSA Houcine

Examineur :

- DIB Zahira

- BENEKROUF Mohammed

Grade

MAA

Professeur

MCB

MCB

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier fortement notre encadreur du Projet de Fin d'études, Mr. BENAÏSSA Houcine, Professeur en Génie des Procédés à l'Université de Tlemcen, qui nous a suivi tout au long de cette période et nous a conseillés sur l'orientation à prendre.

Nos remerciements vont également aux membres du Jury : Mr. HADRI Abdelkader, Maître Assistant Classe B comme Président et aux

Examineurs : Mr. BENEKROUF Mohammed, Maître Assistant Classe A et Mme DIB Zahira, Maître Assistante Classe A au Département du Génie Productique.

Par ailleurs, nous remercions Mr : KHEMGANI hadj Ibrahim le Responsable de l'Unité de Transformation du Plastique de Sud située à Ouargla (U.T.P.S), ainsi que tous les membres de cette unité pour leur aide durant la période de notre stage. Enfin, nous tenons à remercier tous les enseignants pour leur aide et le temps qu'ils ont partagés avec nous.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités sur les matières plastiques

I.1. Introduction 3

I.2. Propriétés des matières plastiques 3

I.3. Les Polymères 3

 I.3.1. Définition 3

 I.3.2. Types de polymères 4

 I.3.2.1. Thermodurcissables 4

 I.3.2.2. Elastomères 5

 I.3.2.3. Thermoplastiques 7

I.4. Conclusion 12

Chapitre II : Polyéthylène : Généralités et procédés de fabrication

II.1. Introduction 14

II.2. Généralités 14

II.3. Types de polyéthylène 15

 II.3.1. Polyéthylènes basse densité (PEBD) 15

 II.3.2. Polyéthylènes haute densité (PEHD) 16

 II.3.3. Comparaison entre le PEHD et PEBD 17

II.4. Ethylène 18

 II.4.1. Applications industrielle de l'éthylène 18

II.5. Polymérisation 20

 II.5.1. Réactions de polycondensation 21

 II.5.2. Réaction en chaîne 21

II. 6. Procédés de fabrication des polyéthylènes	23
II.6.1. Procédés de polymérisation sous haute pression	23
II.6.1.1. Conditions opératoires	23
II.6.1.2. Section de compression	24
II.6.1.3. Réacteurs autoclaves	24
II.6.1.4. Réacteurs tubulaires	26
II.6.1.5. Zone de préchauffage	27
II.6.1.6. Zone de réaction	28
II.6.1.7. Zone de transport-refroidissement	28
II.6.2. Procédés de polymérisation sous basse pression	29
II.6.2.1. Les catalyseurs	29
II.6.2.2. Les procédés	30
II.6.2.2.1 Procédés en solution	30
II.6.2.2.2. Procédés en suspension	32
II.6.2.2.3. Procédés en phase gazeuse	36
II.7. Conclusion	38
 Chapitre III: Industrie du polyéthylène en Algérie	
III.1. Introduction	40
III.2. Activités pétrochimiques de Sonatrach	40
III.3. Présentation de l'entreprise ENIP	41
III.4. Complexe des matières plastiques CP1K	41
III.4.1. Historique	42
III.4. 2. Contexte géographique et topographique du Complexe	42
III.4.3. Principales installations du CP1K	43
III.4.4. Objectifs du complexe CP1K	45
III.4.4.1. Risques d'explosion et d'incendies	48

III.4.4.2. Risques présentés par l'unité d'éthylène.....	48
III.4.4.3. Produits chimiques dangereux utilisés dans l'unité éthylène	49
III.4.4.4. Réglementation	50
III.4.5. Etat du complexe CP1K	55
III.4.6. Quotidien de l'entreprise	56
III.4.7. Déficit du CP1K	59
III.4.8. Fermeture du CP1K	62
III.5. Le complexe polymed	62
III.6. conclusion	63
 Chapitre IV : Faisabilité de l'opération de réhabilitation de CP1K	
IV.1. Introduction	65
IV.2. Démantèlement du complexe CP1K	65
IV.3. Faisabilité de l'opération de réhabilitation du CP1K	65
IV.4. Méthode TOPSIS	68
IV.5. Comparaison des procédés autoclave et tubulaire	71
IV.6. Comparaison des procédés basse pression	75
IV.6.1. Procédés en solution	75
IV.6.2. Procédés en suspension	76
IV.6.3. Données économiques	77
IV.6.4. Choix du meilleur procédé	77
IV.7. Interprétation	81
Conclusion générale	82
Références bibliographiques	83
List des figures	86
List des tableaux	88

Introduction générale

Le plastique est très important aujourd'hui car presque tous les objets en contiennent et il est utilisé de façon croissante pour des applications variées (bâtiment, emballage, électricité, électronique,...etc.).

L'industrie du plastique représente en Algérie un secteur très important en comparaison avec les autres secteurs industriels. Les entreprises qui sont spécialisées dans ce type d'industrie, sont nombreuses selon le produit fabriqué et la manière utilisée de transformation de la matière plastique.

Au cours d'un stage effectué dans une entreprise privée spécialisée dans la production des sacs et films en plastique, nous avons observé que la matière première utilisée : le polyéthylène à basse densité et haute densité, était importée de l'étranger. Alors, on s'était dit pourquoi pas le produire localement en réalisant une entreprise sachant que le polyéthylène est un des dérivés de pétrole. Notre pays, l'Algérie peut le produire localement : ceci donnera un souffle important à l'économie nationale.

Dans ce travail, nous avons fait une investigation sur la production du polyéthylène en Algérie dont l'objectif était de connaître la situation actuelle et le fonctionnement de cette industrie afin de proposer des solutions aux problèmes. Après une présentation d'un état de lieu sur la production du polyéthylène en Algérie, une réflexion sur une possibilité de réhabilitation du complexe pétrochimique CP1K de Skikda en arrêt actuellement a été réalisée pour la production du polyéthylène basse densité et haute densité dans notre pays et ceci pour satisfaire les besoins nationaux en cette matière première.

Ce travail comporte les chapitres suivants :

- Chapitre I : Généralités sur les matières plastiques
- Chapitre II : Polyéthylène : Généralités et procédés de fabrication
- Chapitre III: Industrie du polyéthylène en Algérie
- Chapitre IV : Faisabilité de l'opération de réhabilitation de CP1K

Chapitre I

Généralités sur les matières plastiques

I.1. Introduction

Les matériaux plastiques jouent un rôle très important dans notre vie quotidienne, leurs applications sont de plus en plus vastes. La demande mondiale de ces matières augmente d'une année à une autre.

Ce chapitre présente une vision générale sur la matière plastique et ses familles ainsi que les caractéristiques de chacune d'elles. Puis, nous avons parlé aussi sur les réactions de la polymérisation de l'éthylène et les produits obtenus par ces réactions.

Le nom de plastique recouvre un ensemble de matériaux organiques de synthèse.

La matière de base de leur fabrication, la résine, est constituée de macromolécules appelées "polymères".

Le polyéthylène comme une matière plastique est très utilisé dans le monde [1].

I.2. Propriétés des matières plastiques

Les propriétés spécifiques des matières plastiques varient d'une matière à l'autre. Les principales propriétés sont [2]:

- **La Légèreté** : La densité de la plupart des matières plastiques est comprise entre 0,9 et 1,8 ; Le plus souvent 1.
- **La résistance mécanique** : Elle est variable suivant la composition chimique.
- **La transparence** : Certains plastiques ont un coefficient de transmission de la lumière voisin de celle du verre et bon nombre sont transparents ou translucides.
- **L'inaltérabilité** : Ils résistent à l'agression extérieure et à de nombreux produits chimiques.
- **L'esthétique** : Les couleurs sont variées et les possibilités de mise en œuvre nombreuses.
- **L'isolation** : Ce sont de bons isolants électriques, thermiques et acoustiques.
- **L'imperméabilité** : Ils assurent une bonne barrière aux gaz et à l'eau.
- **La glisse** : Ils possèdent le plus souvent un faible coefficient de frottement.

I.3. Les Polymères

I.3.1. Définition : Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base [3].

Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le composé est une oligomère [3].

Il existe différents types de polymères : les polymères naturels (par exemple la laine, la soie, le bois, le coton), les polymères semi-synthétiques (des polymères naturels chimiquement modifiés, comme par exemple les matières plastiques à base de caséine, les plastiques à base de cellulose) et les polymères synthétiques [4].

I.3.2. Types de polymères : Les polymères sont divisés en trois parties, suivant des différences de structures macromoléculaires aboutissant à des différences importantes dans les propriétés thermomécaniques [5]:

I.3.2.1. Thermodurcissables : Les molécules de ces polymères se composent de longues chaînes, reliées par de nombreuses liaisons chimiques fortes et des forces de cohésions physiques (figure I.1). a température ambiante, le matériau est dur ; les liaisons chimiques sont si solides qu'elles ne peuvent pas être rompues quand le matériau est chauffé, contrairement aux liaisons physiques qui sont sensibles à la chaleur [5].



Figure I.1 : Structure d'un thermodurcissable [5].

Il y a environ six familles de produits : phénoplastes, aminoplastes, époxydes, polyesters insaturés, polyimides et polyuréthanes. Ils sont appelés ainsi, car une fois leurs formes acquises, elles ne peuvent être modifiées [5].

- a) **Phénoplastes :** Les phénoplastes, appelés aussi novolaques, sont obtenus par réaction du phénol et du formaldéhyde, en milieu acide [6]. Ils sont constitués de noyaux phénoliques reliés par des groupes méthylènes $\text{—CH}_2\text{—}$ [7].
- b) **Aminoplastes :** Ce sont des matières thermodurcissables obtenues par polycondensation avec élimination d'eau, de molécules comportant plusieurs fonctions —NH_2 , généralement de l'urée ou de la mélamine, avec le formaldéhyde et conduisant à un réseau tridimensionnel [8].
- c) **Epoxydes :** Les résines époxy sont des thermodurcissables obtenus par la réaction de fonctions époxyde sur des amines primaires ou secondaires ou sur des anhydrides. La molécule du réactif époxy contient au moins deux fonctions époxyde, l'amine est au moins une diamine et les anhydrides sont des anhydrides de diacides. Ces multifonctionnalités sont nécessaires pour obtenir des macromolécules par polyaddition [9].

d) **Polyesters insaturés** : Les résines de polyesters insaturés (UP) sont obtenues par polycondensation d'un ou de plusieurs diacides avec un ou plusieurs glycols, l'un au moins, des constituants contenant une double liaison éthylénique susceptible de réagir ultérieurement sur un composé vinylique, acrylique ou allylique [10].

e) **Polyimides** : Il existe deux types de polyimides [9]:

e)1. **Polyimide PI-1 (fig. I.2.)**: Il n'est disponible qu'à l'état de semi-produit à usiner ou de pièces élaborées à la demande [9].

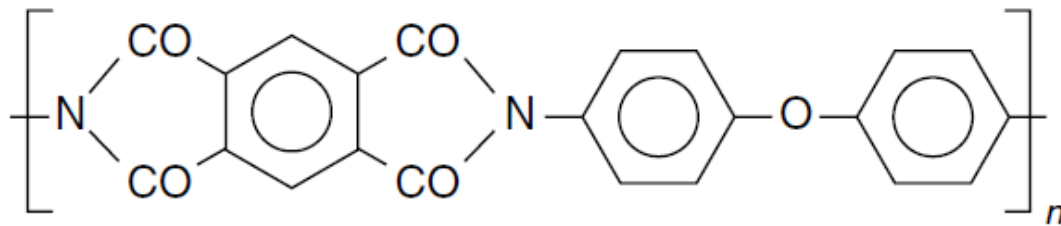


Figure I.2 – Formule chimique du polyimide PI-1[9].

e)2. **Films polyimides** : Il existe une famille de films polyimides obtenus par polycondensation et biétirage simultanés. Ces produits ont leur origine chez DuPont de Nemours (Kapton™), qu'ils soient produits aux États-Unis ou au Japon. Notons qu'il existe au Japon un autre film polyimide chimiquement un peu différent, d'origine Ubé [9].

f) **Polyuréthanes** : Un uréthane est le résultat de la réaction d'addition d'un isocyanate et d'un alcool suivant la réaction catalysée (sel d'étain) donnée sur le figure I.3 [9].

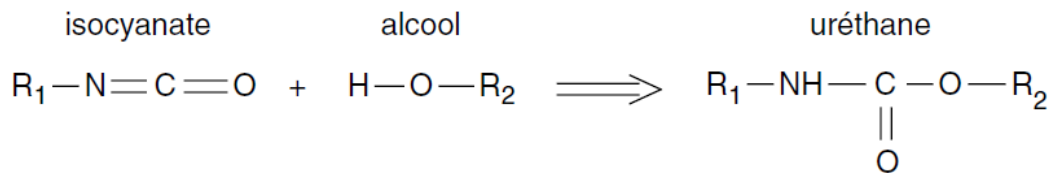


Figure I.3 – réaction d'uréthane [9].

I.3.2.2. Elastomères : Les élastomères sont des matières réticulées d'une manière incomplète (figure I.4). Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de revenir en place plus ou moins rapidement après une déformation sous contraintes, c'est la propriété fondamentale des élastomères [5].

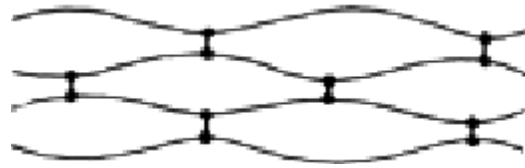


Figure I.4 : Structure d'un élastomère [5].

Les liaisons entre les macromolécules sont de type chimique, les forces de cohésions physiques et des enchevêtrements agissent en complément à ces liaisons.

A titre d'exemples, parmi les élastomères on peut citer: silicones (SI), résines de polyuréthane (PUR), caoutchouc butyle (IIR), caoutchouc terpolymère (EPDM) et polyéthylène chlorosulfoné (CSM). Les élastomères sont employés dans la fabrication des coussins, de certains isolants, des semelles de chaussures ou des pneus [5].

Il y a environ trois familles d'élastomère :

- a) **Caoutchoucs naturels** : Le caoutchouc, ou NR (pour natural rubber), est un matériau naturel, provenant de l'hévéaculture. Il se distingue du caoutchouc synthétique (SR), qui lui est produit industriellement à partir de dérivés du pétrole. Le mot « caoutchouc » est né de l'union de deux mots indiens « cao » et « tchu » qui ensemble signifient « bois qui pleure ». Le caoutchouc brut ou caoutchouc solide (NR) est obtenu à partir des dispersions aqueuses colloïdales (latex des plantes caoutchouc tropicales). Connue des Mayas, le caoutchouc commença à être étudié en 1745 par le Français Charles-Marie de la Condamine (1701-1774) mais ne se développa industriellement qu'après la découverte en 1839 par l'Américain Charles Goodyear (1800-1860) de la vulcanisation par le soufre [11].
- b) **Polybutadiènes** : ils ont une très bonne tenue aux températures et basses ainsi est très bonne, ainsi qu'une résistance à l'abrasion et la résilience. La tenue aux solvants et aux huiles est faible. Le polybutadiène est généralement utilisé en mélange avec du caoutchouc naturel ou du SBR, en particulier dans les pneumatiques. Il sert de renforçateur au polystyrène choc [9].
- c) **Silicones** : Les silicones ou polyorganosiloxanes ont pour formule générale [12]:

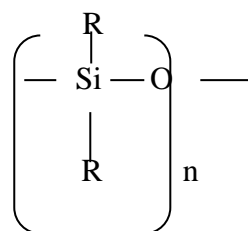


Figure I.5 : Chaîne molécule de la silicone [12].

Où R est un groupe alkyle ou aryle.

Les silicones sont obtenues par polycondensation de silanols dérivés eux-mêmes de chlorosilanes par hydrolyse [12].

I.3.2.3. Thermoplastiques : Les matières thermoplastiques (ou thermoplastes ou plastomères) sont des composés macromoléculaires linéaires préparés par polymérisation, copolymérisation ou polycondensation [13]. Comme son nom l'indique, le matériau devient plastique par chauffage, le polymère est constitué de macromolécules linéaires ou ramifiée, la liaison entre elles est de type physique (figure.I.6) [14].

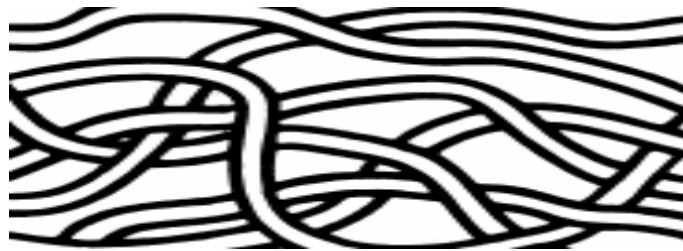


Figure I.6 : Structure d'un thermoplastique linéaire [14].

A température ambiante, ce matériau est solide ; sous l'effet de la chaleur, il devient souple, l'énergie thermique est suffisante pour vaincre les liaisons intermoléculaires et les molécules peuvent glisser les unes sur les autres ; le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme. Après refroidissement, la forme donnée est figée. Cette opération peut être répétée : à nouveau chauffé, le polymère redevient malléable et peut être remis en forme. Exclusivement possédée par les polymères thermoplastiques, cette caractéristique permet le recyclage de ces matières [14].

Les composés thermoplastiques sont pour la plupart constitués des enchaînements « unidimensionnels », résultant de l'association de molécules simples. L'exemple type est celui des dérivés polyvinyliques (figure I.7) [12].

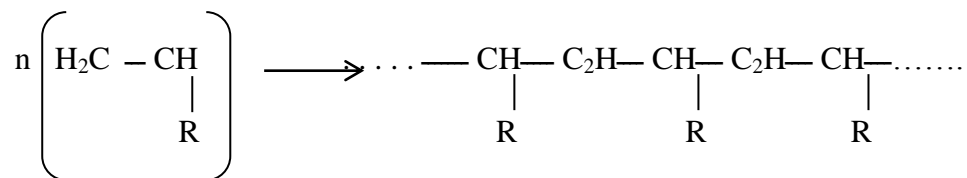


Figure I.7 : Chaîne molécule du thermoplastique [14]

Il y a environ 12 familles : cellulosiques, polyamides, polyesters linéaires, polystyréniques, polycarbonates, polysulfones, polyvinyliques, polyacryliques et polyméthacryliques, polyoxyphénylène, polyfluoréthènes, polysulfure de phénylène, polyoléfines [12].

- a) **Cellulosiques (nitrate de cellulose):** Les nitrates de cellulose ou nitrocelluloses sont des polymères à structure fibreuse, obtenus par nitration plus ou moins poussée de la cellulose purifiée (linters de coton ou pulpe de bois). Leur formule générale peut s'écrire [12]:

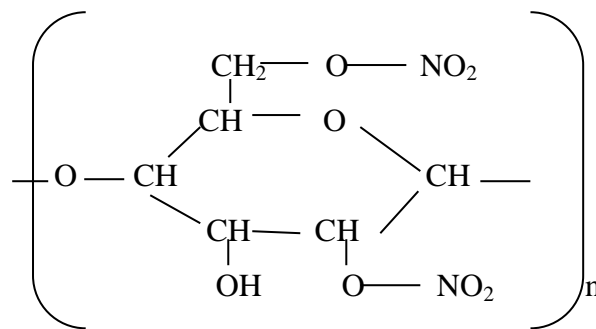


Figure I.8 : Chaine molécule du cellulosiques [12]

Les différentes nitrocelluloses industrielles se distinguent les unes des autres par leur taux d'azote (variant entre 11 et 12% du poids de nitrocellulose sèche pour les produits courants) et leur viscosité qui dépend étroitement du degré de polymérisation de la résine, c'est-à-dire de la longueur de la chaîne cellulósique [12].

- b) **Polyamides :** La famille des polyamides est la plus importante des cinq grandes familles de polymères techniques (les quatre autres étant les polycarbonates, les polyacétals, les polyesters thermoplastiques et les polyoxyphénylènes). Historiquement la plus ancienne, les polyamides, préparés par polycondensation de monomères difonctionnels, sont des composés macromoléculaires linéaires comprenant des motifs amides ($-\text{CO}-\text{NH}-$) récurrents [15].

- c) **Polyesters linéaires :** Dans le domaine des matières plastiques, le terme « polyester » recouvre les deux familles suivantes de produits très différents [16] :
- Les polyesters insaturés sont des matières thermodurcissables.
 - Les polyesters saturés, sont des produits finis, mis en oeuvre par fusion (injection, extrusion...). Ces polyesters saturés sont des matières thermoplastiques [16]. Parmi cela, seuls les polyéthylènes téréphtalates ou PET sont utilisés pour la fabrication de films et feuilles [17].

- d) **Polystyréniques** : Les polymères styréniques s'obtiennent par polymérisation ou copolymérisation du styrène monomère. Celui-ci est un produit issu de la pétrochimie obtenu par alkylation du benzène par l'éthylène pour former l'éthylbenzène puis déshydrogénation conduisant à l'oléfine recherchée [17].
- e) **Polycarbonates** : Le polycarbonate est un matériau thermoplastique amorphe découvert en 1953 par Schnell, Bottenbruch et Krimm, trois chercheurs travaillant pour Bayer AG et par le Dr Daniel W. Fox de General Electric. Sa première mise sur le marché date de 1958, sa consommation mondiale annuelle actuelle est de 1 200 000 tonnes. Le polycarbonate est un polymère issu de la polycondensation du bisphénol A et d'un carbonate ou du phosgène (chlorure de carbonyle). Ce procédé de fabrication est le plus courant et reste aujourd'hui le plus utilisé par les principaux producteurs mais la réglementation et les applications orientent la technologie vers une résine plus pure et plus propre en phosgène résiduel via le procédé fondu [18].
- f) **Polysulfones** : Les polysulfones constituent une famille de polymères caractérisés par la présence de groupe SO₂ dans la macromolécule. Ils sont obtenus par polycondensation [12].
- g) **Polyvinyliques (polychlorure de vinyle)** : Le polychlorure de vinyle a pour formule générale [12]:

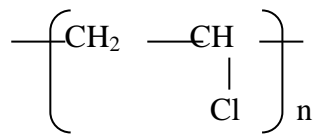


Figure I.9 : Chaîne molécule du polyvinyliques [12]

Le polymère est une poudre blanche inodore. Sa teneur en chlore est de 56.7%. Il est obtenu à partir du chlorure de vinyle monomère par polymérisation par dispersion, en masse ou en émulsion [12].

- h) **Polyacryliques et polyméthacryliques (polyméthacrylate de méthyle)** : Le polyméthacrylate de méthyle a pour formule générale [12]:

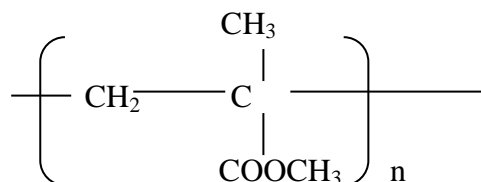


Figure I.10 : Chaîne molécule du Polyacryliques et polyméthacryliques [12]

Il est obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle [12].

i) **Polyoxyphénylène** : Le polyoxyphénylène pur pour formule générale [12]:

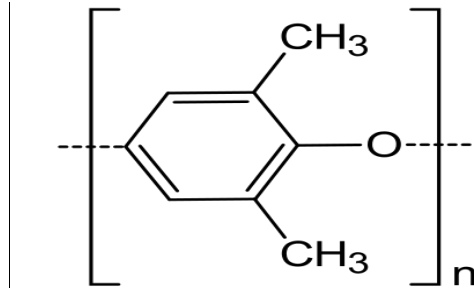


Figure I.11 : Chaine molécule du polyoxyphénylène [12].

Il est difficilement transformable [12].

j) **Polyfluoréthènes (polytétrafluoréthylène)**: Le polytétrafluoréthylène a pour formule générale [12]:

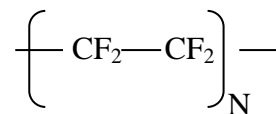


Figure I.12 : Chaine molécule du polytétrafluoréthylène [12].

C'est un produit blanc, de densité élevée, obtenu par polymérisation du tétrafluoréthylène [12].

k) **Polysulfure de phénylène** :Le polysulfure de phénylène a pour formule générale [12]:

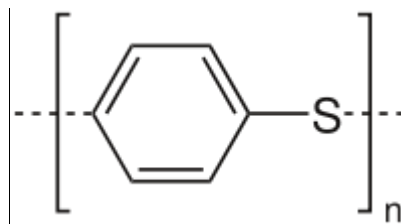


Figure I.13 : Chaine molécule du polysulfure de phénylène [12].

C'est une matière plastique de couleur foncée. Ses propriétés essentielles sont :

- sa stabilité thermique (bonne rétention des propriétés mécaniques jusqu'à 260C⁰).
- sa résistance aux produits chimique (il est insoluble dans les solvants organiques et minéraux jusqu'à 200 C⁰ [12].

- 1) **Polyoléfines** : Les polyoléfines représentent, en volume, environ les deux tiers de la production mondiale de polymères thermoplastiques. Cette famille est composée des différents types de polypropylènes et polyéthylènes [19]. On appelle polyoléfines les matériaux résultant de la polymérisation d'oléfines c'est-à-dire de monomères hydrocarbonés insaturés dont la formule générale est [20]:

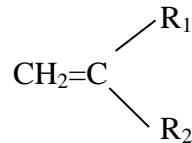


Figure I.14 : Chaîne molécule de la polyoléfine [20].

où : R_1 et R_2 sont des groupements tels que H, CH_3 , $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Les principales polyoléfines industrielles sont présentées dans le Tableau I.1 suivant [20] :

Tableau I.1 : formule chimique et désignations normalisées des polyoléfines [20].

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	polyéthylène (PE)
$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n-$	polypropylène (pp)
$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}})_n-$	polyisobutylène (p-IB)
$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_2}{\text{CH}}})_n-$	polyméthylpentène (p-MP)

I.1. Polypropylène (PP) : Le polypropylène (PP) est, comme le polyéthylène (PE), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) et le polystyrène (PS) un thermoplastique de grande diffusion. Sa production représente plus du cinquième de la production totale des matières plastiques. Le polypropylène est, avec un tonnage représentant 21 % du total des matières plastiques, l'un des quatre grands thermoplastiques avec le polyéthylène, le polystyrène et le poly(chlorure de vinyle) [21].

Son développement exceptionnel au cours des dernières décennies, est dû à une amélioration constante des procédés industriels de fabrication, à ses propriétés intéressantes dont sa température de fusion (130 à 170 °C), à la possibilité de faire varier

largement ses propriétés en le copolymérisant de différentes manières et en lui ajoutant charges et renforts. Le polypropylène est utilisé dans presque tous les secteurs et en particulier dans l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile [21].

Sous le nom de polypropylène se cache en réalité tout un ensemble de matériaux. On peut au moins distinguer les homopolymères, les copolymères et les compounds. Un homopolymère est préparé en liant chimiquement des unités toutes identiques, le propylène en l'occurrence. Un copolymère est un assemblage de plusieurs monomères, en général propylène et éthylène, suivant des proportions et des modes variables. Les compounds sont des mélanges plus ou moins complexes [21].

I).2. Polyéthylène (PE) : Comme d'autres matières plastiques, il est composé de polymères ou de longues chaînes de molécules. Il est généralement produit à partir du pétrole, par la polymérisation de l'éthylène [22].

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré l'importance des matières plastiques dans notre vie quotidienne. En plus, les différents types de plastique et leurs caractéristiques ont été présentés de façon succincte, leur fabrication est basée sur des réactions de polymérisation.

Chapitre II

Polyéthylène :

Généralités et procédés

de fabrication

II.1. Introduction

Le polyéthylène, est un polymère obtenu par la polymérisation de monomères d'éthylène. Dans cette partie, nous allons présenter les différents procédés de fabrication du polyéthylène ainsi que leurs caractéristiques.

II.2. Généralités

Le polyéthylène est la forme la plus couramment utilisée de plastique. Il est utilisé pour fabriquer des sacs en plastique, des bouteilles et des jouets pour enfants. Comme d'autres matières plastiques, il est composé de polymères ou de longues chaînes de molécules. Il est généralement produit à partir du pétrole, par la polymérisation de l'éthylène. Pourtant, le PE peut également être produit à partir de ressources renouvelables, à partir de la fermentation du glucose, transformé en éthanol, en éthylène, puis en polyéthylène [22].

Le polyéthylène (PE) représente un enchaînement de groupes ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2$). On pourrait simplifier en (CH_2) mais l'origine chimique du produit fait intervenir le monomère éthylène qui comporte deux groupes CH_2 ; il doit donc y avoir, théoriquement, un nombre pair d'atomes de carbone C dans la macromolécule; la taille de l'objet est telle que la présence d'un carbone en plus ou en moins ne change rien à ses propriétés [9].

Les qualités du polyéthylène peuvent de toute façon se résumer comme suit : faible coût, usinage facile, ténacité et flexibilité aux basses températures, absence d'odeur et de toxicité, transparence. Le polyéthylène est aussi un excellent isolant électrique. Parfois les atomes de carbone au lieu d'être liés à des atomes d'hydrogène, sont liés à de longues chaînes de polyéthylène: on appelle cela polyéthylène ramifié, ou LDPE (**polyéthylène basse densité : PEBD**). Quand il n'y a pas de ramifications, on appelle cela du polyéthylène linéaire, ou HDPE (**polyéthylène haute densité : PEHD**). Le polyéthylène linéaire est beaucoup plus résistant que le polyéthylène ramifié, mais le LDPE est moins cher plus facile à fabriquer [23].

Il est livré sous des formes commerciales diverses: granulés pour extrusion et injection, demi-produits (feuilles, plaques), dispersions aqueuses, mousses [12].

Le PEBD a été découvert en 1933 dans les laboratoires d'I.C.I. par E. Fawcett et R. Gibson. Le procédé employé utilisait des hautes pressions et le dioxygène comme catalyseur [24].

La découverte du PEHD sous la forme d'un polyéthylène linéaire, appelé PE-L, date des années 50 et est due à quatre équipes appartenant à trois laboratoires différents [24].

En 1945, Bailey et Reid de la Phillips Petroleum Company utilisent un catalyseur à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome. En 1950, Zletz de la Standard Oil of Indiana met

au point un catalyseur à base d'oxyde de molybdène. En 1951, Hogan et Banks de la Phillips Petroleum Company améliorent le procédé existant par l'utilisation d'oxyde de chrome et d'oxyde d'aluminium. Enfin en 1953, Karl Ziegler (prix Nobel en 1963 avec Giulio Natta), à l'Institut Max Planck, met au point un procédé basse pression utilisant un catalyseur appartenant à la famille de catalyseurs dits de Ziegler-Natta [24].

En 1993-1994, sont apparus sur le marché des PEBDL fabriqués également par un procédé à basse pression, à l'aide de nouveaux catalyseurs de types métallocène [24].

II.3. Types de polyéthylène

Pour obtenir le polyéthylène, il existe plusieurs procédés qui varient essentiellement en fonction de la pression. Les types de polyéthylène obtenus ont des caractéristiques différentes: à moyenne, haute et basse densité [23].

Selon leurs procédés de polymérisation, on distingue :

II.3.1. Polyéthylènes basse densité (PEBD)

Le PEBD, ou polyéthylène basse densité, est synthétisé sous forte pression par polymérisation radicalaire. Le PEBD présente un nombre élevé de ramifications relativement importantes (de l'ordre de 60% carbone) directement responsables de sa faible masse volumique (de 0.915 et 0.935 g/cm³) (Figure. II.1) [25].



Figure II.1: Structure de polyéthylène basse densité (PEBD) [25].

Le PEBD a l'aspect d'un solide translucide, opaque sous forte épaisseur et à toucher paraffinée. Plus ou moins souple selon l'épaisseur, il fond à une température comprise entre 104 et 120 °C et brûle vers 300 °C. Non toxique, totalement insoluble dans l'eau, il n'est que très faiblement perméable à la vapeur d'eau. Sa résistance aux agents chimiques (notamment acides ou bases alcalines) est remarquable [26].

Le PEBDL ou polyéthylène basse densité linéaire, est obtenu par copolymérisation par catalyse Ziegler ou métallocène d' α -oléfine sous forte pression. La teneur en branchements

latéraux ainsi que leur longueur sont contrôlées en fixant le type et la concentration de monomères avant réaction (Figure. II.2) [25].

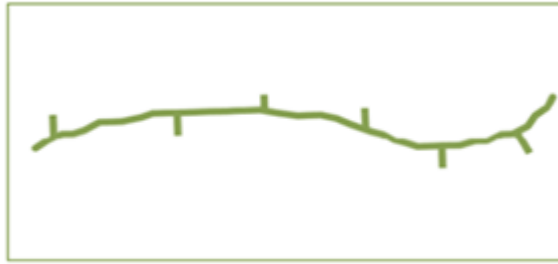


Figure II.2: Structure de polyéthylène basse densité linéaire [25].

Le polyéthylène basse densité PEBD, a été et reste toujours obtenu par un procédé haute pression reposant sur un catalyseur/initiateur à radicaux libres. C'est un polymère à haut degré de ramification des chaînes. Le PEBD thermoplastique commercial semi cristallin (typiquement 50%), est blanchâtre, semi opaque, souple, flexible et dur même à basses températures avec des propriétés électriques remarquables mais une faible résistance aux températures. Il a également une très bonne résistance chimique mais a tendance à se rompre sous charge ; il a une faible résistance aux UV (à moins d'être modifié) et de faibles propriétés de protection hormis avec l'eau. Ses utilisations incluent les conteneurs, les revêtements chimiquement résistants, les films d'emballage (transparents quand ils sont fins), les utilisations électriques et électroniques pour l'isolation des câbles, ou âme de câbles UHF [23].

II.3.2. Polyéthylènes haute densité (PEHD)

Le PEHD ou polyéthylène haute densité, est synthétisé sous faible pression par le procédé Ziegler (catalyse organométallique supportée base titane). Il se présente sous la forme d'une chaîne macromoléculaire linéaire régulière (Figure II.3). Quelques irrégularités restent présentes (1% carbone) et se manifestent sous la forme de courtes ramifications. Sa masse volumique est la plus importante de tous les polyéthylènes et varie entre 0.955 et 0.970 g/cm³ [25].

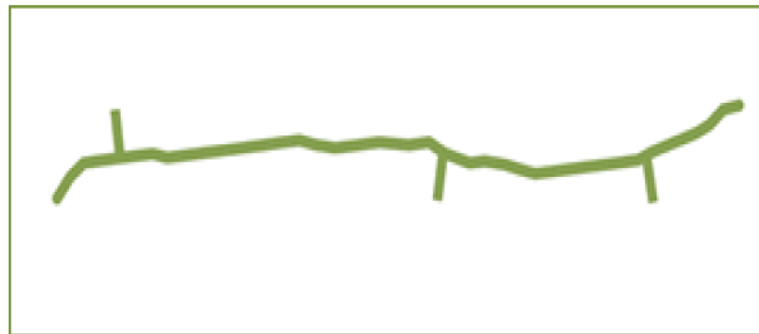


Figure II.3: Structure de polyéthylène haute densité [25].

Le PEHD est plus rigide et plus opaque que le PEBD; il se ramollit entre 130 et 140 °C, possède une bonne résistance à basse température et une bonne résistance au choc thermique. Il est environ 4 fois moins perméable aux gaz que le PEBD et sa perméabilité à la vapeur d'eau est à peu près nulle. Il possède une très grande inertie chimique [26].

II.3.3. Comparaison entre le PEHD et PEBD

En se basant sur les propriétés physiques, chimiques, mécaniques et thermiques, une comparaison entre le PEHD et PEBD est présentée sur les Tableaux II.1, II.2 et II.3. comme suit:

Tableau II.1. Propriétés physiques et chimiques de PEHD et PEBD [27].

Propriétés	PEHD	PEBD
Masse volumique (g/cm ³)	0.945-0.960	0.915-0.935
Taux de cristallinité	65-80 %	65-70 %
Masse molaire moyenne	jusqu'à 8 millions de g/mol	10 000 g/mol
Indice de polymolécularité	faible	faible

Tableau II.2: Propriétés mécaniques de PEHD et PEBD [27].

Propriétés	PEHD	PEBD
Structure	branchée	linéaire
Caractéristiques principales	souplesse	rigidité
	transparence	résistance mécanique
	soudabilité	résistance chimique
Contrainte au seuil (rupture) (MPa)	10-13	24-30
Module de traction (MPa)	200-300	800-1200
Module de flexion (MPa)	60-400	1150-1500

Tableau II.3: Propriétés thermiques de PEHD et PEBD [27].

Propriétés	PEHD	PEBD
Température de fusion (°C)	110-120	128-135
Transition vitreuse (°C)	environ -110	environ -110
Plage de t° de résistance (°C)	de -70 à +60	de -70 à +90
Retrait au moulage (%)	1.5/3.5	1.3/3

II.4. Ethylène

L'éthylène ou éthène est produit naturellement, par biosynthèse à partir de la méthionine, par divers fruits, légumes et fleurs.

De l'éthylène est également produit lors de diverses combustions et est présent dans les gaz d'échappement de moteurs diesels et à essence, dans la fumée de cigarettes, la fumée d'encens...

L'éthylène (éthène) C_2H_4 est un gaz incolore. Etant peu soluble dans l'eau (dans un litre d'eau à 0 °C on peut dissoudre 0.25 l d'éthylène), il manifeste une meilleure solubilité dans l'alcool (3.6 l d'éthylène dans 1 l d'alcool). L'éthylène brûle avec une flamme plus claire que dans le cas du méthane, contenant plus de carbone que ce dernier. Mélangé à l'air, l'éthylène est explosif. Il se forme lors de la distillation sèche des corps organiques, est toujours présent dans le gaz d'éclairage. En industrie, on l'obtient à partir des gaz de craquage et du gaz de pétrole. Ce dernier renferme d'importantes quantités d'éthane dont on tire l'éthylène par déshydrogénation [28].

II.4.1. Applications industrielle de l'éthylène

L'éthylène occupe une place de choix parmi les semi-produits utilisés par l'industrie de la synthèse organique. Par chloration, hydrochloration, hydratation, oxydation, on en tire directement des produits finis, ainsi que des produits de départ pour d'autres synthèses. La figure II.4, illustre l'utilisation industrielle de l'éthylène [28].

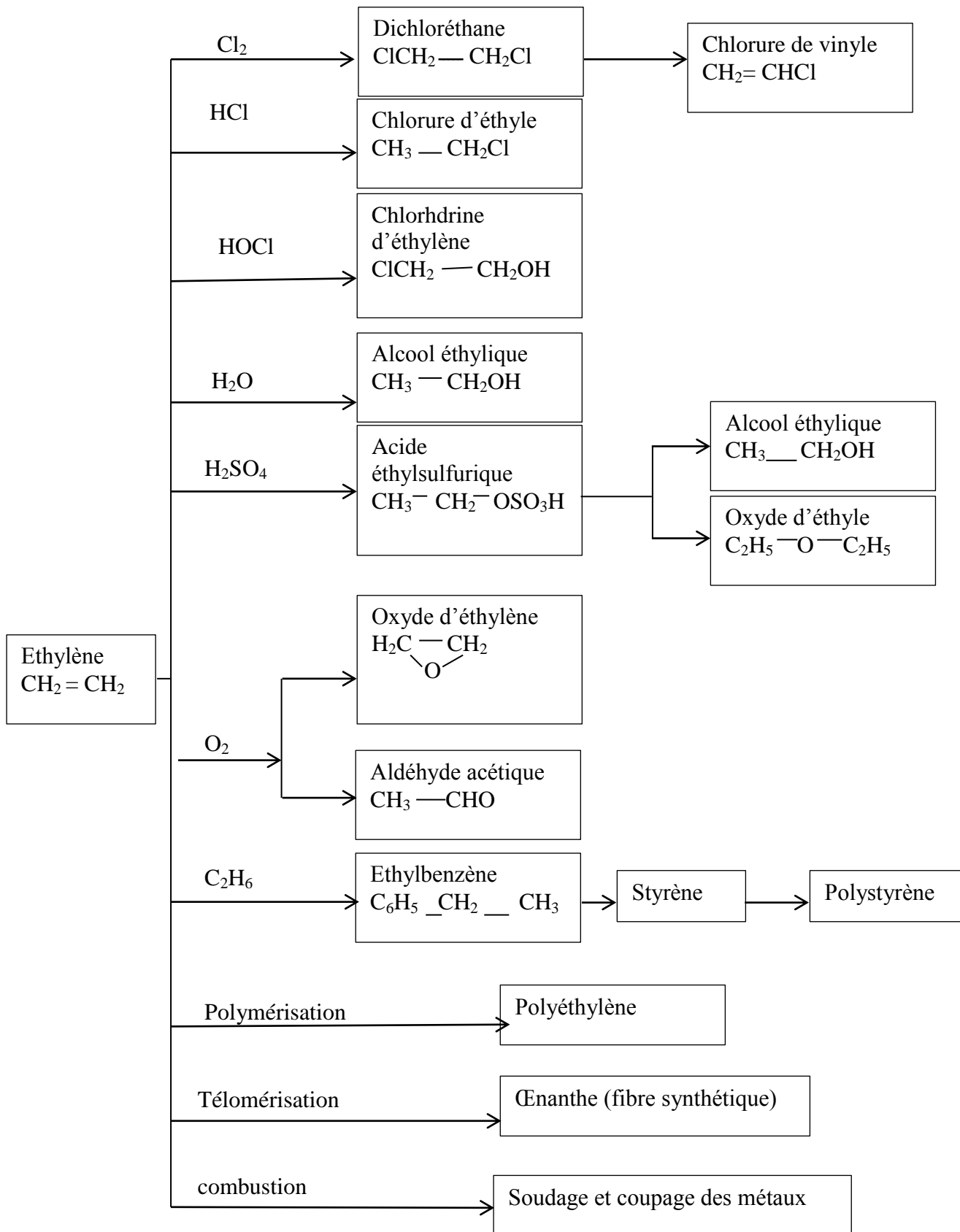


Figure II.4 : Utilisation industrielle de l'éthylène [28].

II.5. Polymérisation

C'est un assemblage de plusieurs molécules identiques afin d'en former une plus grosse [29].

La polymérisation est une réaction chimique qui crée des liaisons stables entre les molécules élémentaires d'un même composé de faible poids moléculaire (appelé monomère). La réaction peut se répéter à l'identique dans de très grandes proportions. Le composé obtenu contient donc un très grand nombre d'atomes : le poids moléculaire est très haut et il s'agit alors d'une macromolécule.

Mais c'est une macromolécule d'un type particulier, puisqu'elle ne comporte qu'un seul type de composants élémentaires : c'est un polymère [1].

Les liaisons créées lors de la polymérisation sont souvent très stables, ce qui explique la faible biodégradabilité de certains de ses composés (malgré leur nature de type « organique »).

La polymérisation peut être naturelle (ex. la cellulose) ou artificielle (ex. le nylon) [1].

- **Réaction de polymérisation** (voire figure II.5): Ces réactions consistent en l'addition d'un grand nombre de molécules de monomères les unes sur les autres. Ce processus peut être exprimé par [28]:



Où M est la molécule de monomère, M_n est la molécule de polymère (macromolécule) et n est le nombre de motifs monomères de la macromolécule (degré de polymérisation).

Les réactions de polymérisation s'effectuent par addition sur liaisons multiples ou bien par ouverture de cycles. Il suffit alors que le monomère possède au moins un groupement réactif.

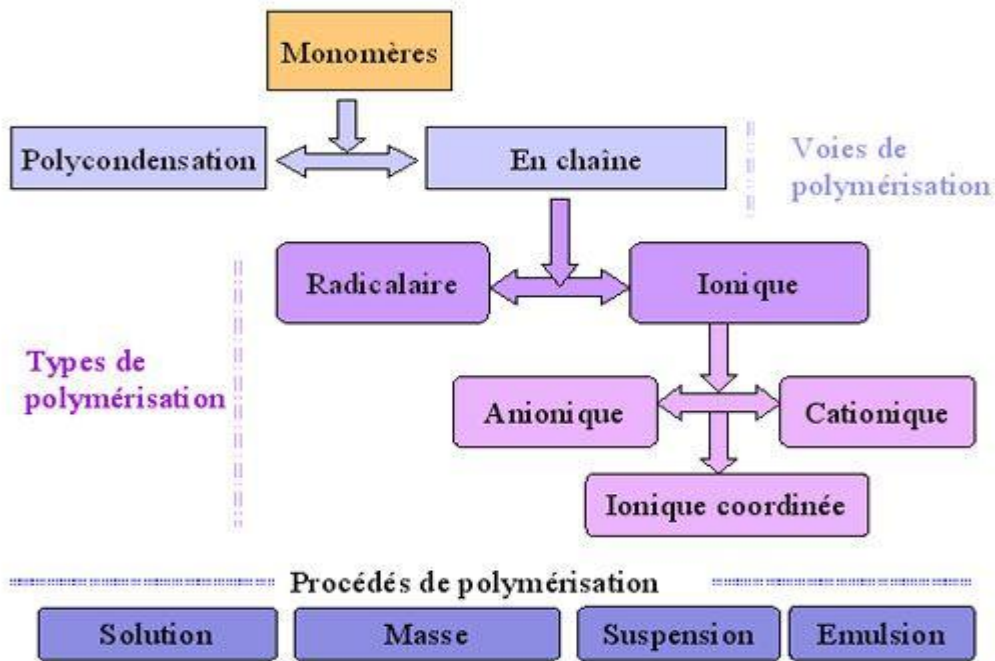


Figure II.5 : L'arbre de polymérisation [30].

II.5.1. Réactions de polycondensation : Une réaction de polycondensation est normalement le fait de monomères à deux fonctions, dont les molécules s'additionnent les unes sur les autres en éliminant une molécule simple (H_2O) le plus souvent).

La polycondensation se déroule par étapes successive : les molécules s'additionnent l'une après l'autre. Tous les intermédiaires sont des substances stables que l'on doit activer à chaque fois pour que l'addition suivante puisse avoir lieu. Cette activation est faite par chauffage. Au fur et à mesure que la polycondensation se poursuit, la masse moléculaire du polymère augmente graduellement [28].

II.5.2. Réaction en chaîne : La réaction en chaîne est déclenchée par un initiateur. C'est souvent un composé facilement dissociable en radicaux libres. Un tel radical fait passer la molécule de monomère à la forme radicalaire en amorçant ainsi une réaction de polymérisation en chaîne (polymérisation radicalaire) [28].

La polymérisation en chaîne est rapide même à basse température. Parfois sa vitesse est telle que la réaction a la forme d'une explosion. Les intermédiaires de polymérisation sont des particules instables. Une fois amorcée, la réaction en chaîne se poursuit jusqu'à l'épuisement complet du monomère ou une rupture de la chaîne [28].

Les réactions en chaîne se déroulent suivant 3 grandes étapes :

- **L'amorçage** : Un amorceur de polymérisation est une substance qui possède au moins une liaison chimique labile, c'est-à-dire qui se rompt facilement, capable de générer soit des radicaux libres par rupture homolytique, soit des espèces ioniques très réactives [31].
- **La propagation** : pendant laquelle les macromolécules croissent [30].
- **La terminaison qui** : correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes [30].

Les terminaisons déterminent la taille des chaînes. En polymérisation radicalaire, cette terminaison se fait par la réaction de deux radicaux macromoléculaires. Cette réaction peut être soit une addition conduisant à une très longue chaîne macromoléculaire soit une dismutation conduisant à deux chaînes macromoléculaires l'une contenant une fin de chaîne saturée et l'autre contenant une fin de chaîne insaturée [30].

La polymérisation en chaîne regroupe la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Cette dernière peut être anionique, cationique ou ionique coordonnée. La polymérisation ionique coordonnée se fait en présence de catalyseurs régiosélectifs de type Ziegler et Natta (prix Nobel partagé de chimie 1963) à base d'halogénures de métaux de transition. Elle permet le contrôle de la structure moléculaire des polymères et permet l'obtention de polymères de très hautes masses molaires [30].

Tableau II.4 : les types de polymérisation en chaîne [30].

Type de polymérisation	Centre actif	Amorceur	Voies d'amorçage
Radicalaire	Radical	Peroxyde (péroxyde de benzoyle) Dérivés azoïques (AIBN) Benzoïne Systèmes redox	Chimique Photochimique Thermique Radiochimique
Anionique	Anion	Dérivées d'organométalliques Bases	Chimique
Cationique	Cation	Acides (Lewis et Bronsted)	Chimique

II. 6. Procédés de fabrication des polyéthylènes

Deux technologies de polymérisation de l'éthylène sont utilisées [32]. Ce sont :

- la polymérisation par voie radicalaire liée aux procédés dits haute pression, développés à partir de la technologie mise au point par Imperial Chemical Industries (I.C.I.). ce procédé donne naissance à du polyéthylène basse densité (PEbd)
- la polymérisation par voie ionique, opérant à basse pression qui conduit à un polyéthylène de haute densité (PEhd) ou à un polyéthylène de basse densité linéaire (PEbdl).

II.6.1. Procédés de polymérisation sous haute pression : Deux types de procédés ont été développés ; ils diffèrent principalement par le réacteur : l'un utilise un réacteur autoclave agité (le plus ancien), l'autre un réacteur tubulaire [32, 33].

Du fait que l'éthylène arrive dans le réacteur en présence de faibles quantités de promoteur, la polymérisation de l'éthylène sous haute pression est à classer parmi les polymérisations en masse [32].

Le PE-BD est polymérisé en continu sous haute pression, à des températures allant de 150 à 300 °C, en présence d'un générateur de radicaux libres (initiateur). La polymérisation se fait par réaction radicalaire en chaîne. Le temps de séjour dans le réacteur est très court (environ 30 s). La proportion d'éthylène polymérisée est de 25 à 33 % lors d'un seul passage dans le réacteur. Le recyclage de l'éthylène vers l'alimentation du réacteur est donc aussi une partie très importante de ces procédés [33].

II.6.1.1. Conditions opératoires

- a) **Températures :** Elles varient de 100 à 300 °C, mais le domaine compris entre 200 et 250 °C semble être le plus usité. La température affecte la réaction de polymérisation de différentes façons [32]:
- Tant que le polymère reste dissous dans le monomère, l'abaissement de la température diminue la vitesse de polymérisation, accroît la masse moléculaire, décroît le nombre de ramifications.
 - Le degré de solubilité polymère-monomère décroît lorsque la température diminue ; la polymérisation se poursuit alors dans les deux phases (l'éthylène s'immisce entre les macromolécules) mais le polymère qui est issu de l'éthylène inclue dans la phase polymérique est très ramifié.
- b) **Pressions :** Elles sont comprises entre 1 et $3,5 \cdot 10^8$ Pa abs., plus précisément entre 1,40 et $2,45 \cdot 10^8$ Pa abs. La polymérisation ne s'effectue pas en dessous de $6,3 \cdot 10^7$ Pa abs. La vitesse de polymérisation est une fonction linéaire de la pression. Lorsque la pression augmente, la vitesse de l'étape propagation croît plus

rapidement que la vitesse des réactions de terminaison. C'est pour cette raison qu'en opérant à haute pression, le polymère obtenu possède une densité plus élevée, moins de ramification, des masses moléculaires plus élevées [32].

- c) **Pureté du monomère :** L'éthylène doit être très pur : 99.9%, pour la polymérisation ; les impuretés agissent comme agent de transfert. L'acétylène, qui est l'une des impuretés, peut être éliminé par hydrogénation sélective. Les spécifications requises sont présentes dans le Tableau II.5 suivantes [32]:

Tableau II .5 : Spécifications requises de l'éthylène

Ethylène	% mole	99,9
Ethane	% mole	0,1
Méthane	% mole	0
Propylène	ppm en volume	40
CO ₂	ppm en volume	10
Acétylène	ppm en poids	3
Soufre	ppm en poids	4
Eau	ppm poids	1
CO	ppm en volume	1
Oxygène	ppm en poids	1
Hydrogène	ppm en poids	1

II.6.1.2. Section de compression

Elle est constituée de l'ensemble de compresseurs primaires et des hypercompresseurs. Elle est commune à tous les procédés haute pression et comprend également les réfrigérants.

L'éthylène arrive à l'unité de polymérisation sous une pression de quelques atmosphères ; il est d'abord comprimé jusqu'à $2,5-3 \cdot 10^7$ Pa abs par un compresseur primaire à plusieurs étages. Ce compresseur peut recevoir l'éthylène de recyclage. L'hypercompresseur est un compresseur à deux étages et plusieurs cylindres ; il sert à porter la pression de l'éthylène de $3 \cdot 10^7$ Pa abs environ à la pression du réacteur qui peut atteindre $3 \cdot 10^8$ Pa abs [32].

II.6.1.3. Réacteurs autoclaves

Ce sont des réacteurs munis d'agitateurs à lame : le rapport longueur sur diamètre peut varier de 2 à 20 les réacteurs sont adiabatiques en principe, le refroidissement se faisant

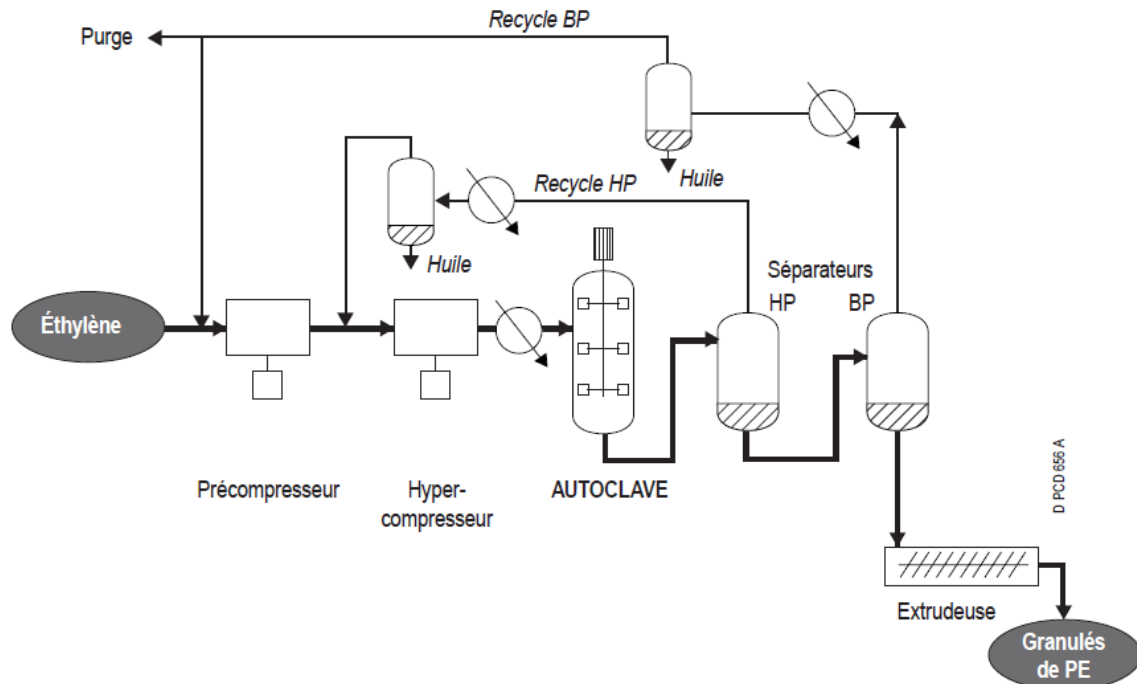
par introduction du monomère froid. La pression est comprise entre 1,20 et $2,50 \cdot 10^8$ Pa abs. Le temps moyen de résidence est compris entre 25 et 40 secondes les températures de réaction sont choisies entre 165 et 280 °C. le promoteur peut être soit un peroxyde, un hydroperoxyde ou un perester organique (en solution diluée dans un solvant paraffinique à raison de quelques litres par tonne de polyéthylène). Des agents utilisés pour la production de différents grades [32, 33, 34].

Dans ce type de réacteur, l'agitation remet en permanence la masse polymérisée en contact avec le monomère et promoteur. Les réacteurs peuvent atteindre 0,6 m³ pour une production de 60 000 t/a. par exemple, pour 20 000 t/a les caractéristiques d'un autoclave sont les suivantes [32]:

Volume	0,2 m ³
Diamètre intérieur	250 mm
Diamètre extérieur	800 mm
Hauteur	4 m

Les rapports des diamètres extérieur et intérieur varient généralement de 3 :1 à 4 :1. Le taux de conversion est limité par la différence des niveaux enthalpiques entre le monomère entrant et le mélange monomère-polymère sortant du réacteur. Même en injectant l'éthylène à des températures assez basses, le taux de conversion est limité 15 – 20 %, car la température de sortie est limitée à des valeurs où les risques de décomposition de l'éthylène sont nuls. La vanne de détente règle la sortie du réacteur, la pression y baisse fortement et l'on sépare l'éthylène en excès du polyéthylène fondu. L'éthylène est recyclé tandis que le polyéthylène est extrudé à travers une tête de granulation où il est coupé sous forme de granulés et refroidi [32, 33, 34].

Un agent de transfert est injecté pour réguler la taille des chaînes sur certains grades [135]. Ce procédé peut être aussi adapté afin de produire des copolymères. Dans ce cas, il comprend des équipements supplémentaires [34].



Figur II.6 : Schéma du procédé AUTOCLAVE [34].

On peut considérer qu'il s'agit d'une polymérisation en masse.

L'éthylène est comprimé par deux machines différentes en plusieurs étapes et refroidi après chacune d'elles avant d'être introduit dans la zone réactionnelle.

Le polymère produit est à l'état fondu. A la sortie de la zone réactionnelle, il est séparé de l'éthylène n'ayant pas réagi au cours de deux détente successives au sein des séparateurs HP et BP.

L'éthylène du recycle HP, représentant l'essentiel de l'éthylène n'ayant pas réagi, regagne l'aspiration de l'hypercompresseur après avoir été refroidi et débarrassé des bas polymères se présentant sous forme d'huile ou de graisses de PE.

Pour sa part, l'éthylène issu du séparateur BP, après refroidissement et élimination des huiles de PE, est recirculé à l'aspiration du précompresseur où il est mélangé avec de la charge.

Le polymère fondu sortant du séparateur BP alimente directement une extrudeuse produisant les granules de PE commercialisable [34].

II.6.1.4. Réacteurs tubulaires

Ils sont caractérisés par un rapport longueur sur diamètre qui peut varier de 250 à 12 000. Les dimensions suivantes sont rencontrées [32]:

Volume	7,7 m ³
Diamètre intérieur	70 mm
Diamètre extérieur	170 mm
Hauteur	500 m

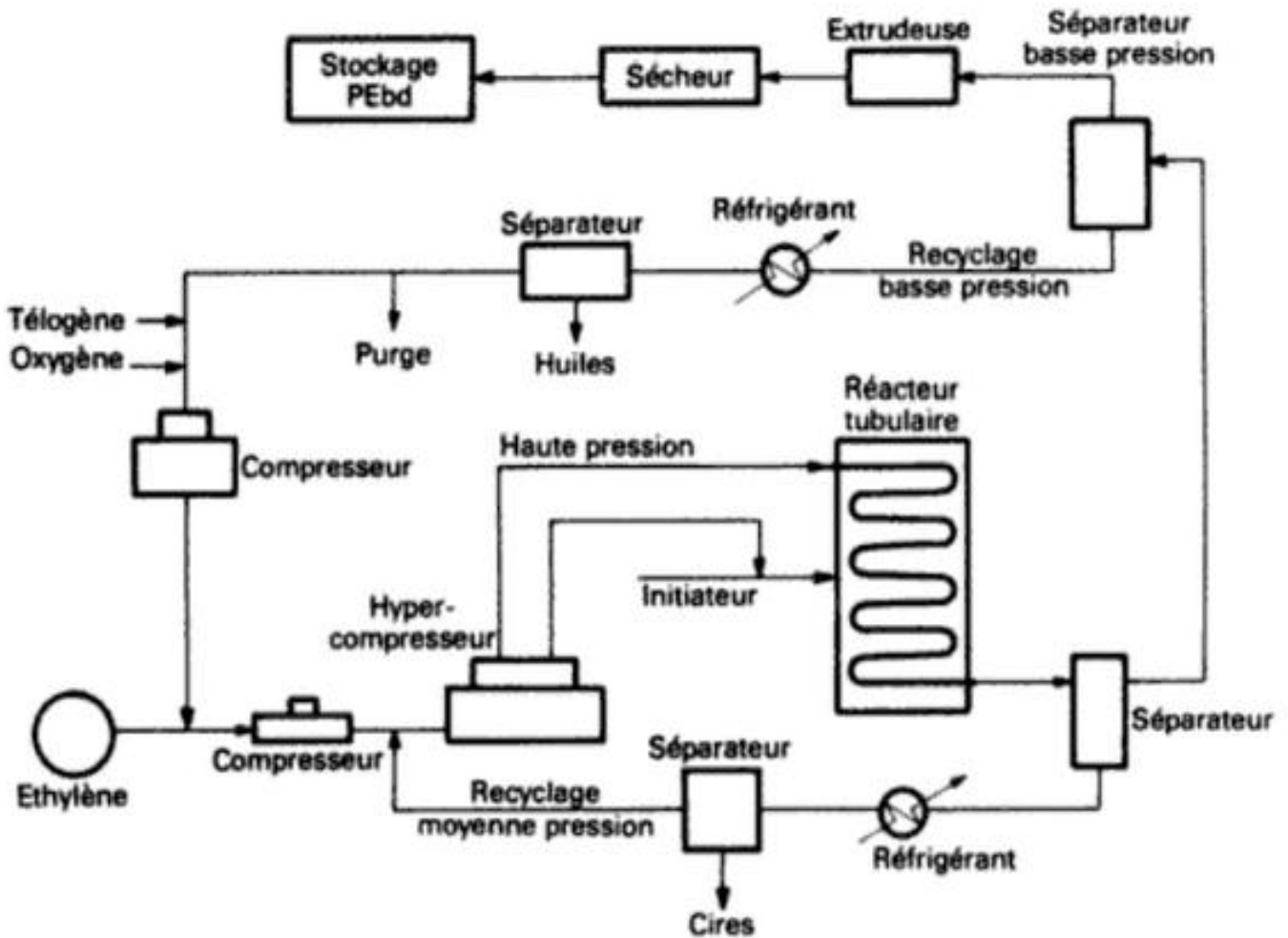


Figure II.7 : Schéma du procédé TUBULAIRE (procédé Atochem) [32].

Dans le procédé Atochem (figure II.7), par exemple, le nombre d'injections peut varier, soit une injection en tête du réacteur, soit trois injections dont deux latérales.

Dans le cas d'une mono-injection, on distingue trois zones principales dans le réacteur [32]:

II.6.1.5. Zone de préchauffage

L'éthylène est mélangé au promoteur avant d'être introduit dans cette zone où il est préchauffé jusqu'à la température de démarrage de la réaction qui dépend de la nature du promoteur et de la pression : pour 2.10^8 Pa abs, elle est de 165 °C si on utilise

l'oxygène gazeux. Le préchauffage s'effectue par circulation à contrecourant dans la double enveloppe du réacteur d'eau sous pression [32].

II.6.1.6. Zone de réaction

Une circulation d'eau sous pression sert d'une part à évacuer les calories dégagées lors de la polymérisation, d'autre part à contrôler l'évolution de la réaction [32].

II.6.1.7. Zone de transport-refroidissement

Le mélange monomère-polymère formé est transporté vers la sortie du réacteur. Le polymère subit une première détente dans un séparateur où il est maintenu à 250 °C. Une partie de la phase gazeuse monomérique, après avoir traversé un nouveau séparateur dans la section moyenne pression, est recyclée. Une deuxième séparation monomère-polymère a lieu dans un séparateur à basse pression, ce qui permet de recycler l'éthylène n'ayant pas réagi et de récupérer le polyéthylène qui alimente directement l'extrudeuse [32].

Le niveau de pression dans les diverses sections de l'unité de fabrication est le suivant [32]:

- Haute pression de la sortie de la sortie de l'hypercompresseur jusqu'à la vanne de détente, de $1,7 \cdot 10^8$ Pa abs à la pression maximale de 2,5 à $3 \cdot 10^8$ Pa suivant les cas
- Moyenne pression depuis le séparateur primaire jusqu'à la sortie du compresseur primaire de 2,5 à $3,5 \cdot 10^7$ Pa abs suivant les conditions de marche
- Basse pression : séparateur basse pression ($= 10^5$ Pa abs.) ; recyclage basse pression ($7 \cdot 10^7$ Pa abs) avec la purge et l'introduction de télogène.

Deux points importants concernent l'utilisation des réacteurs tubulaires [32]: d'une part le choix du promoteur, d'autre part le nombre de points d'injection dans le réacteur.

Pour les promoteurs la préférence semble être donnée à l'oxygène gazeux.

En jouant sur le nombre d'injections, il est possible d'augmenter le taux de conversion par passe jusqu'à 20-30 %, voire plus élevé, pour des temps de séjour compris entre 35 – 50 s. C'est essentiellement la capacité à refroidir le milieu réactionnel qui permet l'obtention de tels taux, mais de ce fait on accroît la polymolécularité et les ramifications longues [32,34].

II.6.2. Procédés de polymérisation sous basse pression : polyéthylène haute densité

Ces procédés sont utilisés pour produire des polyéthylènes de haute densité : 0,94 à 0,97g/cm³. Ces polymères sont constitués de molécules linéaires, c'est-à-dire par un enchaînement de groupes CH₂ sans ramifications courtes. Leur cristallinité peut atteindre 90%. La densité peut être abaissée par copolymérisation avec de faibles quantités d'oléfines telles que propylène, butène, ou hexène, jusqu'à des valeurs de 0,94 g/cm³ [32].

En fonction de la phase dans laquelle s'effectue la polymérisation, les procédés se classent en trois catégories [32]:

- Solution
- Suspension (slurry)
- Vapeur.

A l'intérieur de ces trois principaux types, des subdivisions sont faites qui tiennent compte de l'état physique du catalyseur. Quelques exemples de procédés sont donnés dans le Tableau II.6 [32].

Tableau II.6 : Exemple de procédés de synthèse de PEHD [32].

Le polymère formé est en solution Catalyseurs solubles ou finement divisés Catalyseurs supportés	Stamicarbon (DSM), DU Pont, Phillips, Amoco, Dow Chemical
Le polymère forme une bouillie avec le solvant Catalyseurs supportés	Asahi Chemical, Dow, Hoechst, Mitsubishi, Mitsui, Montedison, Solvay, Phillips P.F, Nissan
Le polymère forme des particules solides suspendues dans le monomère vapeur Catalyseurs supportés	Union Carbide, Naphtachimie, B.A.S.F.

II.6.2.1. Les catalyseurs

Dès le début de la synthèse à l'échelle industrielle du PEHD, deux types différents de catalyseurs ont été utilisés [32]:

- Catalyseurs préparés à partir d'oxydes de métaux de transition
- Catalyseurs relatifs au système catalytique ziegler.

La plupart des systèmes catalytiques utilisés sont hétérogènes. Ils présentent un certain nombre de caractères communs [32].

Leur surface solide est poreuse, pour permettre l'absorption du monomère.

Ils sont basés sur des métaux de transition possédant plusieurs niveaux de valence et pouvant facilement passer de l'un à l'autre.

Ils présentent une grande facilité pour former des complexes organométalliques par réaction avec d'autres composés organométalliques ou le monomère [32].

Ils sont sensibles aux impuretés du monomère et des réactifs ; en particulier sont considérées comme des poisons les traces d'oxygène, d'eau, de composés acétyléniques ou polaires, de gaz carbonique [32].

En ce qui concerne le système Ziegler, le complexe catalytique résulte de la réaction d'un complexe dérivé d'un métal de transition avec un composé organométallique, qui est généralement un composé alkylaluminium. Le mécanisme de la polymérisation est fort complexe et la nature des formes intermédiaires actives n'est pas clairement établie [32].

Les composés qui sont présentés dans le Tableau II.7 sont utilisés :

Tableau II.7 : les composés de complexe catalytique du système Ziegler [32].

Composés dérivés des métaux de transition	composés organométalliques
TiCl ₃ TiCl ₄ Ti (OR) ₄ Halogénures de vanadium	Al (C ₂ H ₅) ₃ Al (C ₄ H ₉) ₃ Halogénures d'alkylaluminium

La combinaison de ces composés se fait par réarrangement des groupes substitués sur les atomes de titane et d'aluminium ; par exemple :



La nature des groupes substitués des atomes de titane et d'aluminium affecte la linéarité et donc la densité du polymère : le système Ti (OR)₄ + Al (C₂H₅)₃ conduit à un polyéthylène de densité supérieure à celle obtenue pour un polymère issu d'une polymérisation catalysée par le système Ti Cl₄ + Al (C₂H₅)₃ [32].

II.6.2.2. Les procédés

II.6.2.2.1 Procédés en solution

Ces procédés comprennent les étapes suivantes [32] :

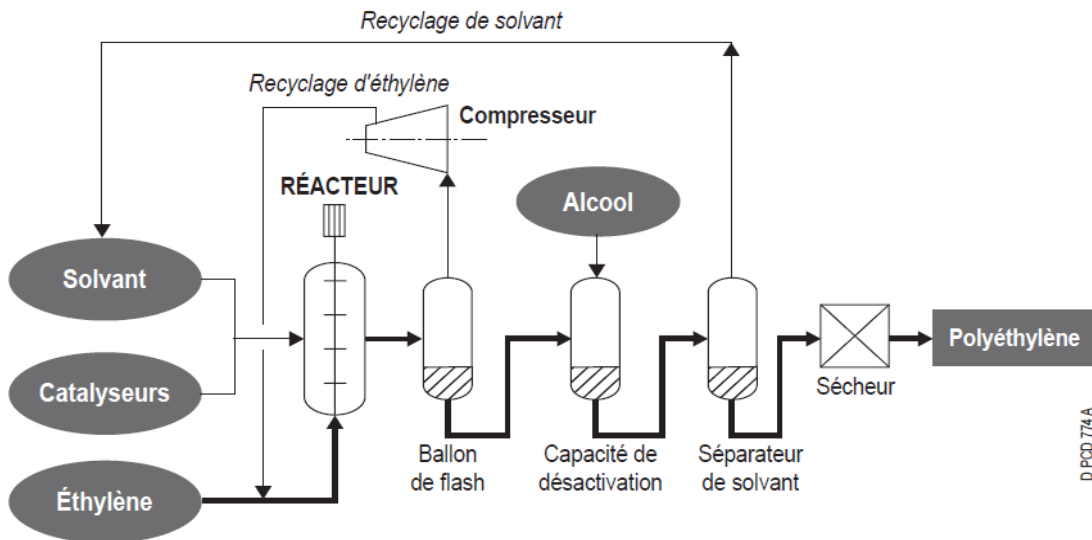
- Purification de l'éthylène et du comonomère
- Purification du solvant (distillation, séchage)
- Préparation du catalyseur
- Polymérisation en continu : haute température (150 °C) et pression ($>4.10^6$ Pa abs.).
Le polymère formé est en solution
- Séparation et séchage : le solvant est séparé du polymère par flash, puis récupéré à l'état fondu
- Granulation et stockage.

Plusieurs types de procédés existent dépendant de la nature du catalyseur : ce sont les procédés compact (Stamicarbon – D.S.M.), Du Pont, Phillips H.S.S. et Amoco [32].

II.6.2.2.1.a. Catalyseurs solubles : procédé compact (Stamicarbon – D.S.M.)

Depuis les années 60, la catalyse Ziegler-Natta est appliquée Compact de DSM. L'éthylène est successivement dissous dans du naphta, introduit dans un réacteur agité puis maintenu à 130 °C. Le réacteur est en acier ordinaire [32, 34].

Le catalyseur est un ziegler : $Et_2 AlCl + TiCl_4 + MgOH$ préparé in situ, c'est-à-dire dans le liquide réactionnel lui-même. La polymérisation est conduite de manière homogène et adiabatique pendant 10 minutes. L'éthylène qui n'a pas réagi est séparé par flash, puis recyclé. Le naphta est également séparé par flash du polymère, puis recyclé. Le polymère est obtenu à l'état fondu. Il est repris par des pompes à vis avant d'être extrudé sous forme de granulés [32, 34].



Figur II.8 : schémas du procédé Stamicarbon – D.S.M [34].

II.6.2.2.1.b. Procédé Phillips H.S.S.

C'est l'un des premiers procédés industriel de synthèse de PEhd.

Les catalyseurs sont à base d'oxyde de chrome imprégné sur un support silice-alumine. Ils contiennent en général de 1 à 3 % en poids d'oxyde de chrome. Activés à des températures de l'ordre de 500 °C, ils peuvent être stockés avant l'utilisation. Le chrome est alors à l'état hexavalent [32].

Ces catalyseurs ont évolué et actuellement le rendement est de 50 kg de polymère par gramme de catalyseur. Il n'est plus nécessaire d'éliminer les résidus catalytiques (Tableau II.8) [32].

Tableau II.8 : Evolution des catalyseurs dans les procédés Phillips [32].

Catalyseurs	Condition de polymérisation
1. CrO _x sur SiO ₂	Solution 120 – 150 °C – MI = 0,2 – 5
2. CrO _x +(NH ₄) SiF ₆ sur SiO ₂	Solution 180 °C – MI = 5
3. CrO _x + NH ₄ SiF ₆ sur silice modifiée	Solution 180 °C – MI = 5

L'éthylène (99 % de pureté) est introduit dans le réacteur avec le cyclohexane à une concentration comprise entre 2 et 5 % poids. Les réacteurs sont des autoclaves en acier ordinaire dont le volume peut atteindre 15 m³. La pression est comprise entre 2 et 4.10⁶ Pa abs. Le catalyseur est introduit sous forme de bouillie. Le temps de réaction varie de 2 à 4 heures selon le grade recherché. Le polymère se forme à la surface du catalyseur et se dissout immédiatement dans le solvant. L'effluent sortant du réacteur subit un flash qui permet la séparation d'une partie de solvant et de l'éthylène qui est recyclé. La solution restante est précipitée par l'eau sous forme de boue. Le polymère est débarrassé de l'eau dans un sécheur rotatif [32].

II.6.2.2.1.c. Procédé Amoco (Indiana)

L'éthylène très pur (99,9 %) est dissous dans le benzène à une concentration de 5 à 10 % poids. La polymérisation s'effectue dans un réacteur en acier inoxydable à des températures supérieures à 200 °C (200 – 275 °C) et à des pressions comprise entre 5 et 10.10⁶ Pa abs. Le catalyseur est préparé par chauffage d'un composé à base de molybdène imprégné sur l'alumine δ : l'hydrure de calcium peut être ajouté comme promoteur. La solution et le catalyseur sont séparés du polymère par centrifugation ou filtration ; on récupère ainsi le catalyseur qui, après réactivation, est recyclé. La précipitation du polymère s'effectue par refroidissement de la solution. Les polymères formés de bas poids moléculaires (cires) sont éliminés du PEhd [32].

II.6.2.2.2. Procédés en suspension

Dans ce type de procédé, on utilise non plus un solvant mais un diluant du polyéthylène de telle sorte que le polymère se sépare du diluant sous forme de fines particules. Les étapes sont les mêmes que celles des procédés en solution mis à part les différences suivantes [32]:

- a. La polymérisation s'effectue à des températures comprises entre 70 et 100 °C et des pressions de l'ordre de $1,5$ à $3,5 \cdot 10^6$ P abs.
- b. Le polyéthylène est récupéré par centrifugation (en général), puis séché par un sécheur à lit fluidisé
- c. La poudre sèche est extrudés.

Plusieurs types de procédés ont été développés qui diffèrent par la nature du catalyseur [32]:

- d. Les procédés basés sur les catalyseurs Ziegler supportés
- e. Les procédés basés sur les catalyseurs Phillips supportés.

II.6.2.2.A. Procédé Solvay

Le catalyseur est formé par réaction de composés de métaux de transition tels que les chlorures de titane avec un support à base de magnésium. L'activation de ce complexe s'effectue par réaction avec des composés organo-aluminiques [32, 34].

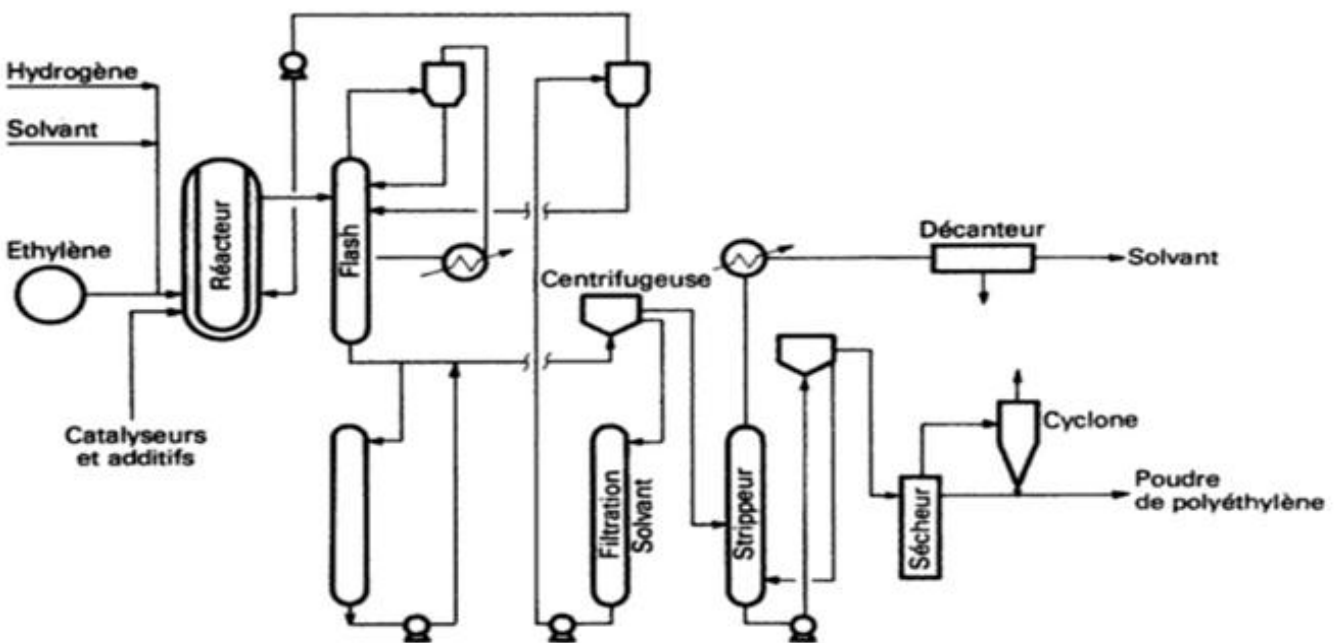


Figure II.9 : Shéma du procédé solvay [32].

a. Polymérisation

Elle est réalisée dans un réacteur à boucle (Figure II.10) dans lequel sont successivement introduits le monomère très pur (et les comonomères), les additifs éventuels, le catalyseur et le diluant (toujours un hydrocarbure). La réaction se déroule sous une pression pouvant aller de $2,5$ à $3,5 \cdot 10^6$ Pa abs, à une température compris entre 50 et 90 °C [32].

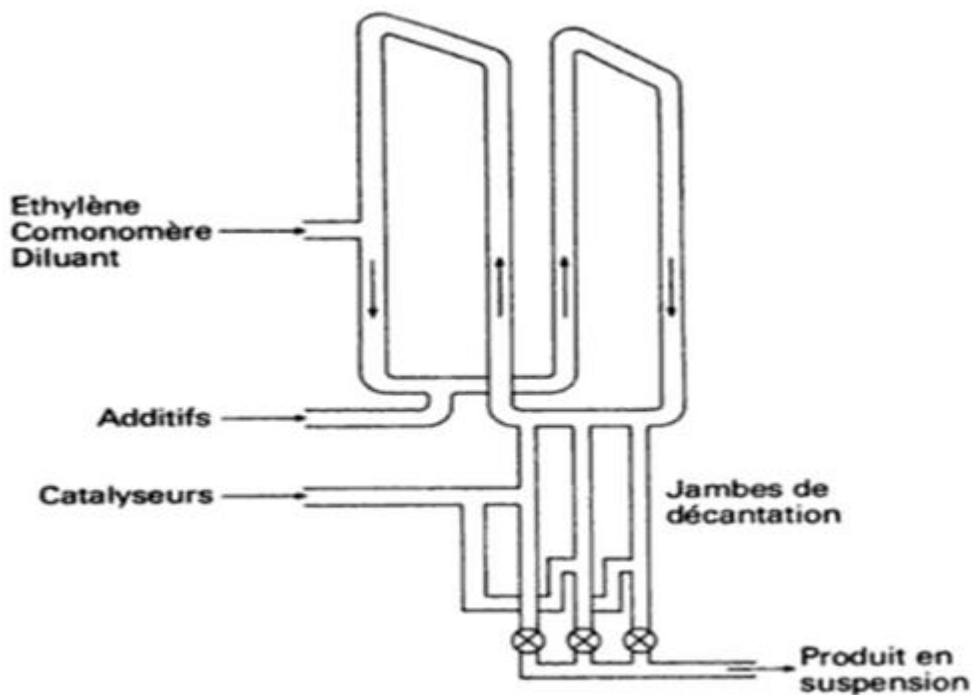


Figure II.10 : Réacteur à boucle [32].

b. Séparation

L'éthylène qui n'a pas réagi, environ 5 %, est séparé puis recomprimé et recyclé. Le diluant est en majeure partie séparé du polymère par centrifugation ; le reste du diluant absorbé par le polymère est éliminé par entraînement à la vapeur. Le polymère imbibé d'eau est séché [32].

II.6.2.2.1.B. Procédés Phillips « particle form » (P.F.)

La réaction a lieu dans un réacteur tubulaire en boucle. Elle est basée sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexavalent (CrO_3) sur un support de silice et/ou d'alumine. Le diluant dans le cas présent est généralement de l'isobutane. Le maintien en phase liquide est obtenu grâce à la mise en œuvre d'une pression de l'ordre de 30 bars pour une température comprise entre 70 et 110 °C [34].

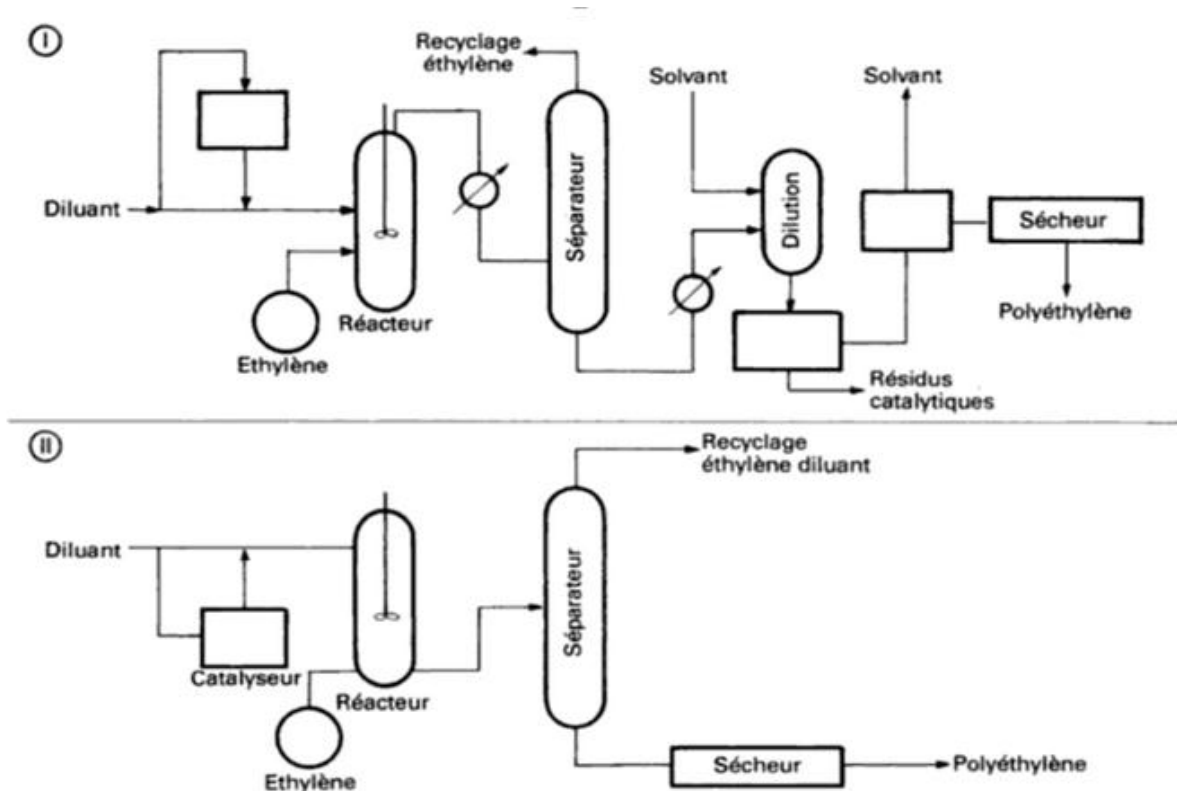


Figure II.11 : Schéma du procédé Phillips PF [32].

Procédé Phillips avec (I) ou sans (II) élimination des résidus catalytiques [32]

a. Polymérisation

Les réactifs doivent être très purs pour ne pas désactiver le catalyseur utilisé en faible quantité.

Initialement des réacteurs autoclaves agités étaient utilisés. Compte tenu des dépôts de polymères sur les parois, nécessitant de fréquents nettoyages, de nouveaux réacteurs ont été mis au point : il s'agit de réacteurs à boucle (Figure II.10). Le monomère, le diluant et la bouillie formée lors de la polymérisation circulent plusieurs fois dans la boucle. Le polymère en suspension est soutiré en semi-continu ou en continu du réacteur par l'intermédiaire de jambes de décantation.

Le diamètre du tube utilisé pour ces réacteurs est compris entre 0,30 et 0,5 m. la hauteur du réacteur peut atteindre 15 m pour une longueur du tube de 90 m. le volume total est de l'ordre de 60 m^3 [32].

A l'intérieur du tube, la vitesse varie de 3 à 10 mètres par seconde, ce qui fait que la bouillie de polymère recule toutes les 10 ou 30 secondes. La turbulence de l'écoulement permet la dissolution rapide de l'éthylène et du comonomère ; la bouillie dans le réacteur est constituée de 2 phases, l'une par le polyéthylène solide (20 %), l'autre par une solution polymérique (80 %) [32].

La conversion atteint 90 %, de telle sorte que les recyclages du solvant et du monomère sont peu importants [32].

b. Récupération du polymère

La méthode de récupération du polymère est un élément important du procédé. Des jambes de décantation et des convoyeurs à vis sont utilisés de façon à réduire d'une part le dépôt de polymère dans les tubes de sortie, d'autre part la quantité de diluant soutiré. Les particules solides de polymère sont séchées pour éliminer toute trace de solvant ; la densité apparente est de 0.45 g/cm^3 . Le taux de cendres du polymère est très faible [32].

II.6.2.2.3. Procédés en phase gazeuse (Union Carbide)

Cette technologie apparaît à la fin des années 70 – début des années 80. Depuis lors, ces procédés se sont largement développés pour la fabrication du PEHD [34].

Théoriquement, les procédés en phase vapeur sont intéressants car l'investissement est moindre que pour les procédés en solution ou en suspension. Cependant, de nombreuses difficultés ont longtemps été rencontrées dans la mise au point de ce procédé ; le catalyseur doit avoir une activité suffisante pour éviter l'opération de décentrage, pour obtenir les masses et les distributions de masses moléculaires recherchées. De plus il faut maintenir la température constante et éliminer les calories réactionnelles. Aujourd'hui, compte tenu du nombre d'unités construites Union Carbide a résolu ces problèmes [32].

Le catalyseur est préparé par dépôt d'un dérivé chromé sur la silice déshydratée ; il est rapporté que le catalyseur a une productivité de 600 kg par gamme de chrome, ce qui évite l'opération de décentrage ; il est possible d'obtenir des produits ayant des densités comprises entre $0,94$ et $0,966 \text{ g/cm}^3$ [32]

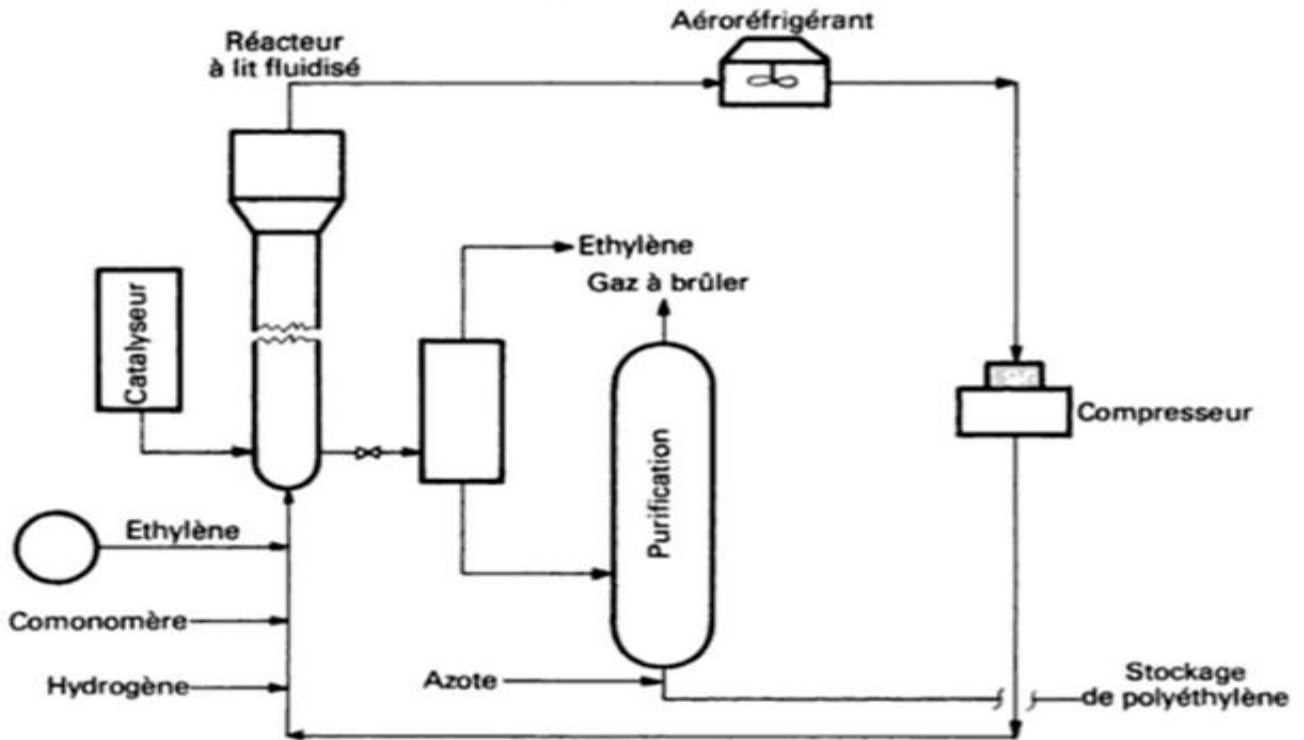


Figure II.12 : Schéma du procédé Union Carbide [32].

a. Polymérisation

L'éthylène gazeux et le catalyseur sous forme de poudre séchée sont introduits en continu dans un réacteur à lit fluide. Eventuellement le comonomère est ajouté pour modifier la densité. L'adjonction d'hydrogène permet le contrôle de la masse moléculaire.

La réaction s'effectue sous $2 \cdot 10^6$ Pa abs à une température contrôlée entre 85 et 100 °C selon le produit recherché. De grandes quantités de gaz sont nécessaires pour fluidiser les particules solides de polyéthylène dans le fond du réacteur, de manière que seulement 2 à 3 % d'éthylène réagisse par passe. Après passage dans la zone réactionnelle, la vitesse du gaz est réduite dans une section plus large du réacteur pour décanter les particules du lit fluide [32].

L'éthylène est recyclé par l'intermédiaire d'un compresseur. La poudre de polyéthylène est soutirée en discontinu du réacteur à une vitesse telle que le niveau du lit fluide reste constant [32].

b. Récupération du polymère

Le monomère est séparé du polymère, puis recyclé ; environ 5 % de l'éthylène chargé est entraîné lors du soutirage. Les 99 % de l'éthylène chargé réagissent.

Le temps moyen de séjour des particules de polyéthylène formées dans le lit reste inférieur à 2 heures, la dimension moyenne des particules atteint alors 500 microns. Le polyéthylène peut être commercialisé sous forme de poudre ou peut être mis sous forme de granulés sans autre purification.

Actuellement Union Carbide semble capable en une seule ligne de produire 90 000 t/a avec des réacteurs ayant des diamètres supérieurs à 4 m [32].

II.7. Conclusion

Le polyéthylène est la forme la plus couramment utilisée de plastique. Il est utilisé pour fabriquer plusieurs objets facilitant notre vie quotidienne. Il est généralement produit à partir du pétrole, par polymérisation de l'éthylène. Plusieurs procédés sont utilisés pour sa fabrication. Chacun d'eux présente des avantages et des inconvénients

Les procédés de fabrication du polyéthylène sont divers, ce chapitre présente une vision sur les différents procédés utilisés dans la production du polyéthylène.

Chapitre III

Industrie

du polyéthylène en

Algérie.

III.1. Introduction

L'activité pétrochimique en Algérie représente un secteur essentiel. Dans ce chapitre, sera vue la situation algérienne de production du polyéthylène ainsi que les procédés utilisés dans sa fabrication.

III.2. Activités pétrochimiques de Sonatrach

L'industrie pétrochimique exploite actuellement, deux complexes et une unité de production de Polyéthylène à Haute Densité (PEHD) à savoir [35] :

- Le Complexe Ethylène & dérivés (CP1K), situé à Skikda, produit de l'éthylène, du polyéthylène à basse densité, du Polychlorure de vinyle (PVC), de la soude et de l'acide chlorhydrique (HCL).
- L'Unité PEHD (Polymed), située également à Skikda, produit du polyéthylène à haute densité.
- Le Complexe Méthanol & dérivés (CP1Z), situé à Arzew, produit du méthanol, du formaldéhyde, de la formuée et des résines.

Afin de relancer la pétrochimie, l'entreprise nationale Sonatrach a adopté un plan de développement, qui vise au moins trois objectifs [35]:

- 1- Valoriser les ressources hydrocarbures pour satisfaire les besoins du marché national en produits pétrochimiques,
- 2- Augmenter les exportations du pays,
- 3- Contribuer à une plus grande intégration de l'industrie nationale avec pour objectif de stimuler l'investissement en aval au niveau de la transformation finale et la création de PME /PMI. Toutes les filières sont concernées par ce programme. Ces filières sont :
 - Filière pplastiques,
 - Filière ccaoutchoucs,
 - Filière textiles,
 - Filière engrais,
 - filière chimie.

Dans ce cadre, deux projets ont été réalisés et réceptionnés durant le dernier trimestre de l'année 2012, à savoir [35]:

- Complexe Ammoniac et Urée à Arzew, en partenariat avec la société Egyptienne «Orascom Construction Industries (OCI)» d'une capacité de production de 4440 tonnes/j Ammoniac et 3450 tonnes/j Urée.
- Complexe Ammoniac et Urée à Mers El Hadjadj (Arzew), en partenariat avec le partenaire Omanais "SuhailBahwan Group Holding/(SBGH)" d'une capacité de production de 4000 tonnes/j d'Ammoniac et 7000 tonnes/j Urée.

D'autres projets sont en phase de maturation, il s'agit de [35]:

- Déshydrogénation du Propane et production de polypropylène (PDH/PP),
- Reformage Catalytique de naphta pour la production d'aromatique.

III.3. Présentation de l'entreprise ENIP

L'entreprise nationale de la pétrochimie (ENIP), relevant de secteur de l'énergie (groupe hydrocarbure) de SONATRACH, a été créée par décret N° 84257 du 1/09/1984 et dont le siège social se situe à SKIKDA [36]. Elle est chargée dans le cadre du plan national du développement économique et social, de la gestion, de l'exploitation et du développement des industries pétrochimiques, notamment les matières thermoplastiques et thermodurcissables ainsi que la commercialisation des produits découlant de cette industrie

L'ENIP dispose en outre, d'un outil de commercialisation de deux complexes pétrochimiques en exploitation.

- Le complexe matière plastique de SKIKDA (CP1K) pour la fabrication des produits thermoplastiques.
- Le complexe méthanol et résines synthétique d'ARZEW (CP1Z) pour la fabrication du méthanol et produits thermodurcissables.

III.4. Complexe des matières plastiques CP1K

Le complexe des matières plastiques de Skikda, a été considéré, lors de son inauguration en 1978, comme l'un des plus grands d'Afrique avec une production de 120 000 tonnes d'éthylène [37,38]. Le CP1K compte 5 unités opérationnelles en plus des installations d'utilités. On peut citer de manière exhaustive les unités de production d'éthylène (produit à partir de l'éthane), de polyéthylène, de VCM, de PVC et enfin l'unité de chlore soude [39]. Le CP1K représentait en fait un maillon indispensable d'une chaîne industrielle englobant deux autres complexes : le Polymed de production de polyéthylène haute densité (PEHD) et aussi le mégatrain GNL. Le CP1K absorbait le gaz d'éthane produit par GNL

pour en faire de l'éthylène au profit de Polymed. Sans le CP1K, Polymed est contraint d'importer de l'éthylène et GNL est forcé de torcher l'éthane dans l'atmosphère [40].

III.4.1. Historique : Le complexe CP1K a été conçu dans les années 1970. Le premier contrat pour la réalisation des unités Ethylène, VCM, PVC et Chlore Soude ainsi que les utilités a été signé en Octobre 1971 entre SONATRACH et TOYO Engenneering (TEC) Japon. Le second contrat portant sur la réalisation de l'unité Polyéthylène a été signé à la même période, soit Octobre 1971, entre SONATRACH et SNAM Projetti (Italie). Quant à la réalisation de la prise d'eau de mer, le contrat a été signé avec une entreprise espagnole (DRAGADOS) le 1^{er} Septembre 1973 [36].

Les travaux de génie civil pour la réalisation du complexe ont débuté le 1^{er} Septembre 1973 et le démarrage des unités (mise en production) s'est effectué selon le programme ci-après [36]:

- Septembre 1977 : Utilités,
- Février 1978 : Unité éthylène,
- Février 1979 : VCM, PVC et chlore soude.

Quant au démarrage de l'unité polyéthylène a été retardé jusqu'au mois d'Avril 1981.

III.4. 2. Contexte géographique et topographique du Complexe : Le Complexe CP1/K est situé en bordure de mer à environ 5 km de la ville de Skikda entre les installations de POLYMED et GL1K (voir Figure III.1). Le complexe est installé sur une plateforme remblayée à une altitude à peu près constante de 4,8 m au-dessus du 0 marin et sa superficie est de l'ordre de 54 hectares. Cette plateforme a été constituée lors de la construction par remblais et déblais sur une zone dunaire et alluvionnaire. Le complexe est installé dans une zone sismique. Le site n'est pas situé dans une zone de circulation d'aéronefs [36].



Figure III.1 : Plan d'occupation du sol [36].

III.4.3. Principales installations du CP1K : Les principales installations (unités) qui constituent le complexe sont :

- a. **Unité éthylène :** L'unité éthylène est conçue pour la production de 120000 T/an d'éthylène à partir de 150000 T/an d'éthane provenant de l'usine de liquéfaction «GNL». L'unité éthylène a été construite par une firme japonaise TEC selon le procédé « LUMMUS » [161]. Une partie de l'éthylène produit est employée pour la production du polyéthylène et du VCM « matière première pour l'obtention de PVC ». L'autre partie est soit stockée, soit exportée vers l'étranger.

L'unité éthylène se compose de plusieurs sections dont les principales sont [36]:

- Section craquage,
 - Section compression,
 - Section purification,
 - Section stockage.
- b. **Unité polyéthylène basse densité (PEBD) :** Cette unité a été conçue pour produire 48000 T/an de polyéthylène sur deux lignes identiques de 24000 T/an chacune, par utilisation du procédé ABCD ANIC (haute pression, basse densité) [36].

L'unité polyéthylène comprend trois sections principales [36]:

- Section compression,
 - Section réaction,
 - Extrusion et blending.
- c. **Unité VCM (mono-chlorure de vinyle) :** Cette unité est conçue pour produire 40000 T/an de VCM par utilisation du procédé MITSUTOATSU (Japon) [36].

L'unité VCM est composée de plusieurs sections dont les principales sont [36]:

- Chloruration directe,
 - Oxychloruration,
 - Purification de l'EDC,
 - Craquage de l'EDC,
 - Purification du VCM,
 - Section de stockage.
- d. **Unité PVC (polychlorure de vinyle) :** L'unité PVC « polychlorure de vinyle » est caractérisée par l'adoption du procédé « MITSUTOATSU CHEMICAL » (Japon). Sa capacité de production annuelle est de 35000 T/an. Le mono chlorure de vinyle (VCM) est la matière première de l'unité PVC [36].

L'unité PVC se compose de 4 sections principales [36]:

- Section de polymérisation,
- Section de purification,
- Section de séchage,
- Section des eaux usées.
 - **Unité chlore-soude :** Cette unité est conçue pour produire 36000 T/an de chlore et 40000 T/an de soude caustique à partir de 60000 T/an de sel de carrière « NaCl » en utilisant le procédé MISUTOATSU (Japon). Elle se compose de plusieurs sections [36]:
 - Section de chargement et de stockage du sel,
 - Section de dissolution et de purification du sel,
 - Section d'électrolyse,
 - Section de filtration et de concentration de soude,

- Section de séchage et de compression de chlore,
- Section de liquéfaction de chlore.
 - **Utilités :** C'est l'unité qui alimente toutes les autres en leurs besoins en eau distillée, eau déminéralisée, vapeur d'eau, eau de mer pour le refroidissement, air et azote. Elle comprend 07 sections [36]:
- Section de prise d'eau de mer,
- Section de dessalage,
- Section de déminéralisation,
- Section de traitement des eaux usées (constituant l'unité « eau »),
- Section chaudières,
- Section de turbo générateur,
- Section air – azote (constituant l'unité « énergie »).

En outre, le complexe comprend un Département «Maintenance» et un autre «Technique» dont le rôle est important. En effet, le Département Maintenance a pour but de maintenir tous les équipements à un haut degré de fiabilité. Alors que le Département Technique a pour tâche le contrôle des produits et des équipements à travers ses différents services (laboratoire, inspection...) [36].

Il est à noter l'installation au voisinage directe du complexe, d'un réservoir d'éthane de 5000 m³ et d'un réservoir d'éthylène de 12000 m³, situés à environ 120 m du complexe [36].

III.4.4. Objectifs du complexe CP1K : Le Complexe CP1K a pour objectif de produire de l'éthylène, du polyéthylène, du PVC et de la soude caustique. Tous ces produits sont destinés au marché intérieur à l'exception de l'éthylène qui est exporté [36].

Le Tableau III.1 définit les destinations des produits du CP1K.

Tableau III.1 : Les produits du complexe CP1K [36].

Désignation		Capacité (t/an)	Destination
Produits plastiques	Ethylène	120 000	Matière première dans la fabrication de produits plastiques, pharmaceutiques et chimiques. Exportation, Consommation interne.
	Polyéthylène B.D	48 000	Unité de transformation articles de voyage, ménage.
	PVC	35 000	Unité de transformation (tube, canalisation, bac, réservoir...
Produits chimiques	Chlore	34 000	Traitement des eaux, marché national et exportation.
	Soude	40 000	Unité industrielle, nettoyage, détergent, utilisation domestique.
	Hypochlorite	4 100	Sanitaire, traitement des eaux
	Acide chlorhydrique	10 000	
	Propylène	1200	

La figure III.2 représente un schéma de transformations quantitatives au niveau du complexe CP1K.

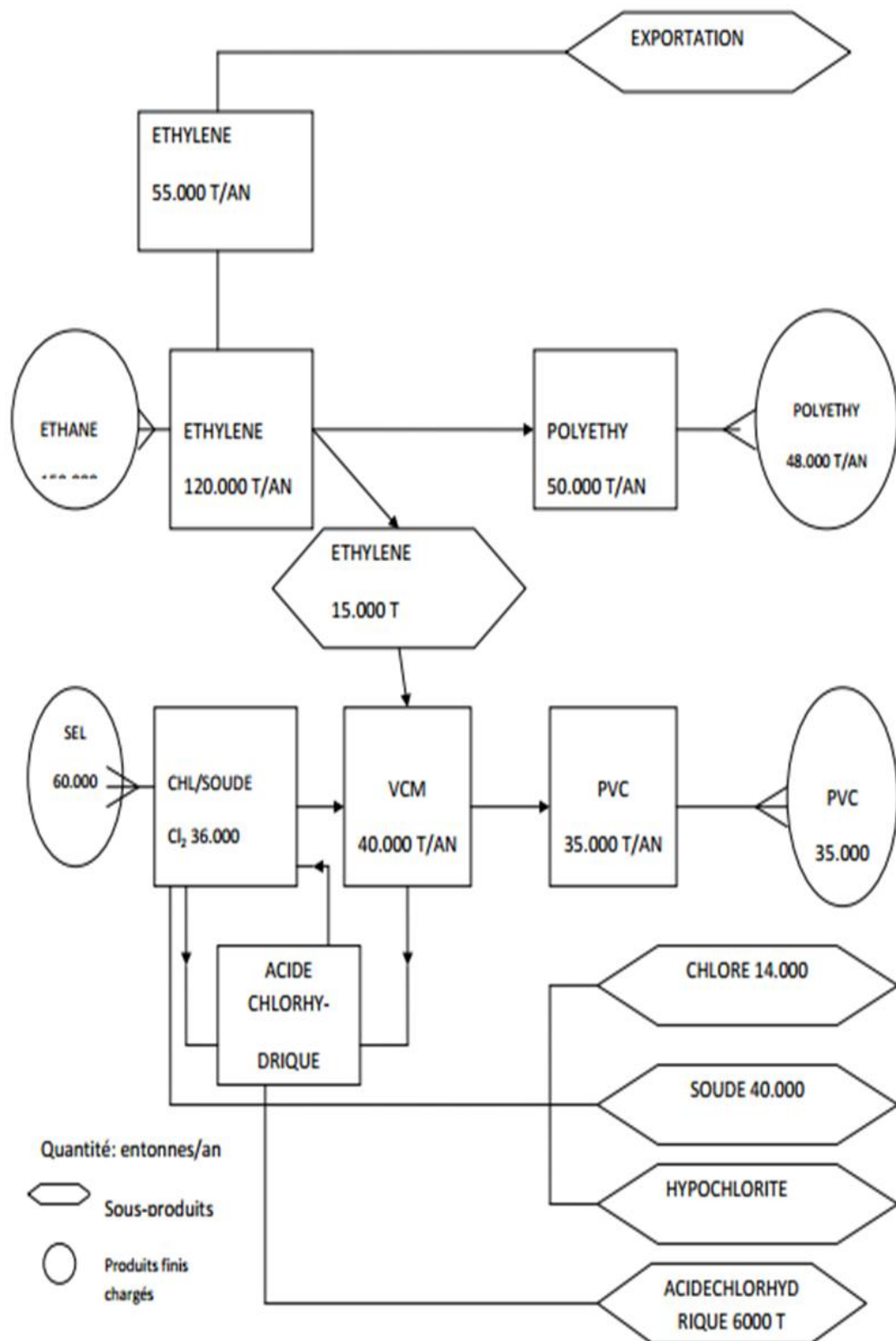


Figure III.2 : Schéma de transformations quantitatives au niveau du complexe CP1K [41].

III.4.4.1. Risques d'explosion et d'incendies

Les incendies et les explosions sont des initiateurs potentiels d'accidents majeurs pour les installations industrielles en général et en particulier dans les complexes et unités de transformation des produits pétroliers. Dans ces installations, une explosion peut induire des dispersions de produits inflammables, toxiques, corrosifs et entre autre une perte de contrôle de l'installation. On peut observer différents types d'explosions, soit celles résultant d'une combustion à vitesse élevée qui peut se produire au sein même d'un produit, soit au sein du mélange d'un gaz avec l'air, ou celles résultant de la mise en présence de substances chimiques dites incompatibles. D'autres explosions peuvent être observées à savoir, celles dues à une rupture d'un réservoir ou d'un réacteur, due à une augmentation excessive de la pression du produit contenu ou à l'affaiblissement localisé de la résistance de ses parois [36].

Les risques d'explosion, et d'incendies générés par l'exploitation des produits pétroliers et gaziers, montrent la problématique que peut engendrer une explosion dans une unité pétrochimique et les conséquences sur les installations de l'unité autant que celles des unités avoisinantes et l'environnement en général. Lorsque ces risques surviennent, ils peuvent être catastrophiques à l'image de la catastrophe du GL1K de Skikda qui s'est traduite par la destruction presque totale du complexe et la mort de 27 agents ainsi qu'un nombre important de blessés et de traumatisés. Cet accident a eu des répercussions jusqu'à la ville de Skikda qui se trouve à environ 03 km [36].

Considérant l'industrie des thermoplastiques, qui a la particularité d'utiliser des produits hautement explosifs et inflammables tel que l'Éthylène qui est un produit de base de la production des thermoplastiques et dont le seuil de l'explosivité est très élevé (03% - 32%), ainsi que la production de polyéthylène basse densité nécessitant des pressions très hautes (2200 bars), il est important de souligner la dangerosité de l'exploitation d'un tel ensemble, au sein d'une zone industrielle, avec comme unités avoisinantes les complexes de gaz, une raffinerie de 15000 000 de tonnes et du terminal pétrolier (stockage de brut). Toutes ces unités présentent à leur tour des risques importants d'explosion et d'incendie de part l'utilisation dans leur exploitation de produits pétroliers et gaziers [36].

Cette concentration d'usines au sein d'une même zone et relier les uns aux autres, ainsi que les différents incidents survenus durant leur exploitation ou comme l'accident du GL1K (destruction du complexe), du terminal pétrolier (destruction de 02 bacs de brut) ainsi que l'incident du CP1K (fuite de chlore) [36].

III.4.4.2. Risques présentés par l'unité d'éthylène

Les risques d'accidents potentiels dans une unité de production d'éthylène, sont nombreux et divers, nous pouvons citer les plus importants dans ce contexte [36]:

- rupture de la ligne d'alimentation en éthane,
- Défaillances au niveau des compresseur et notamment le compresseur de charge,

- Rupture au niveau des bacs de stockage d'éthane ou d'éthylène liquides,
- Emballément du réacteur d'acétylène.

L'ensemble de ces risques peuvent générer des cas de catastrophes très graves et peuvent être à l'origine d'un effet domino sur l'ensemble du complexe et les complexes pétrochimiques environnant et notamment, les unités de GNL et GPL. Les causes pouvant engendrer ces accidents sont multiples à savoir [36]:

- défaillance du matériel (corrosion et érosion des équipements, fragilisation des matériaux),
- fuite de produits (liquide notamment),
- agression extérieure, naturelle,
- erreur de manipulation ou opération,
- incendie voisin,
- les sources potentielles d'ignition telles que : défauts électriques, électricité statique, erreur humaine ou malveillance.

III.4.4.3. Produits chimiques dangereux utilisés dans l'unité éthylène

Les produits chimiques dangereux existants dans l'unité éthylène sont présentés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Produits chimiques dangereux utilisés dans l'unité éthylène [36].

Appellation commerciale courante	Formule chimique	Comportement			Utilisation	Quantité stockée	Lieu de stockage
		A l'air libre	Au contact de l'eau	Contact de feu			
Hydrogène sulfureux	H ₂ S	Evaporation	Corrosif	Explosion incendie	Désactive catalyseur	03 bouteilles	Bain marie
Ammoniac	NH ₃	//	Non	//	Inhibiteur corrosion	02 bouteilles	//
Méthanol	CH ₃ OH	//	//	Incendie	Nettoyage chimique	5m ³	Bac

Ethylène	C ₂ H ₄	//	//	Explosion incendie	Process	12 000 t	Bac
Ethane	C ₂ H ₆	//	//	//	Alimentation fours	5 000 t	Bac
Soude caustique	NaOH	//	//	Non inflammable	Elimination CO ₂ , H ₂ S	22 m ³	Bac
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	//	//	//	Neutralisation NaOH	20 m ³	Bac
Hydrogène	H ₂	//	//	Explosion incendie	Régénération combustible	Non	Process
Acétylène	C ₂ H ₂	//	//	//	-----	-----	//
Propane	C ₃ H ₈	//	//	//	Réfrigérant Co-craquage	Ballon FA-611	//
Méthane	CH ₄	//	//	//	Régénération combustible	Non	//
Pétrole lampant	-----	Non	//	//	Lavage étages compresseur	Bac	//
Déméthyl désulfure	C ₂ H ₆ S ₂	Evaporation	//	//	Désactive Ni	Bac	//

III.4.4.4. Réglementations

- **Réglementation algérienne** : La réglementation algérienne dans le domaine de l'environnement, des risques, de l'hygiène et de la sécurité au travail est très pourvue, elle se rapproche d'une façon significative de la réglementation internationale, notamment européenne dans ces domaines [41].

Dans ce qui suit, nous rapportons la réglementation applicable aux installations classées pour l'environnement, dont les unités CP1K font parties [41].

- Loi n°88-07 du 26 janvier 1988 relative à l'hygiène, la sécurité et la médecine au travail.

Cette loi a pour objet les voies et les moyens ayant pour but d'assurer au travailleur les meilleures conditions en matière d'hygiène, de sécurité et de médecine au travail, et de désigner les personnes responsables et organismes employeurs chargés d'exécution des mesures prescrites [41].

- Le Décret n°98-339 du 03 Novembre 1998 relatif aux installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) définit la réglementation applicable aux installations classées et fixant leur nomenclature [41].

- La loi N°03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable. La présente loi a pour objet de définir les règles de protection de l'environnement dans le cadre du développement durable [41].

Elle se fonde sur les principes généraux suivants [41]:

- Le principe de préservation de la diversité biologique,
- Le principe de non dégradation des ressources naturelles,
- Le principe de substitution,
- Le principe d'intégration,
- Le principe d'action préventive et de correction, par priorité à la source, des atteintes à l'environnement,
- Le principe de précaution,
- Le principe du pollueur payeur,
- Le principe d'information et de participation,

- La loi N°04-20 du 25 décembre 2004 relative à la prévention des risques majeurs et à la gestion des catastrophes dans le cadre du développement durable.

- La circulaire R1 du 22 septembre 2003, qui identifie les installations soumises à déclaration, en conséquence assujettie à l'élaboration d'une étude d'impact avant exploitation et d'une étude de danger et d'impact.

Elle prévoit également, l'obligation par l'exploitant d'établir un plan d'organisation interne POI réalisé sur la base d'une étude de danger, et l'élaboration d'un plan particulier d'intervention PPI, qui se sera fait sur la base du POI par l'autorité territoriale compétente [41].

- **Réglementation internationale**

- *La directive n° 89/391/CEE* du conseil des communautés européennes du 12 juin 1989, dite « directive cadre », définit les principes fondamentaux de la protection des travailleurs. Elle a placé l'évaluation des risques professionnels au sommet de la hiérarchie des principes généraux de prévention, lorsque les risques n'ont pas pu être évités à la source.

Depuis 1991 tout chef d'entreprise est tenu de procéder à une évaluation des risques pour la santé et la sécurité des travailleurs. Les bases réglementaires sont les lois et décret propres à chaque pays européen [41].

- *La directive n°96/82/ CEE (Directive SEVESO II)* du 9 décembre 1996 concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses. Cette directive a pour objet la prévention des accidents majeurs impliquant des substances dangereuses et la limitation de leurs conséquences pour l'homme et l'environnement, afin d'assurer de façon cohérente et efficace des niveaux de protection élevés [41].

- **Normes internationales :** Les normes internationales ont évolué dans un autre sens, car elles étaient préoccupées de certification, et ont plutôt progressé pas à pas. Le système ISO 9000 (qui existe depuis 1994) a donc servi de base à un système de gestion de l'environnement (ISO 14001, 1996), maintenant universellement reconnu comme la norme unique de gestion de l'environnement [41].

ISO 14001 traite des pollutions accidentelles et continues, mais est peu orienté vers la gestion du risque.

La gestion de la santé et de la sécurité n'a été codifiée que plus tard (2000) et a suivi le modèle ISO 14001 pour aboutir à la spécification OHSAS 18001. Les "normes" ISO 14001 et OHSAS 18001 sont construites sur le même plan, ce qui permet de rapprocher facilement les deux systèmes et de vérifier l'absence de zones grises ou d'omissions. Puisque le système de gestion est une méthode d'organisation de la pensée, des actions et des documents, le parallélisme strict des deux systèmes est un élément essentiel qui permet donc de gérer l'ensemble des questions HSE avec seulement ces deux systèmes, l'un plutôt orienté vers les effets accidentels, l'autre vers des effets continus. La santé au travail et l'hygiène industrielle se trouvent donc intégrées de façon logique dans le système de gestion de la sécurité [41].

Tableau III.3 : La conformité du complexe CP1K aux prescriptions réglementaires [41].

Réglementation	Désignation	Situation établissement		Commentaires
		Conforme: Oui	Non Conforme: non	
Réglementation applicable aux installations classées (IC) pour la protection de l'environnement	Décret n°98-339 du 03-11-1998	Oui		Le complexe CP1/K fait partie des installations classées pour la protection de l'environnement conformément à ce décret.
Réglementation relative à l'hygiène, la sécurité et la médecine au travail (Loi n°88-07 du 26-01-1988)	Article 02	Oui		Le complexe CP1Kest conforme à cette loi.
	Article 03	Oui		
	Article 04	Oui		
	Article 05	Oui		
	Article 06	Oui		
	Article 07	Oui		
	Article 08	Oui		
	Article 09	Oui		
	Article 10	Oui		
	Article 011	Oui		
	Article 012	Oui		
	Article 011	Oui		
	Article 012	Oui		
	Article 013	Oui		
Article 014	Oui			

	Article 015	Oui		
	Article 016	Oui		
	Article 017	Oui		
	Article 018	Oui		
Réglementation relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable	La loi N°03-10 du 19-07-2003	Oui		la conformité à cette loi du complexe CP1K est relative.
	La circulaire R1 du 22-09-2003	Oui		
Normes	Iso 9000 (qualité)		Non	Le complexe CP1K n'est pas certifié.
	Iso 14001 (environnement)		Non	
	OHSAS 18001 (santé et sécurité)		Non	

Synthèse : Au vu de la lecture et analyse de la réglementation algérienne et des normes internationales, il ressort que le complexe CP1K est Conforme au : décret n°98-339 du 03 Novembre 1998, à la Loi n°88-07 du 26 janvier 1988 , à la loi N°03-10 du 19 juillet 2003 ainsi que la loi N°04-20 du 25 décembre 2004 [41].

III.4.5. Etat du complexe CP1K

- a. **Fuite de chlore :** Au mois de juillet 1980, une fuite de chlore est apparue sur la ligne de transfert, alimentant la station de chloration distante de 800 m de l'unité chlore soude. Cette fuite ayant, lieu à proximité de l'unité VCM, les détecteurs de cette unité ont été les premiers à fonctionné et de ce fait les équipes de sécurité et de l'unité ont commencé à chercher la fuite au niveau de cette unité [36].

Ce n'est que quelques instants après qu'un nuage de chlore est apparu sur la pipe rack.

A cet instant, l'unité chlore soude a été alerté pour arrêter le transfert. Une trentaine de personnes se trouvant dans le sens du vent ont été évacués sur l'hôpital de SKIKDA suite à une inhalation assez conséquente de chlore, et sur les trente personnes, quatre ont été retenus sous surveillance jusqu'au lendemain puis libérés. Depuis, il a été décidé d'éliminer l'utilisation du chlore pour l'eau de mer, et a été remplacé par l'eau de javel, et

par ailleurs, le stockage de chlore a été éliminé (tout le chlore produit est transformé immédiatement) [36].

b. **Décomposition des peroxydes** : Au mois de juillet 2009, l'arrêt accidentel du système de refroidissement d'un conteneur de peroxydes a eu pour effet, suite à une hausse de température, la décomposition du stock de peroxydes contenu dans le conteneur. Cette décomposition a été à l'origine d'une odeur inconvenante qui est arrivée jusqu'à la ville de SKIKDA [36].

c. **Forte déflagration au niveau de l'unité éthylène**

- Date: 17 Mars 2004,
- Lieu de l'accident: unité éthylène, Complexe CP1/K Skikda, Sonatrach,
- Cause de l'accident : fuite d'hydrogène sur la ligne 3 P3153 B1Q,
- Bilan humain : 06 blessés,
- Bilan matériel: destruction d'une partie de la section purification [36].

III.4.6. Quotidien de l'entreprise

Les images des Figures III.3-7 montrent le degré de négligence ainsi que le manque d'entretien dans le CP1K.



Figure III.3 : Utilisation d'un collier pour l'élimination d'une fuite dans une ligne de gaz (éthane) [41].

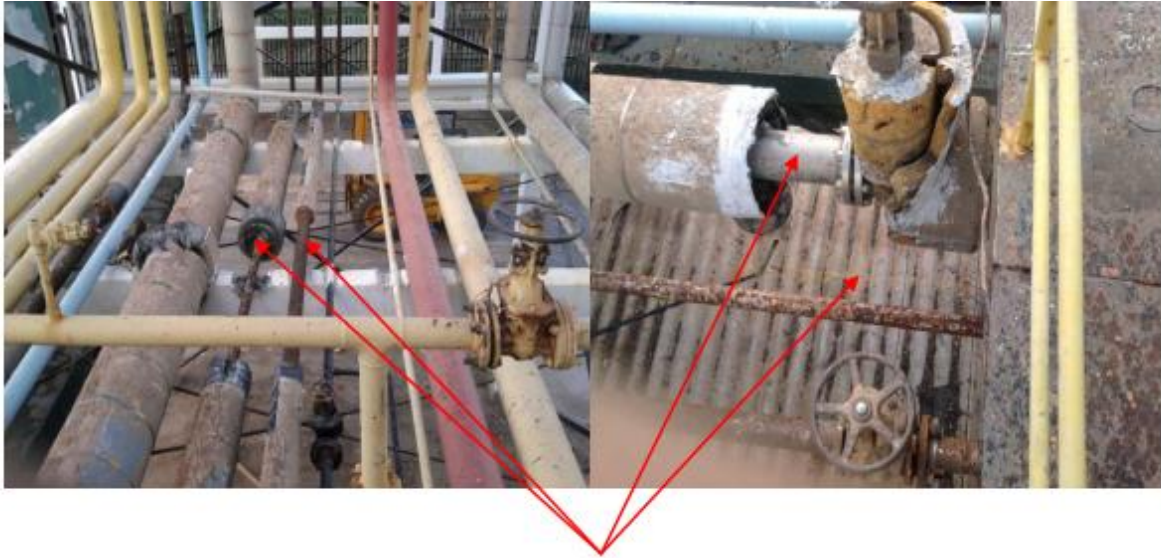


Figure III.4 : Absence de calorifuge dans des lignes de fluide chaud et froid, ce qui a causé la corrosion des lignes [41].



Figure. III.5 : Fuite de vapeur importante pouvant corroder des équipements avoisinants et être à l'origine d'un incident voire accident [41].



Figure III.6 : Corrosion avancée sur les supports de ligne de gaz [41].



Figure III.7 : Absence d'utilisation des moyens de protection individuelle (EPI : lunettes, masques à poussière, soulier et ceinture de sécurité) [41].

III.4.7. Déficit du CP1K**a. Déficit d'ordre Culturel**

- Le complexe CP1K présente des insuffisances en matière de documentation (technique, procédures, manuels d'exploitation).
- La communication entre le personnel se fait principalement oralement.

b. Déficit d'ordre Organisationnel

- L'organisation repose sur un personnel expérimenté en place pour la majorité depuis le début de l'exploitation.
- Absence de l'archivage.

c. Déficit d'ordre Managérial

- Le site est âgé d'une trentaine d'année et nécessite des investissements de maintenance.
- Dans l'incendie explosion, il est à redoute des blessures et/ou des pertes de vies humaines dans le personnel de CP1K.
- Les plans d'intervention existent et sont déclarés conforme à la réglementation en vigueur. Ils sont minimalistes en ce qu'il ne comporte pas de volet « gestion de crise » [36].

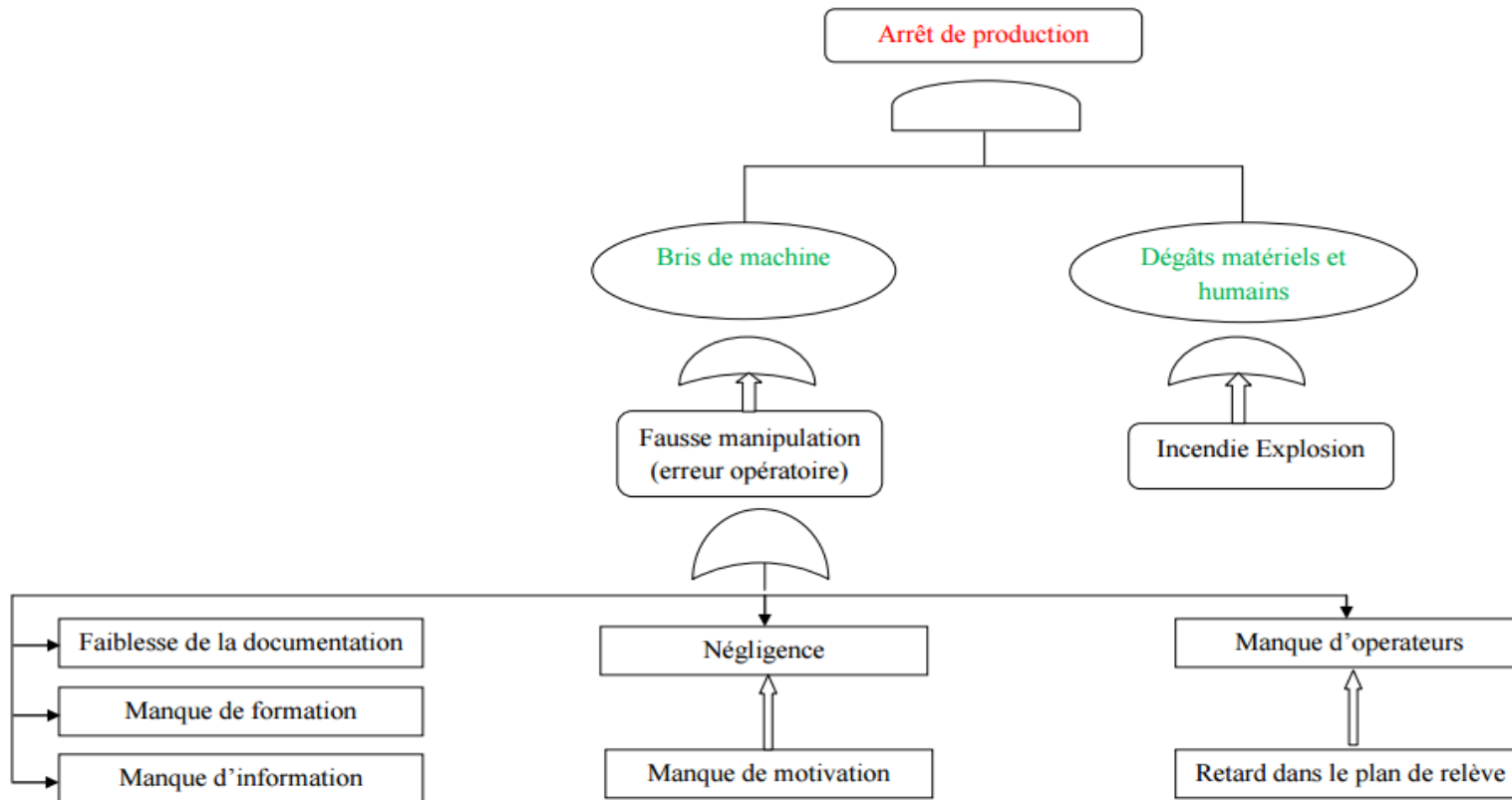


Figure III.8 : arbre de défaillance du CP1K [41].

III.4.8. Fermeture du CP1K

En 2013, Sonatrach décidait, contre toute attente, de mettre à l'arrêt le complexe pétrochimique de Skikda (CP1K) [37,38,40]. Les fleurons de l'industrie pétrochimique en Algérie tombent en désuétude. C'est particulièrement le cas du complexe pétrochimique de Skikda. Le CP1K a perdu depuis en lustre et en rentabilité pour finir dans un démantèlement décidé par Sonatrach en 2013. Un démantèlement justifié une nouvelle fois par Sonatrach, par la nécessité de réaliser un nouveau complexe d'envergure mondiale, devant remplacer le CP1K, aujourd'hui obsolète et loin de rivaliser avec les grands complexes dont la production dépasse le million de tonnes d'éthylène par an [39]. Aussi le CP1K est loin de rivaliser avec les grands complexes mondiaux, dont la production d'éthylène dépasse un million de tonnes par an. [37,38].

Le CP1K, qui avait démarré avec une production de 120 000 tonnes d'éthylène, a été marqué par une baisse vertigineuse de la production globale du complexe entre 2010 et 2012, et qui n'a pas dépassé au total 37% de ses capacités installées [37,38,39]. Concernant la baisse de la production du complexe en question, certains anciens travailleurs l'imputent aux problèmes de maintenance et beaucoup plus à la technologie désuète utilisée ainsi qu'aux problèmes de pollution de l'environnement [42]. Le recul de la production, couplé à un déficit financier, cumulé depuis des années, en raison de la hausse des coûts de production, a aggravé la situation du complexe de Skikda [37,38].

L'unité de production d'éthylène, à l'arrêt depuis mars 2010 en raison d'un incident, n'a pas dépassé, lorsqu'elle était opérationnelle, 40% de ses capacités de production [37,38,39].

Quant à l'unité de polyéthylène, également à l'arrêt depuis 2006 pour des raisons économiques et de sécurité, elle ne sera pas rénovée, car ses capacités de production de 48.000 tonnes/an ne sont pas rentables, eu égard à l'important objectif de production que se fixe le groupe Sonatrach en la matière [37, 39].

III.5. Le complexe polymed (Société Méditerranéenne des Polymères)

L'Unité CP2K a été mise en exploitation en 2005. C'est une unité opérationnelle de la Société ENIP. Elle est située dans la zone industrielle « plate forme et pôle pétrochimique de SKIKDA ». La production de polyéthylène à haute densité à partir d'éthylène en tant que principale matière première, est basée sur le procédé Phillips PF. Ce dernier consiste essentiellement en la polymérisation catalytique de l'éthylène dans un réacteur tubulaire continu fermé, en phase suspension [41,43]. Avec une densité comprise entre 0,94 et 0,965 g/cm³ [90]. Sa production est de 130.000 Tonne/ An, d'où 54% est exportée [14].

III.6. Conclusion

La production du polyéthylène en Algérie est en arrêt depuis 2013 à cause de la fermeture du complexe pétrochimique des matières plastiques (CP1K). Une étude sur l'état du complexe avant son arrêt s'est imposée afin de comprendre les causes de son dysfonctionnement et pourquoi pas suggérer sa reprise. D'après les informations recueillies, il s'est avéré que le complexe souffrait de négligence et manque d'entretien.

Chapitre IV

Faisabilité

de l'opération de

réhabilitation du CP1K.

IV.1. Introduction

Le complexe pétrochimique (CP1K) est mis en arrêt depuis 2013, il n'alimenté plus le marché algérienne en polyéthylène autres matières. Face à cette situation, une étude/réflexion s'impose sur le faisabilité d'une éventuelle réhabilitation du CP1K, d'ailleurs l'objet de ce présent chapitre.

IV.2. Démantèlement du complexe CP1K

En septembre 2012, Sonatrach a procédé à la constitution d'une commission de démantèlement du CP1K [44]. En 2013, Sonatrach décidait, contre toute attente, de mettre à l'arrêt le complexe pétrochimique de Skikda (CP1K) alors que la compagnie venait tout juste de déboursier 122 million d'EUR et 850 milliards DZD pour réhabiliter ce fleuron de la pétrochimie nationale [40]. L'arrêt le complexe CP1K est en contradiction avec l'importance des investissements consentis pour la rénovation des équipements de cette usine [42].

Pourquoi décide-t-on de démonter des équipements tout neufs alors que nouvelles installations n'étaient même pas encore officiellement réceptionnées ? En effet, durant le période 2003 – 2013, le montant global injecté par Sonatrach/l'état à titre d'investissement au profit du complexe pétrochimique de Skikda CP1K s'élève à 100 millions d'euros et 850 millions de dinars [148,150]. Après cet effort considérable, voilà que Sonatrach décide, contre toute attente, de démonter le complexe et de redéployer le personnel (785 employés qualifiés) vers d'autres unités de production du pôle hydrocarbures de Skikda [40,44].

IV.3. Faisabilité de l'opération de réhabilitation du CP1K

Le CP1K est encore en mesure de produire et de garder son personnel moyennant quelques réhabilitations sur certaines unités [44].

- En se référant à l'expertise réalisée en 2011 par la firme sud-coréenne Daelim, , suite à l'incendie qui avait touché l'unité d'éthylène le 17 mars 2010, le bureau d'études a conclu que cette unité ainsi que celle du polyéthylène, pourraient bien être remises en service en procédant à une mise à niveau de quelques considérations relatives à l'aspect sécuritaire et à la performance. Malheureusement, rien n'a été fait depuis 2010, cette expertise est restée lettre morte [44,42].

Après un travail minutieux de collecte d'informations il s'est avéré que la faisabilité de l'opération de réhabilitation du CP1K est possible. Les arguments en faveur de cette décision sont les suivants :

- Il faut savoir que 90% des installations de cette unité restent conformes [40].

- Entre 2007 et 2010, le CP1K avait acquis cinq fours dont trois étaient encore sous emballage, sans parler d'un turbogénérateur de 18,6 mégawatts payé 5 Mio EUR et non mis

en service pour des considérations techniques. En 2010, Sonatrach a déboursé 17 millions d'euros et plus de 400 millions de dinars pour réhabiliter cinq fours de l'unité d'éthylène [40,44].

- En 2008, sonatrach a contracté un prêt de 5 millions de dollars auprès de la Banque mondiale pour changer le procédé de l'unité chlore-soude afin de bannir l'utilisation du mercure [44].



- En tout, 22 investissements ont été comptabilisés de 2010 à 2013 [44].

- L'unité chlore-soude, à titre d'exemple, est presque neuve car elle a été totalement renouvelée entre 2005 et 2008. Pourquoi la démonter du moment que sa production reste très demandée sur le marché local [44,42]. Cette unité reste rentable et peut même améliorer sa production en effectuant de légères réhabilitations de certains équipements [42].

- Des kilomètres de canalisations et l'instrumentation sont à revoir, mais cela n'est rien devant les avantages que sa remise en fonction drainera [40].

- Depuis l'arrêt de l'unité d'éthylène du CP1K, Polymed s'est retrouvé contraint d'importer des milliers de tonnes d'éthylène, un gaz très cher. Ainsi de 2012 à 2014, Polymed a importé l'équivalent de 50'000 tonnes d'éthylène. En 2015 seulement, il en a acheté 24'000 tonnes. Quand on sait que le prix de la tonne d'éthylène varie entre 1400 et 1800 euros, on comprend le gouffre dans lequel Polymed a été mis. Plus grave encore, une partie des quantités d'éthylène importées a été torchée dans l'atmosphère pour des considérations techniques et sécuritaires [40].

-Aujourd'hui, plusieurs années après la fermeture du CP1K, Sonatrach semble faire son mea-culpa en décidant d'étudier l'éventualité de la reprise - du moins en partie - de ce complexe i.e la faisabilité de la remise en production d'une des anciennes unités du complexe, celle d'éthylène précisément [147]. Le démantèlement du complexe pétrochimique de Skikda CP1K risque de se répercuter indirectement sur le devenir du méga-train GNL, qui était en phase d'achèvement en 2013 [44].

-Une fois entré en production(après la mise en exploitation du méga-train, actuellement en construction par la firme américaine KBR) , le méga-train construit par la firme américaine KBR, générera plus de 160 000 tonnes/an de gaz d'éthane connu pour être un ennemi de la couche d'ozone (= fortement polluant [42,44]).

-Le CP1K est considéré comme un grand consommateur d'éthane pour ses unités de production d'éthylène et peut donc, s'il est remis en service, absorber une grande partie de ces gaz (= une importante quantité de cette pollution de haute toxicité [42,44]).

-Seulement, si son démantèlement venait à voir le jour, ses conséquences vont se répercuter sur la qualité de l'environnement : une grande partie de ce gaz sera certainement brûlée pour représenter une grande source de pollution [42,44].

- L'idée de la construction d'un méga complexe de pétrochimie de Sonatrach en partenariat avec une entreprise Sud coréenne à la place du complexe pétrochimique CP1K de Skikda, a été abandonnée en raison de la baisse drastique des revenus pétroliers du pays [45].



1- -Après les multiples réunions tenues (entre les anciens cadres du complexe pétrochimique de Skikda (CP1K) et les responsables de Sonatrach), il a finalement été convaincu de la faisabilité de la reprise de l'unité éthylène du complexe [49].

+

-Le groupe Sonatrach vient d'officialiser (en Janvier 2016) sa volonté de reprendre cette unité. Sonatrach et a décidé de se limiter à la rénovation de ce qui reste encore sur le même site notamment la reprise de l'unité éthylène du complexe. Pour cela, une enveloppe de 100 millions d'euros a été allouée pour mener à bien cette opération [45,49].



Selon des cadres de l'ancien CP1K, l'audit réalisé par d'anciens dirigeants du complexe a réussi à mettre en exergue «les corrections et autres réhabilitations à apporter à cette unité ainsi qu'à celle des utilités (eau de refroidissement, production de vapeur, etc., ndlr). L'enveloppe octroyée par Sonatrach permettra essentiellement de revoir toute la tuyauterie ainsi que l'instrumentation [49].

Le reste des composants de cette unité a été globalement jugé encore performant à l'exemple des chaudières, des compresseurs et des fours qui ne nécessitent que des tests de performance», expliquent nos sources. Les travaux d'inspection menés actuellement auront à se poursuivre jusqu'au mois de février 2016. Ce n'est qu'après cette étape que les chantiers de rénovation seront lancés [49].

A relever que la reprise de cette unité stratégique permettra de récupérer l'équivalent de 160 000 tonnes/an d'éthane que le complexe gazier GNL de Skikda brûlait dans l'atmosphère. Elle aura surtout à produire l'éthylène pour le complexe Polymed de production de polyéthylène haute densité (PEHD) qui s'est retrouvé contraint d'importer cette matière première depuis la mise à l'arrêt du CP1K en 2013 [45,49].

Cette décision courageuse qu'il faut saluer et appuyer, permettra la réintégration des travailleurs redéployés vers d'autres unités, compte tenu de leur expérience et de leur savoir-faire [40,49].

Mais pourquoi ce revirement ? Pourquoi cherche-t-on aujourd'hui à revaloriser des installations presque neuves qu'on avait pourtant abandonnées en 2013 ? Les uns soutiennent que la crise économique a fini par avoir raison de Sonatrach. En 2013, Sonatrach envisageait de construire un nouveau complexe de pétrochimie avec la firme coréenne Daelim. Le montant du projet avoisine les 20 Mds EUR. Aujourd'hui, avec la chute des cours du pétrole, Sonatrach est contrainte d'abandonner ce projet et de chercher des substitutions, d'où sa volonté de reprendre ne serait-ce que l'unité d'éthylène. L'acte de Sonatrach est interprété comme une opération de sauvetage du complexe Polymed sujet d'interminables déficits, qu'il devait être soit restructuré soit fermé [40].

IV.4. Méthode TOPSIS

TOPSIS (Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution) est l'une des méthodes classiques de résolution de certains problèmes de décision multicritère MCDM (*Multi-Criteria Decision-Making*), proposée pour la première fois par Hwang et Yoon en 1981. Elle se base sur la relation de dominance qui est représentée par les distances entre les poids et la solution idéale. Son principe consiste à choisir une solution qui se rapproche le plus de la solution idéale et de s'éloigner le plus possible de la pire solution pour tous les critères. En effet, la solution choisie par TOPSIS doit avoir la distance la plus courte de la solution idéale et la distance la plus long de la pire solution (Wang et Lee, 2007) [46].

- **Démarche de TOPSIS :** TOPSIS suppose que chaque attribut a une tendance à accroître ou à décroître. Ainsi, il est facile de définir les solutions artificielles, dites la solution idéale (qui contient les meilleures valeurs de chaque attribut) et la pire solution (qui contient les pires valeurs de chaque attribut). La distance Euclidienne est utilisée pour calculer la proximité (ou la similitude) relative à la solution idéale. Ainsi, l'ordre de préférence des solutions est donné en le comparant à ces distances relatives [47].

La méthode TOPSIS suppose donc deux alternatives artificielles, à savoir [47]:

- l'alternative idéale « ideal alternative » : c'est l'alternative qui possède la meilleure évaluation (ou valeur) par rapport à tous les critères considérés.
- la pire alternative « negative ideal alternative » : c'est l'alternative qui possède la pire évaluation (ou valeur) par rapport à tous les critères considérés.

Les alternatives artificielles sont construites à partir des valeurs des attributs des alternatives existantes, en prenant en compte, respectivement, les meilleures et les pires valeurs de chacun des attributs. La méthode TOPSIS consiste donc à sélectionner l'alternative la plus proche de l'alternative idéale et la plus loin de la pire alternative. La méthode TOPSIS se base sur la matrice de décision (ou d'évaluation) pour effectuer l'agrégation des résultats des évaluations. La représentation d'une matrice de décision (ou matrice d'évaluation) est présentée sur la Figure IV.1 [47].

Alternatives	Critères				
	C ₁	C ₂ ...	C _j ...	C _n	
	W ₁	W ₂ ...	W _j ...	W _n	
A ₁	a ₁₁	a ₁₂	a _{1j}	a _{1m}	
A ₂	a ₂₁	a ₂₂	a _{2j}	a _{2m}	
...	...				
A _i	a _{i1}	a _{i2}	a _{ij}	a _{im}	
...	...				
A _m	a _{m1}	a _{m2}	a _{mj}	a _{mn}	

Figure IV.1 : Représentation d'une matrice de décision [47].

La matrice de décision, telle que définie sur la Figure 1, est composée des éléments suivants :

- Ensemble des alternatives potentielles : $A = \{a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_m\}$, tel que m est le nombre d'alternatives potentielles (a_i où $i=1,2,\dots,m$) ;
- Différents critères d'évaluation : $C = \{c_1, c_2, \dots, c_j, \dots, c_n\}$, tels que n est le nombre des critères d'évaluation (c_j où $j=1,2,\dots,n$) ;
- Poids des critères = $\{w_1, w_2, \dots, w_j, \dots, w_n\}$, tels que n est le nombre de critères (w_j où $j=1,2,\dots, n$) ;

Évaluations (ou jugements) : $E_{ij} = \{e_{11}, e_{12}, \dots, e_{1j}, e_{21}, e_{22}, \dots, e_{2j}, e_{i1}, e_{i2}, \dots, e_{ij}, \dots, e_{mn}\}$, tel que e_{ij} représente l'évaluation de d'alternative a_i selon le critère c_j (e_{ij} où $i=1,2,\dots,m, j=1,2,\dots,n$).

La méthode TOPSIS suppose donc qu'il existe m alternatives ($a_i=1 \dots m$) et n critères d'évaluation ($c_j=1 \dots n$). Soit e_{ij} l'évaluation (i.e. la valeur) de chaque alternative par rapport à chaque critère, et soient $M = (e_{ij})$ la matrice d'évaluation de (m.n) éléments, J l'ensemble des critères avantageux (i.e. meilleur quand la valeur est grande, tel que la rentabilité) et J' l'ensemble des critères désavantageux (i.e. meilleur quand la valeur est petite, tel que le temps de réponse), la méthode TOPSIS suit une démarche composée de plusieurs étapes principales et décrites comme suit [47] :

Étape 1 : Construire la matrice normalisée

Les valeurs des différents critères sont souvent exprimées dans des unités différentes (euro, kilomètre, kilogramme, etc.). La normalisation permet d'uniformiser ces valeurs, afin de pouvoir les comparer. La normalisation des valeurs produit la matrice R et elle se fait comme suit [47]:

$$r_{ij} = e_{ij} / \sum e_{ij}^2$$

$$i=1 \dots m; j=1 \dots n$$

Étape 2 : Construire la matrice normalisée pondérée

Soit w_j où $j=1,2,\dots, n$ le poids associé à chacun des critères. Il s'agit de multiplier chaque colonne de la matrice normalisée par le poids correspondant. La pondération des valeurs normalisées produit la matrice V . Celle-ci se calcule comme suit [47]:

$$v_{ij} = r_{ij} \times w_j \\ i=1 \dots m; j=1 \dots n$$

Étape 3 : Définir les solutions artificielles

L'alternative idéale est généralement une alternative fictive. Elle est définie comme suit :

$$A^* = \{v_1^*, \dots, v_n^*\} \quad v^* = \{\max(v_{ij}) \text{ si } j \in J; \min(v_{ij}) \text{ si } j \in J'\}$$

La pire alternative est généralement, aussi, une alternative fictive. Elle est déterminée comme suit :

$$A' = \{v_1', \dots, v_n'\} \quad v' = \{\min(v_{ij}) \text{ si } j \in J; \max(v_{ij}) \text{ si } j \in J'\}$$

Sachant que J est l'ensemble des critères avantageux (i.e. meilleur quand la valeur est grande) et J' est l'ensemble des critères désavantageux (i.e. meilleur quand la valeur est petite) [47].

Étape 4 : Calculer les distances Euclidiennes.

La méthode TOPSIS propose de calculer la distance Euclidienne de chaque alternative a_i (où $i=1,2,\dots, m$) à l'alternative idéale, comme suit [47]:

$$S_i^* = [\sum (v_j^* - v_{ij})^2]^{1/2} \quad i = 1, \dots, m$$

La distance euclidienne de a_i (où $i=1,2,\dots, m$) à la pire alternative est calculée comme suit [47]:

$$S_i' = [\sum (v_j' - v_{ij})^2]^{1/2} \quad i = 1, \dots, m$$

Étape 5 : Calculer la proximité (ou la similarité) relative.

La proximité relative $C_i^* = 1 \dots m$ permet de comparer les différentes alternatives par rapport aux alternatives artificielles A^* et A' . Il est considéré comme étant le degré de préférence des m alternatives. Le calcul de $C_i^* = 1 \dots m$ se fait comme suit [47]:

$$C_i^* = S_i' / (S_i^* + S_i') \quad i = 1, \dots, m \quad 0 < C_i^* < 1$$

Il s'agit de maximiser $C_i^* = 1 \dots m$: les alternatives dont les $C_i^* = 1 \dots m$ sont proches de 1 sont les plus proches de l'alternative idéale et les plus éloignées de la pire alternative. Par conséquent, lorsque $C_i^* = 1 \dots m = 1$ alors $a_i = A^*$, c'est-à-dire qu'il s'agit de la meilleure alternative. Si $C_i^* = 1 \dots m = 0$ alors $a_i = A'$, c'est-à-dire qu'il s'agit de la pire alternative [47].

Étape 6 : Classer les alternatives selon le degré de préférence.

La meilleure alternative peut désormais être décidée en fonction du degré de préférence $C_i^* = 1 \dots m$: les meilleures alternatives seront celles qui ont, d'une part, la plus courte distance de l'alternative idéale (i.e. $S_i^* = 1 \dots m$), et d'autre part, la plus longue distance de la pire alternative (i.e. $S_i' = 1 \dots m$) [47].

IV.5. Comparaison des procédés autoclave et tubulaire

Pour le procédé tubulaire, les capacités sont aux alentours de 60 000 t/a par ligne, tandis que pour le procédé autoclave cette valeur peut atteindre 120 000 t/a par ligne. En règle générale, des capacités de 60 000 t/a par ligne sont typiques des procédés haute pression pour les grandes installations [32].

a) Conception des réacteurs

Le réacteur autoclave, agité en permanence, permet un mélange en retour parfait : le polymère est présent dans toute la zone réactionnelle, où il reste un temps relativement long (25 à 40 secondes).

Par contre, dans le procédé tubulaire, le polymère n'est présent que dans la dernière partie du tube, où il ne demeure que quelques secondes [32].

b) Taux de conversion

Le taux de conversion est directement proportionnel à la quantité de chaleur réactionnelle. Le réacteur autoclave étant pratiquement adiabatique, on est limité à un taux de conversion de 19%. Par contre, le réacteur tubulaire permet un contrôle plus sensible de la chaleur de réaction en jouant d'une part sur la quantité de gaz à préchauffer, d'autre part sur la quantité d'eau de refroidissement.

Il semble que le contrôle des températures soit plus facile à réaliser dans le réacteur tubulaire. Le mélange en retour, dans le réacteur autoclave, implique une variation globale de la température avec une inertie non négligeable [32]

c) Technologie

Le procédé autoclave ne nécessite aucun circuit d'eau chaude ou de refroidissement, donc ni ballons, ni pompes, ni régulateurs supplémentaires. Toutefois l'utilisation d'un promoteur en phase liquide impose une installation de préparation et d'injection de la solution.

La vanne et la régulation de détente sont très simples dans le procédé autoclave, car il ne s'agit que d'un contrôle de pression, alors que le circuit de régulation de la vanne de purge du réacteur tubulaire est très complexe. Le procédé autoclave apparaît donc du point de vue technologique plus simple et plus résistant que le procédé tubulaire [32].

d) Utilités

- **Vapeur** : le procédé autoclave ne consomme pas de vapeur
- **Electricité** : pour une production et des niveaux de pression identiques, la consommation est plus forte pour le procédé autoclave du fait d'un moindre taux de conversion [32].

e) Qualité des produits et applications

Dans le cas de l'autoclave, le mélange en retour favorise les branchements longs. Les températures de sortie, qui sont élevées pour optimiser la conversion, sont la cause des ramifications courtes. La courbe de répartition des masses moléculaires est assez large ($\bar{M}_p/\bar{M}_n > 5$), ce qui confère au produit une grande résistance mécanique, mais une médiocre transparence [32].

Par opposition, dans le cas du procédé tubulaire avec injection en tête, on obtient des produits caractérisés par une faible quantité de ramifications longues, une répartition étroite des masses moléculaires ($\bar{M}_p/\bar{M}_n \simeq 3$ à 5). Il en découle une moins grande résistance mécanique, mais une meilleure transparence, donc un avantage pour les qualités films. En augmentant le nombre d'injections, des ramifications longues apparaissent qui rapprochent les qualités du produit fini de celui issu du procédé autoclave [32].

Le tableau IV.1 donne une comparaison entre les procédés de haute pression.

Tableau IV.1 : Comparaison entre les procédés autoclave et tubulaire

Critères	Procédés	
	Tubulaire	Autoclave
Pression	$2 \cdot 10^8$ Pa	$1,20 - 2,50 \cdot 10^8$ Pa
Température	300 °C	165 – 280 °C
Control de la chaleur	Plus sensible	Moins sensible
Technologie	Complicé	plus simple
Vapeur	Consommer	/
Electricité	Agréable	Plus forte
Qualité	moins grande résistance mécanique	grande résistance mécanique
Existence	/	existe

• Choix du meilleur procédé

Pour choisir le meilleur procédé, nous avons utilisé la méthode TOPSIS.

Nous allons déterminer un classement sur les procédés de fabrications du PEBD :

- Procédés tubulaire
- Procédés autoclave

Les critères suivants :

- Qualité
- Existence
- Contrôle de la chaleur
- Pression
- Température
- Technologie
- Vapeur

- Electricité

Ont été classés en deux groupes : les critères avantageux (Contrôle de chaleur, qualité et existence) et critère désavantageux (pression, température, technologie, vapeur, électricité).

A. Données

a. Echelle de mesure

On commence d'abord par déterminer une échelle de mesure unique des niveaux à attribuer à chaque alternative en définissant des valeurs numériques généralement dans un ordre croissant [48].

Tableau IV.2 : Echelle de mesure des valeurs des critères [48].

Valeur numérique	Valeur linguistique
1	Pas intéressant du tout
2	Pas intéressant
3	Très peu intéressant
4	Moyennement intéressant
5	Intéressant
6	Très intéressant
7	Super intéressant
8	Parfaitement intéressant

b. Matrice d'évaluation

On détermine la matrice d'évaluation en attribuant à chaque alternative le niveau de chacun de ses attributs en se basant sur l'échelle définie précédemment [48].

Tableau IV.3 : Matrice d'évaluation

	Avantageux			Désavantageux				
	Qualité	Existence	Contrôle de la chaleur	Pression	Température	Technologie	Vapeur	Electricité
Tubulaire	4	1	7	5	5	4	3	6
Autoclave	6	8	3	5	5	7	6	4

c. Poids des critères

On attribut pour chaque critère une pondération (un poids qui reflète l'importance du critère dans notre choix final). Les pondérations doivent être définies de sorte que leur somme soit

égale à 1. Généralement, elles sont définies en %. Même si les poids ne sont pas compris entre 0 et 1, on peut toujours les ramener à l'intervalle {0, 1} en divisant tout simplement chaque poids par la somme de tous les poids. Les pondérations sont attribuées aux critères dans l'ordre [48]:

Tableau IV.4 : Poids des critères.

Critères	Poids (W)
Qualité	0.1
Existence	0.6
Contrôle de la chaleur	0.08
Pression	0.06
Température	0.02
Technologie	0.11
Vapeur	0.01
Electricité	0.02

B. Analyse

Dans cette partie, nous avons fait tous les calculs en utilisant le logiciel Excel.

a) **Etape 1** : Construction de la matrice normalisée (R) (voir Tableau IV.5)

Tableau IV.5 : Matrice normalisée (R)

	Avantageux			désavantageux				
	Qualité	Existence	Contrôle de la chaleur	Pression	Température	Technologie	Vapeur	Electricité
Tubulaire	0,5547002	0,12403473	0,91914503	0,70710678	0,70710678	0,49613894	0,4472136	0,83205029
Autoclave	0,83205029	0,99227788	0,3939193	0,70710678	0,70710678	0,86824314	0,89442719	0,5547002

b) **Etape 2** : Construction de la matrice normalisée pondérée (V) (voir Tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Matrice normalisée pondérée (V)

	Avantageux			Désavantageux				
	Qualité	Existence	Contrôle de la chaleur	Pression	Température	Technologie	Vapeur	Electricité
Tubulaire	0,05547002	0,07442084	0,0735316	0,04242641	0,01414214	0,05457528	0,00447214	0,01664101
Autoclave	0,08320503	0,59536673	0,03151354	0,04242641	0,01414214	0,09550675	0,00894427	0,011094

c) **Étape 3** : Définir les solutions artificielles (A^*), (A') (voir Tableau IV.7)

Tableau IV.7 : Valeurs des solutions artificielles.

	Avantageux			Désavantageux			
	Qualité	Existence	Contrôle de la chaleur	Pression	Température	Technologie	Vapeur
A^*	0,08320503	0,59536673	0,0735316	0,04242641	0,01414214	0,05457528	0,00447214
A'	0,05547002	0,0744208	0,03151354	0,04242641	0,01414214	0,09550675	0,00894427

d) **Étape 4** : Calculer des distances Euclidiennes (S_i^*) (S'_i) (voir Tableau IV.8)

Tableau IV.8: Valeurs des distances euclidiennes.

	S_i^*	S'_i
Tubulaire	0,52171315	0,05882943
Autoclave	0,05882943	0,52171315

e) **Étape 5** : Calcul de la proximité (ou la similarité) relative (C_i^*) (voir Tableau IV.9).

Tableau IV.9 : Valeurs de la proximité relative.

	C_i^*
Tubulaire	0,10133525
Autoclave	0,89866475

f) **Étape 6** : Classement des alternatives selon le degré de préférence

D'après cette méthode, on peut dire que le meilleur choix est le procédé Autoclave dans la fabrication du polyéthylène basse densité en Algérie.

IV.6. Comparaison des procédés basse pression

IV.6.1. Procédés en solution

Ces procédés présentent un sérieux inconvénient, en ce sens que la concentration en polymère est limitée à 30 – 40 % pour des problèmes de miscibilité et d'agitation. Pour diminuer la

concentration en polymère, il est nécessaire d'utiliser de plus grandes quantités de solvant, ce qui accroît la taille des équipements et le coût opératoire de la section récupération du solvant.

La limite en concentration est d'autant plus sévère que la masse moléculaire est élevée, d'où les difficultés d'obtention de produits de hautes masses moléculaires recherchés pour l'extrusion-soufflage [32].

En contrepartie, ces procédés présentent deux avantages [32] :

- La température relativement élevée a un effet favorable sur la vitesse de réaction. Le temps de séjour dans le réacteur est très court (quelques minutes).

Ces procédés peuvent être facilement automatisés et le passage d'un grade de polymère à un autre se fait dans un temps minimal.

- **Catalyseurs solubles : procédé compact (Stamicarbon – D.S.M.)**

Le procédé Compact permet d'obtenir des polyéthylènes dont le Melt Index est compris entre 0,2 et 35, les densités allant de 0,93 à 0,97 g/cm³ [125][137].

Les avantages de ce procédé sont [32]:

- Absence de cires (bas poids moléculaires)
- Utilisation d'un réacteur en acier ordinaire (catalyseur basique)
- Non-élimination des résidus catalytiques.

IV.6.2. Procédés en suspension

L'avantage de ce procédé est que la viscosité de l'ensemble n'augmente pas aussi rapidement que dans les procédés en solution ; de cette façon, pour un réacteur de dimension équivalente, le taux de conversion et le rendement sont supérieurs [32].

Les inconvénients proviennent d'une durée de réaction plus importante (de 2 à 4 heures), du nettoyage fréquent du réacteur et des agitateurs, d'une plus grande difficulté d'automatisation, de la tendance à produire des polymères de masse moléculaire trop élevées (l'hydrogène est utilisé comme agent de transfert pour diminuer les masses) [32].

- **Procédé Solvay**

Le polymère est obtenu sous forme de poudre de dimensions comprises entre 250 et 1 000 microns et de densité apparente de 0,935 – 0,94 g/cm³. Un des avantages de ce procédé est la souplesse dans le réglage des propriétés fondamentales du polymère : masse moléculaire moyenne, distribution des masses moléculaires, cristallinité, nombre de ramifications longues [32].

A partir de ce procédé, il est possible d'obtenir des produits caractérisés par une courbe de distribution étalée des masses moléculaires, donc aptes pour faire des moulages par soufflage. Il est également possible d'obtenir des produits caractérisés par de plus faibles masses moyennes et une courbe de distribution plus resserrée des masses, produits tout à fait indiqués pour le moulage par injection.

Plusieurs unités basées sur ce procédé ont été construites avec une capacité par ligne de 60 000 t/a [32].

- **Procédés Phillips « particle form » (P.F.)**

Il semble que ce procédé soit assez souple pour obtenir des polyéthylènes de caractéristiques variées ; il est particulièrement adéquat pour préparer des produits de masses moléculaires élevées ou des copolymères avec propylène, butène- 1 et hexène-1 dans une gamme de densité comprise entre 0,925 et 0,962 [32].

Tableau IV.10 : Caractéristiques principales des procédés de synthèse du polyéthylène haute densité [32].

Milieu réactionnel	Gaz	Suspension		Solution
Procédé	Union Carbide	Phillips PF	Solvay	Stamicarbon
Pression opératoire (10 ⁶ Pa abs.)	2	3.4	3.0	2.9
Température de réaction (°C)	85 – 100	70 – 110	80	130
Productivité (Kg de polymère / h/m ³ de réacteur)	230	91	67	1 126

IV.6.3. Données économiques

Le tableau IV.11 fournit des éléments économiques de comparaison entre divers procédés de polymérisation de l'éthylène sous basse pression. Pour chaque procédé, les chiffres indiqués peuvent varier suivant le grade de produit recherché : polyéthylène pour moulage par injection ou polyéthylène pour extrusion-soufflage [32].

Tableau IV.11 : Données économiques sur la production de polyéthylène haute densité [32].

procédé	Stamicarbon (DSM)	solvay	Phillips PF	Union Carbide
Consommation par tonne de PEHD en granulés				
Vapeur (t)	0.8	2.5	/	0.45
Eau de refroidissement (m ³)	170	250	135	100
Electricité (KWh)	620	630	550	585
Combustible (10 ⁶ Kcal)	0.2	/	/	/

IV.6.4. Choix du meilleur procédé

Pour choisir le meilleur procédé, nous avons utilisé la méthode TOPSIS.

Nous allons déterminer un classement sur les procédés de fabrications du PEHD :

- Stamicarbon (DSM).
- Solvay.
- Phillips PF.
- Union Carbide.

Les critères suivants :

- Pression opératoire (PO).
- Température de réaction (TR).
- Productivité (P).
- Vapeur (V).
- Eau de refroidissement (ER).
- Electricité (E).
- Combustible (C).
- Existence (EX)

Ont été classés en deux groupes : les critères avantageux (Productivité (P)) et critère désavantageux (Pression opératoire (PO), Température de réaction (TR), Vapeur (V), Eau de refroidissement (ER), Electricité (E), Combustible (C), Existence (EX)).

A. Données

a. Echelle de mesure

On commence d'abord par déterminer une échelle de mesure.

Tableau IV.12 : Echelle de mesure des valeurs des critères [48].

Valeur numérique	Valeur linguistique
1	Pas intéressant du tout
2	Pas intéressant
3	Très peu intéressant
4	Moyennement intéressant
5	Intéressant
6	Très intéressant
7	Super intéressant
8	Parfaitement intéressant

b. Matrice d'évaluation

On détermine la matrice d'évaluation.

Tableau IV.13 : Matrice d'évaluation

	Avantageux	Désavantage						
	P	PO	TR	V	ER	E	C	EX
Stamicarbon	8	5	4	5	4	5	6	8
Solvay	2	4	7	3	3	4	8	8
Phillips PF	3	3	6	8	5	7	8	1
Union Carbide	5	6	6	6	6	6	8	8

c. Poids des critères (voir tableau IV.14)

Tableau IV.14 : Poids des critères.

Critères	Poids (W)
Pression opératoire (PO).	0,25
Température de réaction (TR).	0,2
Productivité (P).	0.25
Vapeur (V).	0,02
Eau de refroidissement (ER).	0,02
Electricité (E).	0,06
Combustible (C).	0,1
Existence (EX)	0,1

B. Analyse

Dans cette partie, nous avons fait tous les calculs en utilisant le logiciel Excel.

a. Etape 1 : Construction de la matrice normalisée (R) (voir Tableau IV.15)

Tableau IV15 : Matrice normalisée (R).

	Avantageux	Désavantage						
	P	PO	TR	V	ER	E	C	EX
Stamicarbon	0,79211803	0,53916387	0,34174306	0,43193421	0,43133109	0,4454354	0,39735971	0,5758526
Solvay	0,19802951	0,43133109	0,59805036	0,25916053	0,32349832	0,35634832	0,52981294	0,5758526
Phillips PF	0,29704426	0,32349832	0,51261459	0,69109474	0,53916387	0,62360956	0,52981294	0,07198158
Union Carbide	0,49507377	0,64699664	0,51261459	0,51832106	0,64699664	0,53452248	0,52981294	0,5758526

b. **Etape 2** : Construction de la matrice normalisée pondérée (V) (voir Tableau IV.16).

Tableau IV.16 : Matrice normalisée pondérée (V)

	Avantageux	Désavantage						
	P	PO	TR	V	ER	E	C	EX
Stamicarbon	1,042118034	0,134790967	0,068348613	0,008638684	0,008626622	0,026726124	0,039735971	0,05758526
Solvay	0,448029509	0,107832773	0,119610072	0,005183211	0,006469966	0,021380899	0,052981294	0,05758526
Phillips PF	0,547044263	0,08087458	0,102522919	0,013821895	0,010783277	0,037416574	0,052981294	0,007198158
Union Carbide	0,745073771	0,16174916	0,102522919	0,010366421	0,012939933	0,032071349	0,052981294	0,05758526

c. **Etape 3** : Définir les solutions artificielles (A^*), (A') (voir Tableau IV.17)

Tableau IV.17 : Valeurs des solutions artificielles.

	Avantageux	Désavantage						
	P	PO	TR	V	ER	E	C	EX
A^*	0,198029509	0,08087458	0,068348613	0,005183211	0,006469966	0,021380899	0,039735971	0,007198158
A'	0,049507377	0,16174916	0,119610072	0,013821895	0,012939933	0,037416574	0,052981294	0,05758526

d. **Etape 4** : Calculer des distances Euclidiennes (S_i^*) (S'_i) (voir Tableau IV.18)

Tableau IV.18: Valeurs des distances euclidiennes.

	S_i^*	S'_i
Stamicarbon	0,07410128	0,16046339
Solvay	0,167712861	0,057276583
Phillips PF	0,130431299	0,099944609
Union Carbide	0,126966914	0,076466911

e. **Etape 5** : Calcul de la proximité (ou la similarité) relative (C_i^*) (voir Tableau IV.19).

Tableau IV.19 : Valeurs de la proximité relative.

	C_i^*
Stamicarbon	0,684090191
Solvay	0,254574534
Phillips PF	0,43383273
Union Carbide	0,375881005

- f. **Etape 6** : Classement des alternatives selon le degré de préférence (voir tableau IV.20)

Tableau IV.20 : Valeur de classement des alternatives.

	C_i^*	Ordre de choix	Répartition du coefficient
Stamicarbon	0,684090191	1	39,12712301 %
Solvay	0,254574534	4	14,56060801 %
Phillips PF	0,43383273	2	24,81343371 %
Union Carbide	0,375881005	3	21,49883528 %

D'après cette méthode, on peut dire que le meilleur choix est le procédé Stamicarbon dans la fabrication du polyéthylène haute densité en Algérie.

IV.7. Conclusion

La réalisation d'une nouvelle usine pour produire du polyéthylène basse densité n'est pas faisable puisqu'elle nécessite de l'éthylène une matière importée actuellement car le complexe CP1K est en arrêt. Pour ce fait nous suggérons la réhabilitation de CP1K avec certaines exigences de sécurité et de maintenance.

Conclusion générale

Cette étude nous a permis d'avoir une idée générale sur les matières plastiques (types, caractéristiques, ...etc.) et leurs rôles essentiels dans notre vie quotidienne, le polyéthylène et les procédés de sa production et la situation algérienne actuelle dans ce domaine.

Aujourd'hui l'Algérie ne produit pas du polyéthylène du fait de l'arrêt du complexe pétrochimique CP1K de Skikda. Une réflexion sur une éventuelle réhabilitation de ce complexe s'est imposée pour répondre aux besoins de marché algérien de cette matière. Pour réaliser ce travail, nous avons fait une recherche un peu profonde sur la réalité de production du polyéthylène dans ce complexe pétrochimique où nous avons traité et analysé tous les arguments et preuves de sa fermeture obtenues de plusieurs sources d'information. Après l'investigation et l'analyse de ces informations et l'étude de la situation du complexe, nous avons proposé la reprise de CP1K et la réhabilitation de ce complexe, parce que c'est la solution raisonnable et optimale pour que le polyéthylène soit disponible en Algérie. Ceci a été confirmé par Sonatrach qui a décidé en début de l'année 2016 la réhabilitation du complexe CP1K.

D'après les arguments et preuves donnés, nous avons remarqué que l'état de ce complexe avant la fermeture était partiellement acceptable, juste ça nécessitait certaines modifications avec un intérêt pour la sécurité durant le fonctionnement. La maintenance des équipements doit être continue et périodique, également la situation managériale et organisationnelle du complexe doit être aussi améliorée.

Comme perspectives, il reste beaucoup de travail à réaliser pour guider le complexe vers le développement et la rentabilité afin de satisfaire la demande en polyéthylène au niveau local et international.

Référence bibliographiques :

Référence bibliographiques :

- [1] : Jean Michel Balet « Gestion des déchets » Aide-mémoire, en 2005, page 119,120
- [2] : Jacky Aubry « Les matières plastique » documentation de technologie les matériaux, page 8
- [3] : Zeggai Hanane, « Etude de la fissuration des canalisations en polyéthylènes haute densité » Mémoire pour l'obtention du diplôme de master en Physico-chimie des Matériaux Minéraux et Développement durable Université de Mohamed Boudiaf d'Oran juin 2014 page 5,6.
- [4] : Commission Européenne « Fabrication des polymères », Document de référence sur les meilleures techniques disponibles ; Août 2007, page 1
- [5] : Sadoun Sofiane, « Contribution à l'étude expérimentale d'un polyéthylène a haute densité (PEHD) Effet de la température et de la vitesse de déformation» Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Magister en matériaux avancés dans université de Badji Mokhtar –Annaba– soutenir en 2007, pages 23,24
- [6] : Guy Schneider, « Matière thermodurcissables : monographie », en juillet 2003, page 38
- [7] : Pierre Bardonnnet, « Matières thermodurcissables : monographie », en août 1992, page 45
- [8] : Claude Duval, « Matières thermodurcissables : monographie », en janvier 2006, page 17
- [9] : Marc Carrega, « Matières plastiques » Aide-mémoire, 2^{ème} édition, Octobre 2009, pages 6, 208 – 209, 119, 125, 189, 190.
- [10] : Jean-Claude Jannel « Matière thermodurcissables : monographie », en octobre 2004, page 31
- [11] : <http://www.techniques-ingenieur.fr/fiche-pratique/materiaux-th11/abc-plastiques-dt50/caoutchouc-naturel-nr-elaboration-et-proprietes-0724/>
- [12] : R. Farhi, C. Morel, J. Chiron «Matières plastiques & adjuvants hygiène et sécurité » 3^{ème} Edition , L'INRS (Institut national de recherche et de sécurité) de France Octobre 2006 pages 13, 14, 15, 45,46, 54, 90, 115, 124, 142, 145, 148, 200.
- [13] : Michel Chatain «Matières thermoplastiques : monographies » 3^{ème} édition page 9.
- [14] : Sadoun Sofiane, « Contribution à l'étude expérimentale d'un polyéthylène a haute densité (PEHD) Effet de la température et de la vitesse de déformation» Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Magister en matériaux avancés dans université de Badji Mokhtar –Annaba– 2007, pages 25, 38.
- [15] : Bernard Guérin «Matières thermoplastiques : monographies » 3^{ème} édition, INIST - CNRS (Institut de l'Information Scientifique et Technique) de France mai 1994, page 61.
- [16] : Jacques Desbonnet et Géraud Apchin «Matières thermoplastiques : monographies » 3^{ème} édition, en juillet 2001, page 71.

- [17] : Sándor Füzesséry, «Matières thermoplastiques : monographies » 3^{ème} édition, en avril 1997, page 69.
- [18] : Jean-Marie Dumont «Matières thermoplastique : monographies » 3^{ème} édition, en octobre 2007, page 79.
- [19] : Christian Penu «Matières thermoplastique : monographies » 3^{ème} édition, en avril 2011, page 27
- [20] : J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Ddobraczynski, M. Piperoud « Matières plastiques » édition 2006 en October 2010 page 53.
- [21] : Claude Duval «Matières thermoplastique : monographies » 3^{ème} édition, en janvier 2004, page 31,32
- [22] : Laurent Gélinas « Plastiques biosourcés : étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques », en mai 2013, page 51
- [23] : S. Heddar « Annexe : Propriétés physiques des matériaux », en 2011 ; page 71 – 73.
- [24] : Zeggai Hannen « Etude de la fissuration des canalisations en polyéthylènes haute densité », Mémoire pour l'obtention du diplôme de master chimie industriel dans université de Mohamed Boudiaf – Oran - soutenir le juin 2014 page 10,14.
- [25] : Vincent Chaffraix « Etude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non-compatibilisés avec le polyéthylène haute densité» Thèse de doctorat dans l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris soutenir le 4 janvier 2010, page 25-30
- [26] : <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/>
- [27] : <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/PEhd/>
- [28] : V. Potavpov et S. Tatarintchik « Chimie organique » traduit du russe par E. Oumanski, traduction française Editions Mir, en 1981 page : 94, 96- 479, 491.
- [29] : <http://www.linternaute.com/dictionnaire/fr/>
- [30] : Yvette Ngonon « les polymères synthétiques » en 02/05/2007, <http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dossiers/d/physique-vulgarisation-polymeres-synthetiques-709/page/5/>
- [31] V.Sailhan, L.Girol, C. Monginou, F. Schué, « L'actualité chimique, les á-cyanoacrylates : propriétés et utilisations, Dunod», Novembre 1995, page : 17.
- [32] : J.P. Arlie «Les thermoplastiques de grand tonnage caractéristiques techniques et économiques » 2^{ème} édition, en 1987 page 29, 31, 34- 39, 41- 44,46 -54, 63
- [33] : Philippe Marechal «Matières thermoplastiques : monographies » 3^{ème} édition en juillet 2011, page : 24
- [34] : ENSPM formation industrie IFP- TRAINING Ingénieurs en Sécurité Industrielle « Maitrise des Risques liés aux Procédés pétrochimie des oléfines et des aromatiques différents procédés de production des polyéthylènes » 23/11/2005 page 1 – 6.
- [35] : <http://www.energy.gov.dz/francais/index.php?page=petrochimie>

- [36] : Chafik Guerzi, « Scénarii d’Incendie –Explosion au niveau du complexe pétrochimique de Skikda Etude de cas unité éthylène », Mémoire de Magister, Université d’Oran le 09/01/2011. Page : 10, 11, 20, 21, 26, 30 – 37, 45 – 60, 62.
- [37] : Abdelkrim Amarni, « Sonatrach opte pour la solution facile la complexe matière plastiques de skikda sera ferme », L’Expression, le 30 - 11 – 2013.
- [38] : Amel Adda, « L’usine des matières plastiques n’est pas rentable: Sonatrach ferme le complexe de Skikda », Le Financier, 29-11-2013;
<http://www.djazairess.com/fr/lefinancier/40303>
- [39] : Roumadi Melissa, « Les arguments de Yousfi Fermeture du complexe CP1K », El Watan, 30-11-2013 ; <http://www.djazairess.com/fr/elwatan/436884>
- [40] : Khider Ouahab « Sonatrach veut reprendre le complexe pétrochimique de Skikda », Journal EL Watan, 16-12-2015; <https://www.agm.net/news/sonatrach-veut-reprendre-le-complexe-petrochimique-de-skikda>
- [41] : Mechhoud El-Akram « Analyse de la sûreté de fonctionnement d’un réacteur de PEHD » en 2014 page : 2, 29, 56, 57, 58, 60, 66, 67, 68, 97.
- [42] : Abderrahmane Boukarine, « Liquidation du complexe pétrochimique (CP1K) de Skikda L’argument de "non-rentabilité" rejeté par les syndicalistes », Liberté, le 10 - 12 – 2013 ; <http://www.djazairess.com/fr/liberte/211833>
- [43] : <http://www.energy.gov.dz/francais/index.php?page=petrochimie>
- [44] : Khider Ouahab « Sonatrach risque de gaspiller 100 millions d’euros d’investissement », El Watan, 4 mars 2013;
http://www.algeriawatch.org/fr/article/eco/hydroc/demantelement_complexe_skikda.htm
- [45] : lila ghali, « Sonatrach abandonne le projet de construction d’un complexe pétrochimique à Skikda », Algerie1.com, 20-01-2016,
<http://www.algerie1.com/actualite/sonatrach-abandonne-le-projet-de-construction-dun-complexe-petrochimique-a-skikda/>
- [46] : Akram Zougari « Une approche couplant logique floue et capitalisation des connaissances pour la résolution du problème de choix des fournisseurs » thèse de doctorat, par Université paul verlaine – METZ soutenue le 06/12/2011, page 51 – 52
- [47] : Assia Ait Ali Slimane « Méthode de sélection intentionnelle des services, en fonction des exigences non-fonctionnelles des agents métier » thèse de doctorat , par Université de paris I, le 20/12/2012. page 254 – 257, 249.
- [48] : Abdel Yezza « La méthode TOPSIS expliquée pas à pas » catalogue technique, mai 2015, page 3

[49] : Khider Ouahab « 100 millions d'euros pour la rénovation de l'unité d'éthylène », Elwatan, 14-01-2016, http://www.elwatan.com/economie/100-millions-d-euros-pour-la-renovation-de-l-unite-d-ethylene-14-01-2016-312054_111.php

Liste des figures

Figure	Page
Figure I.1 : Structure d'un thermodurcissable.....	4
Figure -I-2 - : Formule chimique du polyimide PI-1.....	5
Figure -I-3- : reaction d'urethane	5
Figure-I-4- : Structure d'un élastomère	6
Figure-I-5- : Chaîne molécule du silicones	6
Figure -I-6- : Structure d'un thermoplastique linéaire	7
Figure -I-7- Chaîne molécule du thermoplastique	7
Figure I.8 : Chaîne molécule du cellulosiques	8
Figure I.9 : Chaîne molécule du polyvinyliques.....	9
Figure I.10 : Chaîne molécule du Polyacryliques et polyméthacryliques	9
Figure I.11 : Chaîne molécule du polyoxyphénylène.....	10
Figure I.12 : Chaîne molécule du polytétrafluoréthylène	10
Figure I.13 : Chaîne molécule du polysulfure de	10
Figure I.14 : Chaîne molécule du polyoléfines	11
Figure II.1: Structure de polyéthylène basse densité (PEBD).....	15
Figure II.2: Structure de polyéthylène basse densité linéaire.....	16
Figure II.3: Structure de polyéthylène haute densité [13].....	16
Figure II.4 : Utilisation industrielle de l'éthylène.....	19
Figure II.5 : l'arbre de polymérisation.....	21
Figur II.6 : Schéma du procédé AUTOCLAVE.....	26
Figure II.7 : Schéma du procédé TUBULAIRE (procédé Atochem).....	27
Figur II.8 : schémas du procédé Stamicarbon – D.S.M.....	31

Figure II.9 : Schéma du procédé solvay.....	33
Figure II.10 : réacteur à boucle.....	34
Figure II.11 : Schéma du procédés Phillips PF.....	35
Figure II.12 : schéma du procédé Union Carbide.....	37
Figure III.1 : Plan d'occupation du sol.....	43
Figure III.2 : schéma de transformations quantitatives au niveau du complexe CP1K	47
Figure III.3 :L'utilisation d'un collier pour l'élimination d'une fuite dans une ligne de gaz(éthane).....	57
Figure III.4 : Absence de calorifuge dans des lignes de fluide chaud et froid, ce qui a causé la corrosion des lignes.....	57
Figure. III.5 : Fuite de vapeur importante pouvant corroder des équipements avoisinants et être à l' origine d'un incident voire accident	58
Figure III.6 : Corrosion avancé sur les supports de ligne de gaz.....	58
Figure III.7 : Absence d'utilisation des moyens de protection individuelle (EPI : lunettes, masques à poussière, soulier et ceinture de sécurité).....	59
Figure III.8 : arbre de défaillance du CP1K.....	61
Figure IV.1 : Représentation d'une matrice de décision.....	69

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
Tableau I.1 : formule chimique et désignations normalisées des polyoléfines	11
Tableau II.1. Propriétés physiques et chimiques de PEHD et PEBD.....	17
Tableau II.2: Propriétés mécaniques de PEHD et PEBD.....	17
Tableau II.3: Propriétés thermiques de PEHD et PEBD.....	18
Tableau II.4 : les types de polymérisation en chaîne.....	22
Tableau II .5 : Spécifications requises de l'éthylène.....	24
Tableau II.6 : Exemple de procédés de synthèse de PEHD.....	29
Tableau II.7 : les composés de complexe catalytique du système Ziegler.....	30
Tableau II.8 : Evolution des catalyseurs dans les procédés Phillips.....	32
Tableau III.1 : les produits du complexe.....	46
Tableau III.2 : Produits chimiques dangereux utilisés à l'unité éthylène.....	49
Tableau III.3 : La conformité du complexe CP1K aux prescriptions réglementaires.....	53
Tableau IV.1 : Comparaison entre les procédés autoclave et tubulaire.....	72
Tableau IV.2 : Echelle de mesure des valeurs des critères.....	73
Tableau IV.3 : Matrice d'évaluation.....	73
Tableau IV.4 : Poids des critères.....	74
Tableau IV.5 : Matrice normalisée (R).....	74
Tableau IV.6 : Matrice normalisée pondérée (V).....	74
Tableau IV.7 : Valeurs des solutions artificielles.....	75
Tableau IV.8: Valeurs des distances euclidiennes.....	75
Tableau IV.9 : Valeurs de la proximité relative.....	75

Tableau IV.10 : Caractéristiques principales des procédés de synthèse du polyéthylène haute densité.....	77
Tableau IV.11 : Données économiques sur la production de polyéthylène haute densité.....	77
Tableau IV.12 : Echelle de mesure des valeurs des critères.....	78
Tableau IV.13 : Matrice d'évaluation.....	79
Tableau IV.14 : Poids des critères.....	79
Tableau IV.15 : Matrice normalisée (R).....	79
Tableau IV.16 : Matrice normalisée pondérée (V).....	80
Tableau IV.17 : Valeurs des solutions artificielles.....	80
Tableau IV.18 : Valeurs des distances euclidiennes.....	80
Tableau IV.19 : Valeurs de la proximité relative.	80
Tableau IV.20 : Valeur de classement des alternatives.....	81

المخلص

اليوم، تشهد صناعة البلاستيك نمواً كبيراً وهذا جراء الطلب اليومي و المتزايد على هذه المواد. و المواد البلاستيكية تتواجد بعدة انواع, و متعدد الإيثيلين هو الشكل الأكثر شيوعاً من بين كل انواع البلاستيك و يتم اشتقاق هذا الأخير من البترول أو الغاز الطبيعي، وهذا بعد بعض العمليات و التفاعلات البتر و كيميائية. بعد إيقاف تشغيل مجمع للبتر و كيمياويات (CP1K) المتواجد بسكيكدة، الجزائر أصبحت تستورد متعدد الإيثيلين من عدة بلدان أخرى من العالم. هذا العمل الذي قمنا به يمثل دراسة عن جدوى إعادة تأهيل هذا المجمع البتر و كيمياوي مرة أخرى لإنتاج متعدد الإيثيلين محلياً. بعد التحليل و المعالجة المعمّقة للمعلومات المتحصّل عليها و جدنا أنّ إعادة تأهيل هذا المجمع ممكنة, فقط هو يحتاج بعض التحسينات خاصة في مجال الصيانة و الأمن.

Résumé

Aujourd'hui, l'industrie de plastique connaît une croissance considérable grâce à la demande quotidienne de cette matière. Le plastique existe sous plusieurs formes ; le polyéthylène représente la forme la plus connue de la matière plastique. Ce dernier est un dérivé du pétrole ou du gaz naturel et il est obtenu par polymérisation de l'éthylène. Après la mise en arrêt du complexe pétrochimique (CP1K) de Skikda dû à des problèmes techniques de maintenance et de sécurité, l'Algérie est devenu un pays importateur du polyéthylène. Pour contribuer à la solution de ce problème, dans ce travail nous avons fait une étude sur la faisabilité de la réhabilitation de ce complexe pétrochimique pour produire du polyéthylène localement. Après une analyse profonde des informations obtenues, cette réhabilitation est possible nécessitant certaines améliorations du quotidien du complexe dans le domaine de maintenance et de sécurité.

Summary

Today, the plastic industry knows a considerable growth through the daily demand on this matter. Plastic exists in several forms; polyethylene is the most common form of the plastic. This latter is derived from petroleum or natural gas by reaction of ethylene polymerization. After switching off the petrochemical complex (CP1K) Skikda due to several technical problems, Algeria is becoming a country importer of polyethylene from other countries in the world. To contribute in the solving of this problem, in this work we have done a study on the feasibility of the rehabilitation of this petrochemical complex for polyethylene production again locally. After a deep analysis of information obtained, this rehabilitation is possible and it needs some improvements concerning the maintenance and security.