

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED

INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Mémoire de fin d'étude
Présenté pour l'obtention du diplôme de

LICENCE ACADEMIQUE

Domaine : Sciences techniques
Filière : Hydrocarbure et chimie
Spécialité : Génie des procédés chimiques
Option : Raffinage

THÈME

**Le pétrole brut : matière
première pour la production des
polymères**

Proposé et dirigé par :

❖ **Mr.S.Boughezal**

Réalisé par :

❖ **Benammar Abdelhamid**

❖ **Moussaoui Nassereddine**

Promotion : 2011-2012

Remerciement

Louange à dieu qui nous a donné le courage, la puissance, et la patience pour terminer ce modeste travail.

Nous tenons à remercier particulièrement Mr. Boughezel, notre encadreur pour nous avoir bien suivi durant notre travail et de nous faire profiter de son savoir, ainsi de ses conseils, et pour toute l'aide, les remarques constructives qui nous ont permis d'améliorer ce travail, et qui grâce à elle nous avons pu réaliser nos objectifs

Nos précieux remerciements vont au président et membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont donné en acceptant de juger ce travail.

Nos grands remerciements aussi s'adressent à tous les enseignants de département de génie de procédé qui ont contribué à notre formation.

Merci, à tous les amis qui nous ont soutenus et encouragés pendant toute cette épreuve.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A ma mère pour sa tendresse et mon père , mon père pour sa patience et
encouragement,*

A mon seul espoir,

A mes très chers frères tarek & houssam

Et mes très chères sœurs salma Et la petite inasse

A mes chers frères d'amitié fathi Et chafik, et à tous mes amis R,N,B,H

Et tous les membres de familles BEN AMMAR

Et à tous ceux que j'aime, et ceux qui m'aiment .

B.Abdelhammid .

Dédicace

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma très chère femme

A mon amis Hakime et a més amies Hanaa

A mes frères et sœurs.

A toute ma famille.

M.Nassereddine

Les Liste des figures :

Chapitre I :

Numéro de figures	Titre	Page
01	Séparation des composants principaux par distillation	7
02	Schéma du procédé de distillation sous vide	12
03	Schéma du procédé de craquage catalytique	15

Chapitre III :

Numéro de figures	Titre	Page
01	Structure moléculaire du PEBD	34
02	Structure moléculaire du PEHD	35
03	Structure moléculaire du PEBDL	35
04	Procédé de polymérisation en autoclave du PE-BD	42
05	Procédé de polymérisation dit suspension en réacteur autoclave	43

List des abréviations :

Abréviations Utilisées	Signification
TBTS	Très Basse Teneur en Soufre
BTS	Basse Teneur en Soufre
MTS	Moyenne Teneur en Soufre
HTS	Haute Teneur en Soufre
THTS	Très Haute Teneur en Soufre
PF	Point Final
TGT	traitement des Gaz de queue
FCC	Fluid Catalytic Cracking
L.P.G.	Liquified Petroleum Gases
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PEHD	Polyéthylène à Haute Densité
PEBDL	Polyéthylènes Basse Densité Linéaires
PEBD	Polyéthylène à Basse Densité
PER	Polyéthylène Réticulé

Sommaire

<i>Introduction.....</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre I: le pétrol brut.....</i>	<i>2</i>
<i>I Introduction</i>	<i>3</i>
<i>II Histoire du pétrole brut</i>	<i>3</i>
<i>III Raffinage du pétrole brut.....</i>	<i>4</i>
<i>III-1 Structure d'une raffinerie</i>	<i>4</i>
A. Raffinerie simple	4
B- Raffinerie complexe	4
<i>III-2 Composition</i>	<i>5</i>
<i>III-3 Distillation</i>	<i>6</i>
<i>III-3.1 Distillation atmosphérique</i>	<i>6</i>
III-3.1.1 Traitement de la fraction naphta par hydrotraitement.....	10
III-3.1.2 Traitement de la coupe kérosène par hydrotraitement.....	11
III-3-1-3 Hydrodésulfuration des coupes gazole.....	11
<i>III-3.2 Distillation sous vide</i>	<i>12</i>
<i>IV- Conversion.....</i>	<i>13</i>
<i>IV-1 Alkylaton.....</i>	<i>13</i>
<i>IV-2 Isomérisation.....</i>	<i>13</i>

<i>IV-3 Reformage catalytique.....</i>	<i>13</i>
<i>IV-4 Réaction de déshydrogénation.....</i>	<i>14</i>
<i>IV-5 Craquage catalytique en lit fluide.....</i>	<i>15</i>
<i>IV-6 Hydrocraquage.....</i>	<i>15</i>
<i>V drivés issus du traitement.....</i>	<i>16</i>
<i>V-1 Les gaz liquéfiés.....</i>	<i>16</i>
<i>V-2 Les essences.....</i>	<i>17</i>
<i>V-3 Les essences spéciales pour solvant.....</i>	<i>17</i>
<i>V-4 Le kérosène.....</i>	<i>18</i>
<i>V-5 Le gaz oil ou gasoil ou gazole</i>	<i>18</i>
<i>V-6 Le fuel oil.....</i>	<i>18</i>
<i>V-7 Les huiles.....</i>	<i>19</i>
<i>V-8 Les asphaltes et les bitumes.....</i>	<i>19</i>
<i>Chapitre II : les matières polymériques.....</i>	<i>20</i>
<i>I Historique</i>	<i>21</i>
<i>II Définition.....</i>	<i>21</i>
<i>III différents types des polymères.....</i>	<i>22</i>
<i>IV préparations des polymères.....</i>	<i>23</i>
<i>IV-1 Polymérisation en chaîne.....</i>	<i>24</i>

<i>IV-2 Polycondensation</i>	25
<i>V La réaction de polymérisation</i>	25
<i>V-1 le mécanisme de réaction</i>	26
<i>V-1-1 Polymérisation en chaîne</i>	26
<i>V-1-1-1 La polymérisation radicalaire</i>	27
<i>V-1-1-2 La polymérisation cationique</i>	29
<i>V-1-1-3 La polymérisation anionique</i>	29
<i>VI Polymérisations par étapes</i>	30
<i>Chapitre III : le polyéthylène PE</i>	32
<i>I Généralités</i>	33
<i>II Type Polyéthylène</i>	34
<i>II-1 Polyéthylène à T basse densité (PEBD)</i>	34
<i>II-2 Polyéthylène à haute densité (PEHD)</i>	34
<i>II-3 Polyéthylène linéaire à basse densité (PEBDL)</i>	35
<i>III Préparation de PE</i>	36
<i>III-1 Distillation</i>	36
<i>III-2 Vapocraquage</i>	36
<i>III-3 Polymérisation</i>	36
<i>III-4 Granulation</i>	37

<i>III-5 Ecologie et recyclage</i>	37
<i>III-6 Résistance chimique vis-à-vis des fluides ..véhiculer</i>	38
<i>IV Réaction de polymérisation</i>	38
<i>IV-1 Initiation</i>	38
<i>IV-2 Propagation</i>	38
<i>IV-3 Terminaison</i>	38
A- dis mutation	39
B- recombinaison	39
<i>IV-4 Réactions de transfert</i>	39
<i>IV-5 Réactions des macro radicaux</i>	40
A- Transferts internes.....	40
B- Dégradation thermique des radicaux.....	40
<i>IV-6 Décomposition de l'éthylène</i>	41
<i>V Mise en œuvre industrielle</i>	41
<i>V-1 Procédé en autoclave</i>	41
<i>V-2 Procédé suspension en réacteur autoclave</i>	41
<i>VI Application de PE</i>	44

Introduction Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Pendant les soixante dernières années, les matériaux polymères synthétiques issus essentiellement de la pétrochimie ont été développés progressivement, avec une production mondiale d'environ 140 millions de tonnes par an. Durant cette période, les matériaux polymères ont envahi notre univers quotidien, on les retrouve dans de divers domaines à savoir, l'emballage, le bâtiment, le transport, les équipements électriques et électroniques, l'ameublement et la décoration, le loisir...etc. Ce succès est dû principalement à leur faible coût, reproductibilité à grande vitesse, excellentes propriétés mécaniques et leur durabilité (grande résistance au vieillissement et aux attaques biologiques). Cependant, le développement et l'exploitation intense de la matière plastique pour des usages courants, se sont traduits par l'accumulation de déchets non biodégradables, à durée de vie très longue, dans l'environnement. Ceci a provoqué une véritable source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des eaux .[1]

Ce mémoire traite le domaine de production des polymères synthétiques en basant sur le pétrole brut comme matière première . Il comporte trois (03) chapitres.

Le premier chapitre traite, d'une façon générale, le domaine de raffinage du pétrole brut, les différents procédés de traitement et les dérivées issus de ce traitement.

Le deuxième focalise sur le domaine des polymères (connus aussi sous le nom de macromolécules), leurs différents types, leurs caractéristiques et leurs mise en œuvre et applications.

Le troisième chapitre est consacré à un exemple de production d'un polymères, type thermoplastique, très utilisé dans notre vie quotidienne. On le trouve dans le domaine de construction, de l'emballage, du flaconnage....etc. C'est le polyéthylène PE.

Chapitre I: le pétrole brut

I Introduction :

Le raffinage du pétrole est une industrie lourde qui transforme un mélange d'hydrocarbures, appelé pétrole brut, en produits énergétiques, tels que carburant et combustibles, et en produits non énergétiques, tels que matières premières pétrochimiques, lubrifiants, paraffines et bitumes. Les produits sont ensuite acheminés vers le consommateur final, soit directement, soit à travers un réseau de distribution comprenant notamment des dépôts et des stations-service. La transformation des pétroles bruts s'effectue dans les raffineries, usines à feux continus et très automatisées, qui sont plus ou moins complexes selon la gamme des produits fabriqués et selon la qualité des pétroles bruts comparée aux exigences du marché. La complexité d'une raffinerie se traduit par le nombre d'unités de fabrication. Ces unités utilisent des procédés physiques ou chimiques que l'on peut classer en trois catégories : les procédés de séparation, les procédés de conversion et les procédés d'épuration.[1]

II Histoire du pétrole brut :

Le pétrole est connu et utilisé depuis la plus haute antiquité. Il forme des affleurements dans les lieux où il est abondant en sous-sol ; ces affleurements ont été utilisés de nombreuses façons : calfatage des bateaux, ciment pour le pavage des rues, source de chauffage et d'éclairage, et même produit pharmaceutique.

À partir des années 1850, le pétrole fait l'objet d'une exploitation et d'une utilisation industrielle. Il est exploité en 1857 en Roumanie, et en 1859 aux États-Unis, dans l'État de Pennsylvanie. À partir de 1910, il est considéré comme une matière première stratégique, à l'origine de la géopolitique du pétrole. La période 1920-1970 est marquée par une série de grandes découvertes de gisements, particulièrement au Moyen-Orient, qui fait l'objet de toutes les convoitises. Les marchés des produits pétroliers se développent également ; outre les carburants comme l'essence, le gazole et le fioul lourd, qui accompagnent l'essor des transports dans leur ensemble, l'industrie pétrolière génère une myriade de produits dérivés, au nombre desquels les matières plastiques, les textiles et le caoutchouc artificiels, les colorants, les intermédiaires de synthèse pour la chimie et la pharmacie. Ces marchés permettent de valoriser la totalité des composants du pétrole. La période 1973-1980 marque l'histoire du monde avec les premier et deuxième chocs pétroliers. À partir de 1986, le contre-choc pétrolier voit le prix du baril s'effondrer. En 2003, le prix du baril remonte, en dépit

d'une production toujours assurée et d'une relative paix mondiale, à cause de la spéculation sur les matières premières en général ; quand cette spéculation s'arrêtera brutalement en 2008, le prix du baril suivra cette évolution spectaculaire.[2]

III Raffinage du pétrole brut :

Le raffinage du pétrole désigne l'ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale. Selon l'objectif visé, en général, ces procédés sont réunis dans une raffinerie. La raffinerie est l'endroit où l'on traite le pétrole pour extraire les fractions commercialisables.

Le pétrole, qui est un mélange de différents produits hydrocarbonés, pour être utilisable dans les différentes branches de l'industrie et des moteurs à combustion, doit subir une série de traitements divers. Très souvent, la qualité d'un brut dépend largement de son origine. Selon son origine, sa couleur, sa viscosité, sa teneur en soufre, son point d'écoulement, sa teneur en minéraux varient. Aussi, la structure de chaque raffinerie doit tenir compte de tous ces facteurs.[3]

III-1 Structure d'une raffinerie :

A- Raffinerie simple :

Les premières raffineries n'étaient formées que d'une seule unité: la distillation atmosphérique. Cette pratique n'est plus viable économiquement et les raffineries les plus simples comprennent en outre des unités annexes de désulfuration et de reformage, ainsi qu'une distillation sous vide.

Les raffineries modernes comprennent en effet en plus des unités précédentes, des unités de conversion (craquage) qui permettent de transformer les fractions pétrolières les plus lourdes dont le prix est de moins en moins attractif et qui ne sont utilisables que dans des installations industrielles spécifiques, en fractions plus légères pouvant constituer un carburant ordinaire (diésel, kérosène ou essence).[1.4]

B- Raffinerie complexe :

Les raffineries complexes peuvent donc avoir, en plus des unités ci-dessus, d'autres unités dont les plus communes sont:

- Le craquage catalytique
- Le viscoréducteur
- L'isomérisation
- La polymérisation
- Le craquage à la vapeur
- Le soufflage de bitume
- La cokéfaction

Dans ce cas on dit qu'on est en conversion profonde (deep conversion). Ces techniques sont de plus en plus utilisées, du fait de l'évolution du marché : les pétroles disponibles sur le marché tendent à devenir plus lourds, tandis que la demande se déplace vers le "sommet du baril", le marché des fiouls lourds se réduit (en partie parce qu'ils sont souvent remplacés par le gaz naturel) tandis que la consommation de carburants automobiles ne cesse de croître.[3]

III-2 Composition :

La composition initiale du pétrole dépend de sa provenance ; elle va influencer fortement sur la façon dont celui-ci sera traité. L'essence a longtemps été la partie la mieux valorisée du pétrole : on avait donc tendance à favoriser les bruts légers, conduisant facilement à des coupes à haut indice d'octane. Au contraire, les bruts lourds qui contiennent plus de composés à longue chaîne (que l'on retrouve dans les bitumes), étaient mal valorisés, et nécessitaient des traitements supplémentaires pour casser ces molécules et en faire des produits vendables. Les impuretés telles que le soufre (H_2S , mercaptans) sont particulièrement peu souhaitées, elles font donc l'objet de traitements spécifiques supplémentaires, ce qui ajoute au coût de traitement.

- La formule générale de ces hydrocarbures saturés est C_nH_{2n+2} , formule dans laquelle l'indice n représente le nombre d'atomes de carbone contenu dans la molécule.
- La formule générale des hydrocarbures insaturés ayant une double liaison est C_nH_{2n} , formule dans laquelle l'indice n représente le nombre d'atomes de carbone contenu dans la molécule. Exemple : l'éthylène C_2H_4 .
- La formule générale des hydrocarbures insaturés ayant une triple liaison est C_nH_{2n-2} , formule dans laquelle l'indice n représente le nombre d'atomes de carbone contenu dans la molécule. Exemple : l'acétylène C_2H_2 . [4]

Il existe toutes sortes de bruts :

- Paraffiniques ;

- Naphténiques ;
- Aromatiques.

Ils peuvent être :

- TBTS (très basse teneur en soufre) ;
- BTS (basse teneur en soufre) ;
- MTS (moyenne teneur en soufre) ;
- HTS (haute teneur en soufre) ;
- THTS (très haute teneur en soufre).

Les outils en présence (les unités de traitement) ne sont pas toujours adaptés à traiter tous ces bruts car à leur construction, ils ne sont pas dimensionnés pour englober toute cette gamme de bruts.[5]

III-3 Distillation :

La distillation est un procédé qui consiste à séparer les différents composants d'un mélange liquide en fonction de leur température d'ébullition. Quand on chauffe un liquide constitué de plusieurs produits, la vapeur qui s'échappe au commencement de la distillation comporte une majorité du produit le plus volatil, appauvrissant ainsi le mélange initial. Cette vapeur est collectée, et en se refroidissant, retrouve sa forme liquide : ce liquide est enrichi en composants les plus volatils, mais il n'est pas pur. Le pétrole est constitué du mélange d'un nombre très élevé de produits ; on ne cherche donc pas à obtenir des produits purs, mais plutôt des "coupes", c'est-à-dire des mélanges plus simples, constitués de produits aux caractéristiques homogènes, qui par la suite subiront un traitement adapté à leur famille, en vue de fabriquer un certain type de produits. C'est donc l'opération essentielle et initiale que subit le pétrole en arrivant à la raffinerie.[6]

VI-3-1 Distillation atmosphérique :

La distillation dite "atmosphérique" est ainsi appelée car elle est conduite à la pression atmosphérique. La totalité du flux traversant cette étape, elle est menée dans l'unité la plus importantes de la raffinerie, et détermine sa capacité maximum.

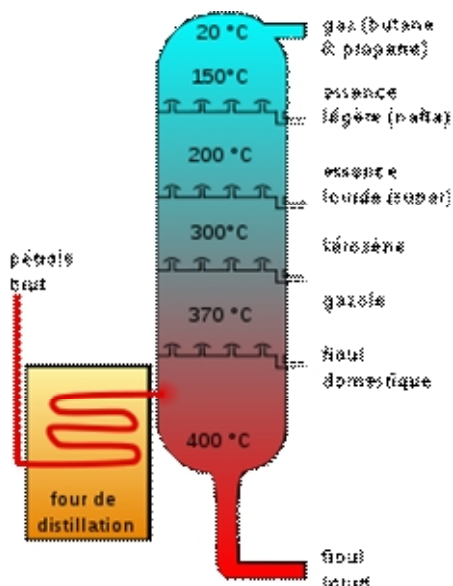


Figure (01) : Séparation des composants principaux par distillation

Chaque hydrocarbure pur possède des caractéristiques chimiques et physiques spécifiques. Le raffinage consiste à utiliser d'abord les caractéristiques physiques de chacun des composants contenus dans le mélange telles que la température d'ébullition pour les séparer et extraire des fractions primaires. Cette opération est appelée la distillation. Tout comme chez le bouilleur de cru, on chauffe le pétrole dans une colonne fermée qu'on appelle la colonne de distillation atmosphérique et grâce à la différence de température d'ébullition des composants en présence et avec la vaporisation des fractions plus ou moins légères, on recueille à différents niveaux de la colonne des fractions de produits légers, intermédiaires, moyens et lourds.

La distillation atmosphérique se fait dans une colonne munie d'un certain nombre de plateaux perforés et munis de clapets, en général de 30 à 50 plateaux, conduisant à une distillation fractionnée. Après cette première distillation, la partie résiduelle est envoyée dans une autre colonne, moins haute et comportant moins de plateaux qu'on appelle la colonne de distillation sous vide.

En effet, cette fraction résiduelle, appelée «résidu atmosphérique» contient des hydrocarbures à longues chaînes et plus les chaînes sont longues plus elles sont fragiles, dont susceptibles d'être scindées en plusieurs morceaux si le chauffage continue sous la pression atmosphérique. Afin d'éviter ces coupures intempestives de chaînes, on fait la séparation des produits de ce résidu atmosphérique sous un vide relatif correspondant à une pression d'environ 40 mm de mercure (la pression atmosphérique correspond à 760 mm de mercure).

Ce vide relatif permet d'abaisser la température d'ébullition des composants, donc il faut moins chauffer ces produits. Comme il a été dit plus haut, le pétrole est un mélange d'hydrocarbures, et la distillation atmosphérique ne cherche pas à séparer les corps purs les uns des autres, mais seulement à les séparer en fractions. C'est aussi la première étape dans le traitement du pétrole.

En voici le déroulement plus détaillé :

Le brut qui arrive, passe à travers un premier train d'échangeurs pour être chauffé à la bonne température (vers 110 °C), puis il est dessalé s'il contient beaucoup de sel dans une unité de «dessalage» où, par adjonction d'eau douce et d'un champ électrostatique, ce brut est déchargé de son sel.

Le brut passe ensuite dans un deuxième train d'échangeurs, puis dans un four où sa température est portée à environ 360 °C. Il entre après dans la première colonne de fractionnement (colonne de distillation atmosphérique). C'est une colonne à plateaux munis de calottes et de clapets.

Comme le brut arrive sous une pression élevée et que la colonne est sous pression atmosphérique, il y a une détente brutale qu'on appelle «flash» des produits en présence. Cette détente brutale fait évaporer en vapeur la fraction légère du brut contenant des composants légers vers la partie haute de la colonne, appelée «section de rectification». Une deuxième fraction, plus lourde, se condense sous forme de liquide et tombe vers le bas, dans la portion inférieure de la colonne dite «section d'épuisement», au fond de la colonne. Pour réaliser l'échange de matière, base de tout fractionnement par distillation, les vapeurs ascendantes doivent entrer en contact avec la fraction liquide descendante circulant à contre-courant dans la colonne.

Dans ce but, une partie du liquide obtenu en haut de la colonne par condensation de vapeurs qui y parviennent est réinjectée sous forme de reflux en tête de colonne. Sa vaporisation progressive provoque la condensation d'un nombre sensiblement égal de molécules (de parties) plus lourdes qui rétrogradent vers les plateaux immédiatement inférieurs.

En lavant ainsi, par transfert de chaleur et de masse, les vapeurs ascendantes, le liquide descendant s'enrichit de tous les constituants lourds. La phase vapeur qui monte vers les plateaux supérieurs absorbe au contraire tous les constituants légers et la concentration de ceux-ci est de plus en plus grande dans cette phase.

Il s'établit de la sorte dans la colonne, de haut en bas, un gradient croissant de température puisque celle-ci s'élève à 110 °C en haut de colonne pour atteindre 350 °C en fond de

colonne. L'échange de matières entre vapeur et liquide constitue ce qu'on appelle le taux de reflux.

Plus le « taux de reflux » est élevé, meilleure est la séparation des différents produits. Ce taux tourne en général autour de 7 dans la colonne atmosphérique. Par des soutirages latéraux, placés aux bons endroits tout au long de la hauteur de la colonne, on recueille en tête de colonne la fraction la plus légère contenant des gaz liquéfiés et du naphta, ensuite un peu plus bas du kérosène, du gazole léger, des gazoles moyen et lourd et fractions soutirées latéralement sont soumises, en plus, à un fractionnement complémentaire appelé « stripping » dans des colonnes annexes appelées « strippers », afin d'éliminer les fractions légères encore dissoutes. Ceci se fait par injection de vapeur d'eau, à contre-courant. Le résidu peut être utilisé directement dans la fabrication de fuels lourds commerciaux ou subir une nouvelle distillation appelée distillation sous-vide.

Bien entendu, toutes ces fractions qu'on vient de soutirer à la colonne de distillation atmosphérique résultent d'une séparation primaire et toutes vont être utilisées comme charges (en quelque sorte comme matières premières) (feedstock) pour alimenter d'autres unités de traitement de la raffinerie.

La colonne de distillation elle-même, de forme cylindrique, est constituée de plateaux perforés de trous et munis de calottes et de clapets. Ces plateaux sont placés les uns au-dessus des autres. En général, le nombre de plateaux est d'une quarantaine (entre 30 et 50 dépendant de la gamme de bruts qu'on veut y traiter). La colonne possède une entrée qui se situe un peu au-dessus du fond de la colonne pour l'arrivée du brut à traiter. différents produits pendant la distillation. Par ailleurs, cette colonne comporte différentes sorties (ou soutirages) pour extraire les L'emplacement de l'entrée du brut ainsi que l'emplacement des sorties des fractions ne sont pas faits au hasard, mais calculés de manière à pouvoir traiter une gamme de bruts de différentes qualités.

Pour les soutirages de produits, en tête de la colonne, on trouve la sortie des gaz et des produits légers qui forment la coupe naphta total. Sur le côté de la colonne, et de haut en bas on trouve le soutirage :

- Du kérosène,
- Du gazole léger,
- Du gazole moyen,
- Du gazole lourd

Et en fond de colonne la sortie

- Du résidu atmosphérique.

Après ce traitement préliminaire, toutes les fractions soutirées vont servir de charges (feedstocks) pour alimenter les autres unités de traitement en aval. Nous allons examiner ces unités en partant de la fraction la plus légère c'est-à-dire celle soutirée en tête de la colonne de distillation atmosphérique.[1.5]

III-3-1-1 Traitement de la fraction naphta par hydrotraitement :

La fraction naphta, sortie en tête de colonne contient un mélange de tous les gaz et du naphta total (point final (PF) d'ébullition 180 °C, ou 150 °C si les besoins en kéro sont élevés). Avant de faire la séparation en différentes petites fractions, on va passer ce naphta dans une unité d'hydrotraitement afin d'enlever tout le soufre qu'il contient.

Cette unité consiste en une boucle véhiculant de l'hydrogène, pressurisé par un compresseur, au travers d'un réacteur contenant un catalyseur. Celui-ci facilite la transformation des composés soufrés en H_2S , plus facile à évacuer. La réaction étant consommatrice d'hydrogène, un appoint est fait en permanence, en général depuis l'unité de reformage catalytique, productrice d'hydrogène. L'essence et l' H_2S formé sont séparés dans des ballons séparateurs successifs, dans lesquels on va soutirer un gaz riche en hydrogène renvoyé dans la boucle et une essence riche en H_2S . L'essence est ensuite strippée : elle est ainsi débarrassée de l' H_2S qui est évacué en tête du stripeur, sous forme de gaz acides traités. Ce concept de boucle réactionnel est identique pour les unités d'HDS de gazole. La fraction du naphta total issue de l'hydrotraitement et débarrassée de son soufre est envoyée comme charge dans un stabilisateur (ou fractionnateur). Cette colonne fonctionne avec un taux de reflux très élevé sous une pression de l'ordre de 5 à 10 bars afin d'éliminer tous les gaz et ajuster la tension de vapeur de la coupe naphta. À la sortie de cette unité, tous les gaz C4- (c'est-à-dire le butane et tous les gaz plus légers que celui-ci) sont envoyés vers le « gas plant » pour être traités.

Dans le stabilisateur (appelé encore débutaniseur) le naphta qui reste est séparé en deux fractions : le naphta léger et le naphta lourd. Le premier a un point final de distillation de 80 °C (ou de 100 °C) et le dernier peut avoir un point final de distillation de 150 °C ou de 180 °C selon qu'on cherche à avoir un kéro court ou un kéro long.

En effet si on a besoin de fabriquer une grande quantité de kérosène, dans ce cas, on coupe le naphta à 150 °C, dans le cas contraire, on fixe le point final de distillation à 180 °C et parfois même vers 185 à 190 °C.

Le naphta léger est envoyé au stockage comme base de mélange (ou blende stock en anglais) pour être utilisé plus tard dans la fabrication des carburants.

Le naphta lourd est envoyé ensuite en charge (feedstock) pour alimenter l'unité de « reformage catalytique ». Il faut signaler ici que les naphas légers, lourd et total stabilisés peuvent également être envoyés en charge (liquide ou vapeur) au vapocraqueur.[1.6]

III-3-1-2 Traitement de la coupe kérosène par hydrotraitement :

Selon les besoins du moment, le raffineur peut fixer le point initial de coupe du kérosène à 150 °C ou à 180 °C. Le point final de distillation de cette coupe est en général de 225 °C mais peut aussi aller jusqu'à 250 °C. Si cette coupe est issue d'un brut TBTS (Très Basse Teneur en Soufre), il est inutile de la traiter. Si elle est issue d'un brut contenant du soufre, on envoie cette coupe vers l'unité d'hydrotraitement afin d'enlever tout le soufre que celle-ci contient. Celui-ci, en présence d'hydrogène, va former de l'hydrogène sulfuré qui va être envoyé vers le réseau de gaz Riche en H₂S et envoyé en charge d'une unité Claus (Sauvegarde de l'environnement).[7]

III-3-1-3 Hydrodésulfuration des coupes gazole

Le gazole (léger ou moyen) issu de la distillation atmosphérique, s'il vient d'un brut TBTS est envoyé tel quel au stockage de produits intermédiaires qui vont servir aux différents mélanges.

Par contre, s'il est issu d'un brut sulfureux (MTS ou HTS), il doit passer comme charge à l'hydrodésulfuration pour le désulfurer. Comme dans l'hydrotraitement, l'hydrodésulfuration est un traitement à l'hydrogène en présence de catalyseur afin de transformer le soufre contenu dans le gazole en sulfure d'hydrogène (H₂S) et ce gaz est envoyé dans une unité d'absorption aux amines. Dans celle-ci, l'H₂S est lavé à la DEA dans un absorbeur. Le gaz lavé est envoyé au réseau fuel-gaz de la raffinerie, la DEA chargée en H₂S est traitée dans un régénérateur : elle y est distillée, l'H₂S est récupéré en tête de colonne. Il est envoyé vers une "usine à soufre", basée sur le procédé Claus pour en faire du soufre liquide. Le durcissement de la législation concernant les rejets à l'atmosphère entraîne l'installation d'un traitement supplémentaire en aval des usines à soufre, les TGT (traitement des gaz de queue), qui approfondit encore la conversion de l'H₂S et améliore la qualité des rejets.[8]

III-3-2 Distillation sous vide :

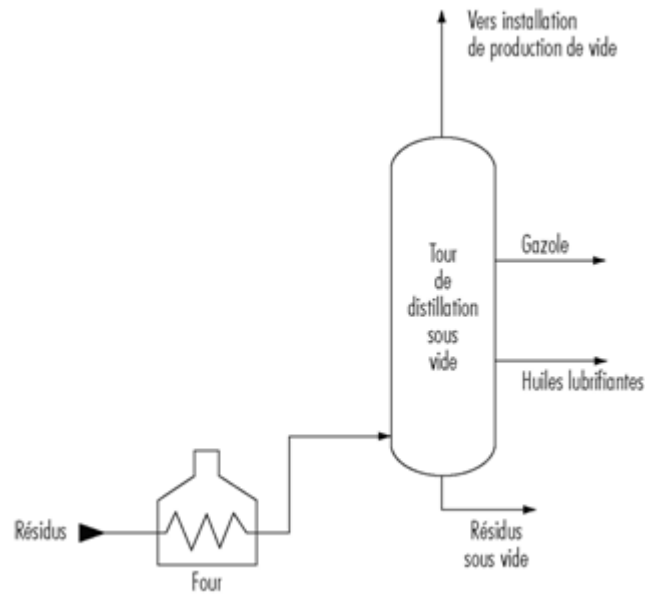


figure2 : Schéma du procédé de distillation sous vide

En fond de colonne de distillation atmosphérique, il reste un résidu dont le point initial est de 380 °C (parfois le PI est de 390 à 400 °C). Comme il a été dit au départ, tout l'objectif du raffinage est dirigé vers la transformation, par des procédés divers, des composants hydrocarbonés à longues chaînes en des composants à chaînes courtes contenant un nombre de carbone, si possible, dans les environs de $C_8 - C_{10}$. Ceci pour avoir le maximum de fractions légères à hautes valeurs commerciales.

Le résidu atmosphérique est envoyé comme charge à l'entrée de la colonne sous vide. En effet, tous les composants hydrocarbonés qui ne peuvent être soutirés dans la colonne atmosphérique, sans subir un phénomène de craquage thermique, à cause de leur point d'ébullition trop élevé à la pression atmosphérique, sont distillés ici sous un vide relatif. La colonne sous vide est constituée seulement de 8 à 20 plateaux ou de garnissage (ou une alternance des deux), fonctionnant sous une pression de l'ordre de 40 mm de Hg (mercure) (la pression atmosphérique est égale à 760 mm de Hg).

Ici la vaporisation de la charge est favorisée par une injection de vapeur d'eau et le vide est réalisé à l'aide d'une série d'éjecteurs à vapeur

Donc, on peut soutirer à la sortie de la colonne sous vide du:

- Gazole sous-vide,
- Distillat léger sous-vide,
- Distillat lourd sous-vide,

- Résidu sous-vide.

Les deux premières fractions peuvent servir de compléments dans les différents mélanges de produits finis, mais aussi comme charges pour une unité de craquage catalytique (ex. : le FCC (Fluid Catalytic Cracking)). Quant au résidu sous-vide il va servir de charge au viscoréducteur. Ici il faut signaler aussi qu'on peut envoyer également le résidu atmosphérique comme charge de viscoréducteur si celui-ci est trop visqueux.[5.9]

IV Conversion :

IV-1 Alkylation :

L'alkylation est une opération qui fait la synthèse des paraffines ramifiés à partir de l'isobutane et d'oléfines légères pour avoir des composants de carburants à haut indice d'octane. C'est l'opération inverse d'un craquage. La réaction est faite en phase liquide en présence d'un catalyseur qui peut être de l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de l'acide fluorhydrique (FH). Le composé obtenu est désigné sous le nom d'alkylat dans le jargon pétrolier et qui entre dans la composition des essences.

IV-2 Isomérisation :

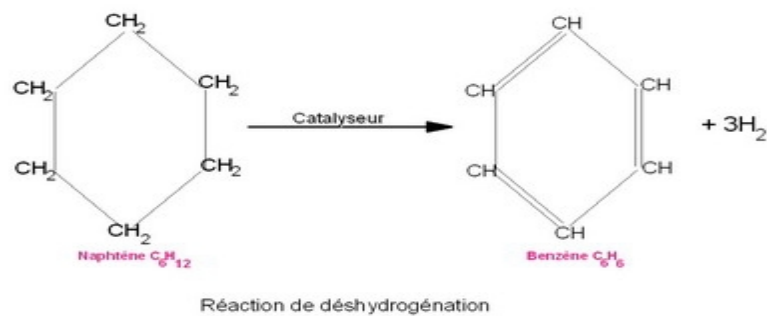
L'isomérisation est une opération qui permet de transformer une paraffine linéaire en paraffine isomérée dans le but d'augmenter son indice d'octane. La charge d'une unité d'isomérisation est le naphta léger (C5-C6). Le composé obtenu est désigné sous le nom d'isomérat dans le jargon pétrolier, et qui entre dans la composition des essences.

IV-3 Reformage catalytique :

Le reformage catalytique a pour objectif de transformer les constituants naphéniques en constituants aromatiques à haut indice d'octane servant de base au mélange des essences. L'unité de reformage est constituée essentiellement d'une série de trois réacteurs contenant du catalyseur et un fractionnateur servant à séparer les différents produits à la sortie des réacteurs. Ce catalyseur est très sensible à la présence de produits sulfurés et azotés, aussi la charge de reformage doit être exempte de soufre, d'azote et de leurs dérivés. La réaction se passe sous basse pression (<10 bar) et à haute température de l'ordre de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹ avec production d'hydrogène venant des molécules naphéniques. C'est une réaction endothermique. En effet, les liaisons dans les molécules naphéniques s'ouvrent et libèrent de l'hydrogène et ces molécules donnent naissance à des molécules aromatiques dont le chef de

file est le benzène. Le benzène est un hydrocarbure aromatique qui se présente sous la forme d'un hexagone ayant 3 doubles liaisons dont la formule chimique est C_6H_6 . [9]

IV-4 Réaction de déshydrogénation :



Dans l'unité c'est par déshydrogénation partielle du cyclohexane (C_6H_{12}) que l'on obtient du benzène. Ci-contre la représentation de la réaction générale de déshydrogénation dans les réacteurs en présence de catalyseur.

La charge de l'unité peut venir de différentes unités telles que le naphta lourd de la distillation atmosphérique après passage à l'hydrotraitement ou bien de l'hydrocraqueur

À la sortie du fractionnateur on trouve les produits suivants :

- Hydrogène
- Fuel gaz
- Coupe Propane/Butane
- Coupe pentane
- Reformate, qui entre dans la composition des essences

L'hydrogène est utilisé pour l'hydrotraitement et l'hydrodésulfuration, Le fuel gaz est envoyé au réseau fuel gaz, La coupe C3/C4 est envoyée en charge vers le gas plant, La coupe pentane ainsi que le reformat sont envoyés au stockage pour servir de base aux mélanges de carburants. [5]

IV-5 Craquage catalytique en lit fluide :

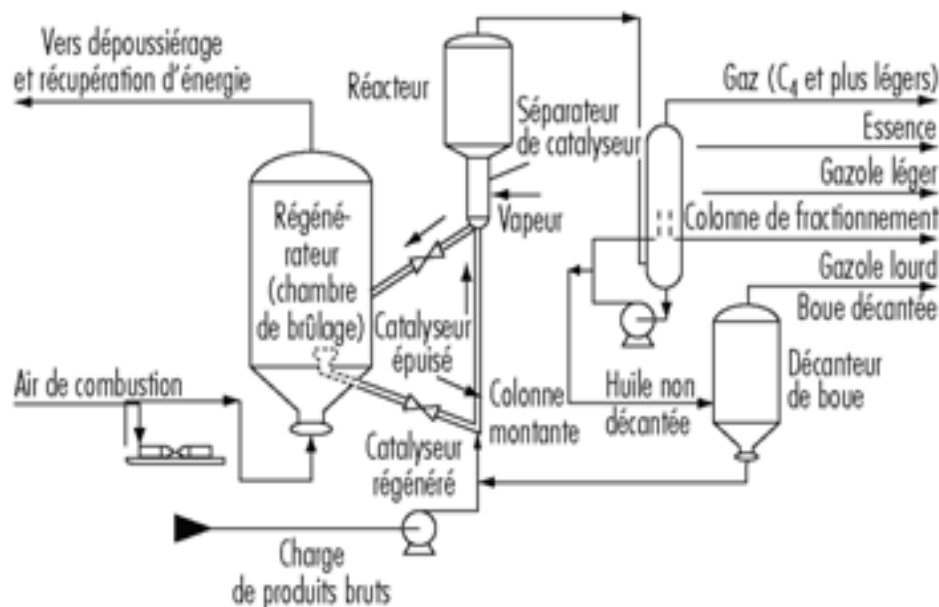


Figure (03) : Schéma du procédé de craquage catalytique

Le craquage catalytique en lit fluide est un procédé de raffinage qui a pour but de transformer, en présence d'un catalyseur, les coupes lourdes à longues chaînes d'hydrocarbures en coupes légères pour être utilisées dans la fabrication du carburant. Comme toujours, l'objectif est d'avoir le maximum de produits à haute valeur marchande. En présence du catalyseur, à haute température (450 à 550 °C) et à pression atmosphérique, on casse les grosses molécules hydrocarbonées pour avoir de petites molécules ayant un indice d'octane élevé.

Les premiers catalyseurs étaient constitués par des silices-aluminés dont le caractère acide active la rupture des liaisons entre les atomes de carbone. Ces catalyseurs ont été améliorés par l'incorporation des tamis moléculaires et de terres rares. Ainsi les opérations de craquage peuvent être conduites à des températures moins élevées sous pression normale. Les dépôts de coke constituent un problème technologique principal à résoudre car il impose une régénération permanente du catalyseur.[9]

IV-6 Hydrocraquage :

L'hydrocraquage est un procédé permettant de convertir des Distillats lourds de pétrole en coupes légères à haute valeur marchande. Ce procédé est mis en œuvre sous une forte

température de l'ordre 250 à 450 °C et une forte pression d'hydrogène (entre 50 et 150 bars), en présence d'un catalyseur en lit fixe.

À cette température, il y a craquage des molécules longues et apparition des molécules oléfiniques. Mais en présence d'hydrogène sous haute pression, il y a hydrogénation partielle de ces oléfines et aussi des aromatiques formés. Des intermédiaires lourds sont à l'origine de la formation du coke. Il faut signaler également qu'avec ce procédé, la consommation d'hydrogène est assez importante, de l'ordre de 200 à 700 m³ d'H₂/m³ de charge. Le procédé industriel souvent utilisé vient des États-Unis, c'est l'hydrocraqueur de Chevron. Les charges utilisées dans ce procédé sont des distillats légers et lourds sous-vide ainsi que du distillat lourd de viscoréducteur.

Les effluents issus de l'unité et après fractionnement sont :

- Le fuel gaz dirigé vers le réseau de gaz combustible,
- La coupe C3/C4 ; cette coupe contient une bonne quantité d'oléfines (du butadiène et des butènes),
- Le naphta léger servant aux mélanges de carburants,
- Le naphta lourd utilisé comme charge de reformeur,
- Le kérosène pour pool kéro,
- Le gazole pour pool gazole,
- Le résidu pour pool fioul.[7.9]

V drivés issus du traitement:

Il n'est pas possible de séparer un pétrole quelconque en chacun de ses milliers de constituants. C'est pourquoi, un pétrole brut est découpé en coupes ou fractions pétrolières caractérisées par des propriétés moyennes telles que celles qui viennent d'être décrites. Le pétrole lui-même est aussi caractérisé par ces propriétés moyennes. Chaque fraction pétrolière contient également plusieurs substances différentes. Ce qui suit, décrit les principales fractions que l'on peut rencontrer dans les usages. Celles-ci sont classées selon leur volatilité décroissante.

V-1 Les gaz liquéfiés:

C'est la fraction pétrolière la plus légère. Elle est désignée par le terme générique de L.P.G. (Liquified Petroleum Gases) ou L.G.P. Cette fraction est essentiellement constituée par

le propane et le butane, mais aussi, dans des proportions moindres, par le propène et le butène, ainsi que fort peu de méthane et assez peu d'éthane. De toute manière, ces dernières proportions ne doivent pas être trop élevées pour éviter une trop forte tension de vapeur surtout en été (danger d'explosion).

Comme gaz indésirables dans cette fraction, on va aussi trouver de l'azote (N_2), du dioxyde de carbone (CO_2), du sulfure d'hydrogène (H_2S), de l'eau vapeur (H_2O) et de l'hélium (He). Le sulfure d'hydrogène est de loin le plus embêtant quoiqu'on ne l'élimine pas entièrement du L.P.G. car son odeur particulièrement nauséabonde permet la détection des fuites.

Le méthane ou gaz naturel est parfois abusivement considéré comme un L.P.G. mais il a ses propres gisements, qui se situent bien souvent près de ceux de pétrole. Les gaz liquéfiés du pétrole pour les automobiles doivent avoir une teneur de 20 à 50% en volume de propane et propène et une pression de vapeur à 50 C d'une dizaine de bars.[10]

V-2 Les essences :

Juste après les L.P.G., la fraction essence contient essentiellement des hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone se situe de 5 à 10 (un peu de butane car les frontières ne sont pas aussi nettes). Comme cette fraction est principalement utilisée dans les moteurs, ses caractéristiques sont orientées en vue de cet usage. Le problème de la production des essences est assez complexe. Elle doit être en quantité suffisante pour satisfaire la demande et en qualité conformes aux exigeantes normes pour la préservation de l'environnement et l'évolution de la consommation. Cependant, les spécifications de l'essence sont essentiellement de nature physiques. La densité, d'environ 0.75, est en relation directe avec le rendement énergétique du moteur compte tenu de l'importance du débit au carburateur. C'est donc une caractéristique importante à respecter.

V-3 Les essences spéciales pour solvant :

Cette fraction pétrolière contient des hydrocarbures de 5 à 10 carbones de nature plus cycliques. En général, les cycliques ont des températures d'ébullition et des densités plus élevées que les non cycliques correspondants. Cette fraction, qu'on ne distingue plus toujours, est produite pour fournir des solvants. Il arrive qu'elle soit qualifiée d'essence lourde. Par exemple, le white spirit (intervalle d'ébullition de 135 C à 205 C), l'éther de pétrole ou essence

B (intervalle d'ébullition plus étroit de 60 C à 80 C). Cette fraction n'est pas nécessairement produite en grandes quantités, cela dépend des besoins, d'ailleurs elle est très souvent craquée.

V-4 Le kérosène :

Cette fraction, appelée aussi carburéacteur se situe juste en dessous des essences et elle contient des hydrocarbures comptant approximativement 10 à 14 carbones. Le kérosène ou carburéacteur est utilisé pour l'éclairage ou comme carburant pour les réacteurs d'avions civils ou militaires.

L'intervalle d'ébullition du kérosène pour éclairage (pétrole lampant) va de 150 C à 300 C, tandis que celui du kérosène pour avion à réaction, va de 165 C à 240 C (plus étroit donc), voire de 200 C à 280 C pour les avions à réaction civils.

Dans les deux cas, on veille à la teneur en aromatique (cycles fortement insaturés difficiles à brûler) pour éviter la formation de fumées. La limite est située à 25%. [9.10]

V-5 Le gaz oil ou gasoil ou gazole :

Cette fraction contient des hydrocarbures comptant de 14 à 20 carbones. Son intervalle d'ébullition va de 200 C à 350 C, sa densité tourne aux alentours de 0.8 à 0.9 et sa viscosité est comparable à celle des huiles. Cette fraction est utilisée notamment comme carburant pour moteurs diesel pour lesquels il est intéressant d'avoir son indice de cétane en vue de l'améliorer mais comme il y a généralement surproduction de gaz oil, ce produit est une matière première pour l'industrie organique. Il est donc utilisé comme combustible ou comme matière première. Bien souvent, on confond, ou plutôt on utilise, indifféremment le nom gaz oil avec diesel.

Le fuel domestique ou mazout correspond à peu près à la même fraction que le gasoil mais le point final de distillation est légèrement plus élevé. Pour ces fractions, une caractéristique importante est le point de congélation ou d'écoulement qui peut varier de -20 C en saison hivernale à 7 C en saison plus clémente.

V-6 Le fuel oil :

Cette fraction contient aussi, comme le gaz oil, des hydrocarbures comptant de 14 à 20 carbones mais plus cycliques ou encore les premiers hydrocarbures avec plus de 20 C. Son

indice de cétane est plus faible (< 40). Une partie du fuel oil est utilisé notamment comme combustible domestique et il doit alors contenir 1% de soufre maximum.

Les fuels oils plus lourds (C 20 et plus), faisant aussi partie de cette catégorie sont plutôt réservés à l'usage industriel, leur viscosité est plus élevée et leur teneur en soufre est comprise entre 2 et 4%. Différentes qualités de fuels lourds sont proposés aux utilisateurs industriels.

V-7 Les huiles :

La fraction huile sont des hydrocarbures à 20 carbones et plus. Ces huiles sont préparées à partir des distillats de la distillation sous vide. On distingue les huiles légères, peu visqueuses, des huiles lourdes, plus visqueuses, selon les usages.

Les huiles obtenues peuvent également alimenter des unités de conversion de ces hydrocarbures en hydrocarbures plus légers ou servir de diluant pour les fuels lourds ou encore être utilisées en lubrification.[9]

V-8 Les asphaltes et les bitumes :

Ce sont les fractions les plus lourdes, souvent résidus de la distillation du pétrole brut. Par conséquent, ils contiennent tous les éléments lourds (métaux, soufre, etc.) qui font partie du pétrole et qui ne sont pas tellement désirés.

Dans ces fractions lourdes carbonées ($C > 40$), on distingue les asphaltes, qui sont la partie du pétrole insoluble dans le pentane liquide. Leur aspect est celui d'une matière résineuse noire et compacte. Et les bitumes, les produits les plus lourds, véritables résidus de la distillation (ils ne sont jamais distillés), matière semblable à l'asphalte mais encore plus épaisse. Une propriété importante de l'asphalte et du bitume est d'être très noire, ce qui leur invisible la nuit.

Les cokes de pétroles font aussi partie de cette catégorie. Ils s'apparentent au coke du charbon, on peut l'utiliser comme combustible ou encore pour faire des électrodes de graphite.[10]

Chapitre II : les matières polymériques

I Historique:

Bien que l'homme ait depuis longtemps utilisé des polymères naturels, comme les fibres textiles par exemple, il faut attendre 1830 pour que la science s'y intéresse. Au départ, on a transformé chimiquement des polymères naturels pour générer des polymères artificiels. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 par Goodyear et la production de nitrocellulose pour remplacer la soie en sont les deux grands exemples.

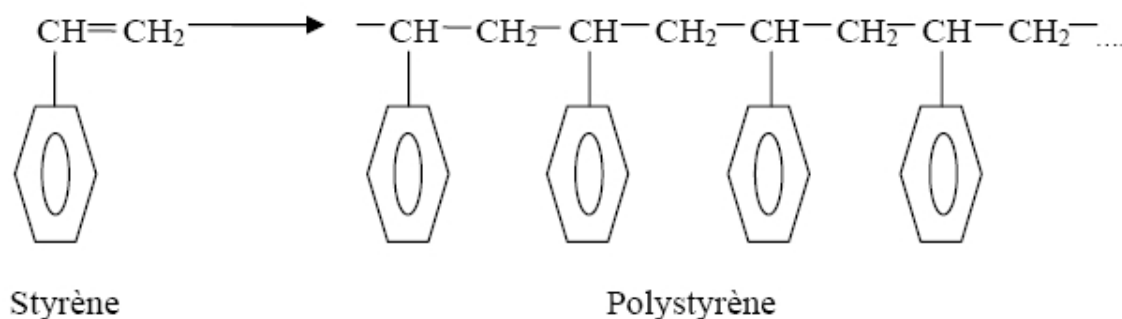
Le terme polymère est pour la première fois utilisé en 1866 par Berthelot lors d'une de ses observations, il désigne ainsi probablement le premier polymère synthétique reconnu, le polystyrène.

Une étape importante est franchie avec la production industrielle de polymères synthétiques, comme la bakélite en 1910.

Même si la notion de macromolécule est présagée au début du XIXe siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Cette notion n'apparaît que tardivement dans l'histoire de la chimie, dans les années 1920, avec les travaux d'Hermann Staudinger. Il est le premier à proposer la notion de polymère comme connue aujourd'hui, il a ainsi ouvert la voie à la science et à la technologie des polymères[11].

II Définition:

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « plusieurs parties » (many parts). Il est formé par la jonction de plusieurs petites unités chimiques connues sous le nom de monomères « parties uniques » (single parts)[12].



On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés). Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides...[13].

III DIFFERENTS TYPES DE POLYMERES :

Les polymères d'origine biologique sont familiers dans la nature : les muscles se composent de très grandes protéines myosines, les cheveux sont principalement en kératine, et l'ADN et l'ARN sont bien connues comme étant des macromolécules du code génétique[14] . Contrairement aux macromolécules organiques, les polymères synthétiques sont des matériaux qui, par définition, peuvent être préparés dans le laboratoire. Ils peuvent être synthétisés à partir de monomères préparés à partir de produits organiques (hydrocarbures) La structure d'une macromolécule, du point de vue nature chimique et de point de vue conformation spatiale, a un rapport essentiel avec les propriétés finales attendues pour l'utilisation du matériau (pur ou composite) élaboré à partir de cette macromolécule. L'arrangement moléculaire a un rôle fondamental dans la structure des macromolécules. Une chaîne de polymère représentée simplement en termes de perles liées ensemble (molécules ou monomères), peut avoir plusieurs types de structures [15].

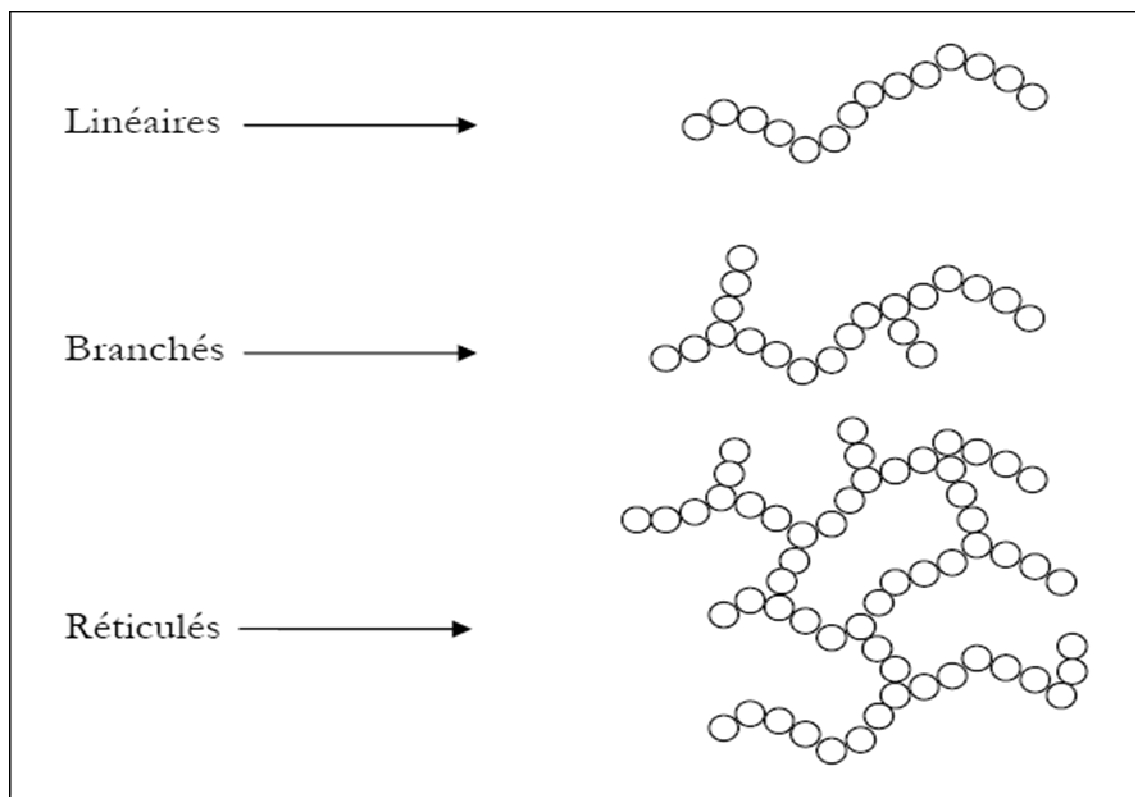


Figure (1) : Représentation schématis des différentes structures moléculaires des polymères.

Les polymères linéaires et branchés sont solubles dans les solvants organiques et fusibles. Ces polymères ont un comportement thermoplastique c'est-à-dire qu'ils sont liquides à haute température.

Les polymères réticulés constituent des réseaux tridimensionnels insolubles et infusibles certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale, les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs (fonctionnalité >2).

En présence de solvants, ils gonflent plus ou moins fortement en fonction des caractéristiques du solvant [ex : les polyacrylates]. C'est en étudiant la variation du taux de gonflement pour différents échantillons que l'on peut déterminer la masse moléculaire moyenne entre les liaisons pontales, celle-ci est une moyenne en nombre [16].

IV PREPARATION DES POLYMERES :

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

- La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.
- La polycondensation (polymérisation par étapes, pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate)).[17]



IV-1 Polymérisation en chaîne:

Une polymérisation en chaîne est une polymérisation dans laquelle la croissance d'une chaîne polymère résulte exclusivement d'une ou plusieurs réactions entre monomère et site réactif de la chaîne polymère, avec régénération du ou des sites réactifs à la fin de chaque étape de croissance. Une polymérisation en chaîne comporte des réactions d'amorçage et de propagation et peut également inclure des réactions de terminaison et de transfert de chaîne.

Pour qu'une polymérisation en chaîne se développe, il faut la création de centres actifs qui ne préexistent pas dans le monomère. Ces centres actifs (équivalents des intermédiaires réactionnels en cinétique chimique) peuvent être des carboradicaux, carbocations, carbanions... Ce sont eux qui permettent la croissance de la chaîne.

À la différence de la polymérisation par étapes, on obtient des polymères de degré moyen beaucoup plus élevé (n de 10^3 à 10^6) en des temps beaucoup plus courts (t de 1 s à 1 min). Un centre actif additionne une molécule de monomère en un temps très bref (de l'ordre de 10⁻⁵ s) et donne naissance à un nouveau centre actif.

Parmi les monomères susceptibles de polymériser par polymérisation en chaîne, figurent:

- Les monomères contenant des liaisons insaturées;
 - Carbone - carbone : alcènes (vinyle), alcynes;
 - Carbone - oxygène : aldéhydes, cétones.

- Les hétérocycles : éthers cycliques, lactames. Dans ce cas la polymérisation s'effectue par ouverture de cycle.

IV-2 Polycondensation :

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥ 2). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule.

03 types de réaction de polycondensation sont distingués :

- ✓ Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- ✓ Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.
- ✓ Polymérisation par recombinaison des radicaux.[18]

V La réaction de polymérisation :

La polymérisation désigne la réaction chimique ou le procédé par lesquels des molécules de bas poids moléculaires (par exemple des hydrocarbures de 2 à 10 atomes de carbone) réagissent entre elles pour donner des molécules de poids moléculaires dix, cent ou des millions de fois plus grands. Dans cette définition, les molécules de bas poids moléculaires sont les monomères et celles de poids moléculaire élevés sont des polymères.

En général, en présence de réactifs (catalyseurs...) et sous l'action de la chaleur et de la pression, il se forme des chaînes macromoléculaires constituées de motifs de répétition. On obtient des polymères, de masses molaires éventuellement élevées :

- Monodimensionnels (linéaires ou ramifiés) car issus de monomères bivalents ;

- Ou tridimensionnels, issus de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux, ou de la réticulation de polymères monodimensionnels.

On distingue les polymères synthétiques comme le polyéthylène, par opposition aux polymères d'origine naturelle tels la cellulose et les artificiels comme l'acétate de cellulose qui sont préparés par modification chimique de polymères d'origine naturelle.

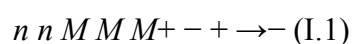
En industrie textile, la polymérisation est le processus chimique par lequel des résines ou des plastiques sont fixés à des matières textiles au moyen de la chaleur. Catégories de polymérisations Les réactions de polymérisation peuvent être classées selon deux critères :

- La formation ou non d'un coproduit de faible masse moléculaire lors de la polymérisation :
 - Polycondensations : ces réactions classiques de la chimie organique portent sur des monomères polyfonctionnels. Elles se font avec départ de petites molécules souvent éliminées au fur et à mesure de leur apparition dans le milieu pour déplacer l'équilibre réactionnel : H_2O (souvent), HCl , NH_3 , etc. On emploie parfois les catalyseurs classiques utilisés avec les petites molécules. Le polymère résultant de la polycondensation est appelé polycondensat. Exemples : polyestérifications, polyamidifications,
 - Polyadditions : ce sont des réactions de polymérisation ionique (anionique ou cationique) par ouverture de la double liaison d'un composé carbonyle ou par ouverture d'un hétérocycle. Elles se font sans élimination de petites molécules.[19]

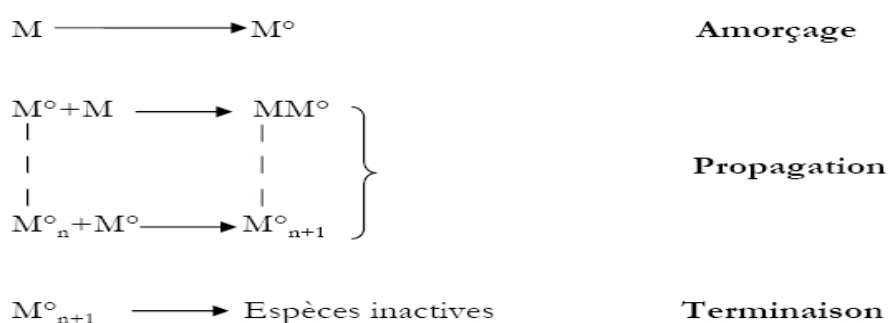
V-1 le mécanisme de réaction :

V-1-1 Polymérisation en chaîne :

Une réaction de polymérisation en chaîne, est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif noté *) [20] . On peut la schématiser par :



La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagations. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction de terminaison. Ces différentes étapes sont schématisées ci-dessous :



Le centre actif peut être un radical libre (Polymérisation radicalaire), un carbocation (Polymérisation cationique) ou un carboanion (Polymérisation anionique).

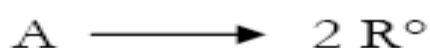
V-1-1-1 La polymérisation radicalaire :

La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce réactive R^* appelée radical libre. Cette technique trouve son succès dans sa facilité de mise en oeuvre [21], la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide.

a) L'amorçage :

Nommée également initiation, elle comprend deux réactions successives :

La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'une substance dénommée amorceur A.



L'addition du radical primaire sur une première unité monomère M pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.



Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de chaînes radicalaires. Elle est le plus souvent chimique, grâce à la décomposition thermique d'un amorceur. Elle peut aussi être photochimique et, dans ce cas, l'activation est provoquée par un rayonnement (UV, Gamma, X).

L'amorçage chimique :

Est le plus souvent utilisé au niveau industriel. Son principe est que dans le milieu réactionnel, il existe des molécules capables de se composer thermiquement ou par des réactions chimiques en radicaux libres. Son avantage est la vitesse à laquelle les amorceurs se décomposent en radicaux et la possibilité de leur réaction avec les monomères.[22]

L'amorçage thermique :

En général utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de température, en fonction de la cinétique de décomposition des amorceurs thermiques.

L'amorçage photochimique :

L'activation photochimique est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des espèces réactives et amorcer ainsi des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux bien définis ; les échantillons sont exposés à un rayonnement lumineux : le plus souvent c'est le rayonnement UV, mais aussi par radiation γ ou par bombardement par un faisceau d'électrons (EB). Elle implique en général l'utilisation de photoamorceurs qui sont excités par le rayonnement et permettent la production de radicaux ou de carbocations, soit directement, soit indirectement par des processus de transfert d'énergie. Un des problèmes rencontrés et difficiles à résoudre est l'effet inhibiteur de l'oxygène sur les polymérisations radicalaires. [23]

b) La propagation :

La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en une fraction de seconde et ramène à une géante molécule, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, la réaction de terminaison.[24]

c) La terminaison :

La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (chocs sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc.). Cette réaction peut s'effectuer suivant deux mécanismes, couplage ou dismutation. Dans le cas d'une polymérisation, cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires ; les macromolécules sont ainsi terminées.

V-1-1-2 La polymérisation cationique :

La partie est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement.

Les monomères peuvent être :

- Des oléfines (isobutylène);
- Des éthers vinyliques $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$;
- Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane);
- Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane).

Le groupe R doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène).[25]

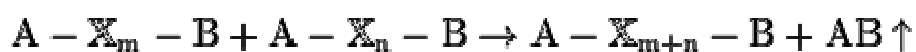
V-1-1-3 La polymérisation anionique :

La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre-ion Me^+ , chargé positivement et souvent métallique. La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, diènes, acrylonitrile, vinylpyridine) ou d'un cycle (oxirane, lactone, lactame....)[26].

VI Polymérisations par étapes:

Dans ce cas, on peut former des dimères, des trimères... qui peuvent réagir entre eux, et les masses molaires croissent progressivement. Pour fabriquer des polymères de degré de polymérisation élevé, il est nécessaire que la réaction soit totale. Deux types de polymérisations par étapes sont à distinguer :

- la plupart des polymérisations par étapes sont des polycondensations, qui peuvent être schématisées par :



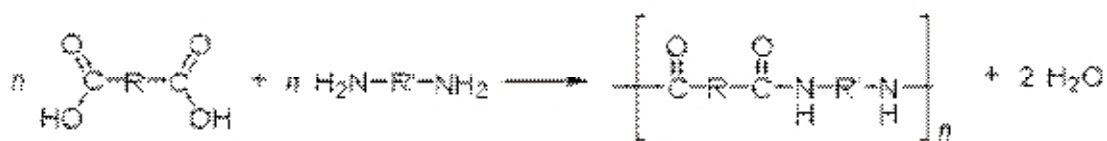
avec :

les molécules réactives $A - X_m - B$ et $A - X_n - B$, portant les fonctions antagonistes **A** et **B**,

et $m=1, 2, 3, \dots, m$ ou n .

Exemples :

- polymérisation des diamines primaires et des diacides carboxyliques (molécules bifonctionnelles et bivalentes⁷) qui conduit à des polyamides et à de l'eau :



- prépolycondensation d'une résine aminoplaste, phénoplaste, polyester insaturée, etc., suivie d'une polymérisation complète dans le moule, pour produire un polymère tridimensionnel ;
- il existe aussi certaines polymérisations par étapes qui sont des polyadditions : par exemple, polymérisation des diols sur les diisocyanates qui conduit aux polyuréthanes.

Le choix des matières premières est très vaste et permet une large variété de combinaisons conduisant à des propriétés et des applications différentes. Les polymères obtenus contiennent souvent des hétéroatomes caténaux (sur la chaîne principale)[19].

Chapitre III : le polyéthylène PE

I Généralités:

Le polyéthylène est polyoléfine (thermoplastique) la plus anciennement préparée industriellement.

Il était admis avant 1933 que l'éthylène n'était pas polymérisable ; néanmoins les chimistes d'IG Fabien avaient pu obtenir des oligomères (huile, cire) et, bien plus tôt, en 1890, Bamberg et Schiner du polyéthylène linéaire à partir du diazométhane dissous dans de l'éther.

L'ensemble des travaux de base se situe dans les années 1932 à 1935 : la société ICI, qui cherchait à faire réagir l'éthylène sur le benzaldéhyde à 170 °C et 1 400 bar, fabrique accidentellement en 1933 puis volontairement en 1935 les premiers grains de polyéthylène.

Ensuite commence la période du développement industriel :

- En 1937, la première unité pilote est mise en service et l'on démarre des études sur les procédés en autoclave et tubulaire ;
- En 1939, ICI met en service une usine de 100 t /an de capacité ;
- En 1944, le procédé d'ICI est l'objet d'une variante : la polymérisation est réalisée par BASF dans un réacteur tubulaire à des pressions atteignant 4 000 bar ;
- En 1946, 24 usines fonctionnent déjà aux États-Unis et en Grande-Bretagne ;
- En 1954, les premières unités industrielles sont démarrées en France par Éthylène Plastique (actuellement Enfiche) sous licence ICI (procédé en autoclave) ;
- En 1964, la première unité industrielle en France est mise en route selon le procédé tubulaire par Aquitaine Organique (actuellement Elf Atochem) .

De 1970 à 1980, les deux procédés haute pression ont été développés. La capacité mondiale a triplé pour atteindre 15 millions de tonnes en 1980.

La même décennie a vu le développement des procédés par catalyse organométallique

pour la production de polyéthylène haute densité (PE-HD) et de polyéthylènes basse densité linéaires (PE-BDL), respectivement homopolymère de l'éthylène et copolymères éthylène - oléfine (Dupont of Canada, Union Carbide, Enfiche).

En 1978, Union Carbide a lancé le polyéthylène linéaire par un procédé en lit fluidisé. En quinze ans, la capacité mondiale a atteint 10 millions de tonnes stoppant le développement de nouvelles capacités utilisant le procédé haute pression.

De 1980 à 1992, la capacité mondiale en PE-BD ramifié a peu évolué. En 1992, elle approchait les 17 millions de tonnes.[27]

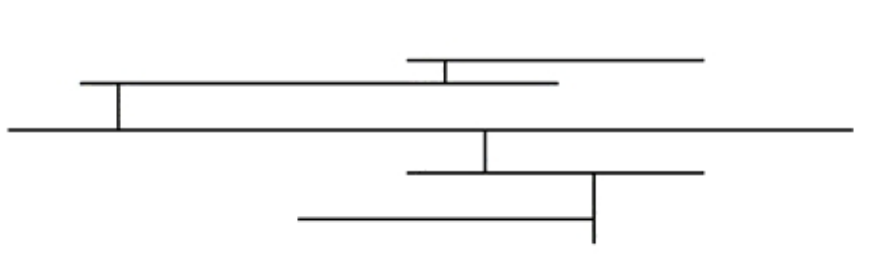
II Type Polyéthylène:

II-1 Polyéthylène àT basse densité (PEBD):

Le polyéthylène à basse densité est le plus ancien type de polyéthylène. Il est produit par un procédé à haute pression. C'est un polyéthylène souple, résistant et flexible en raison de sa structure moléculaire hautement ramifiée. La densité typique du PEBD se situe entre 915 et 935 kg/m³. Lorsqu'il est déformé, il peut retrouver sa forme originale grâce à son élasticité naturelle. Le polyéthylène « haute pression » présente un indice de fluidité à chaud (MFI) plus élevé et par conséquent il peut se transformer plus facilement que les autres types de polyéthylène.

Il est utilisé pour des articles solides et souples tels que les couvercles. Il a été utilisé comme matériel isolant pendant très longtemps. De nos jours, son application la plus courante est le film, notamment les sacs à provision plastiques, le matériel d'emballage et les films pour bâches agricoles.

La Figure .montre la structure moléculaire fortement ramifiée du polyéthylène à basse densité.



Figure(01) : Structure moléculaire du PEBD

II-2 Polyéthylène à haute densité (PEHD) :

En raison de sa structure fortement cristalline, le polyéthylène à haute densité est le type le plus rigide et le moins flexible parmi les différents types de polyéthylène. Le PEHD possède très peu de ramifications. Par conséquent la densité est toujours

supérieure à 940 kg/m^3 . Le caractère rigide et quelque peu dur est utile pour une large gamme de traitement.

La Figure 3.2 montre la structure presque linéaire du polyéthylène à haute densité.

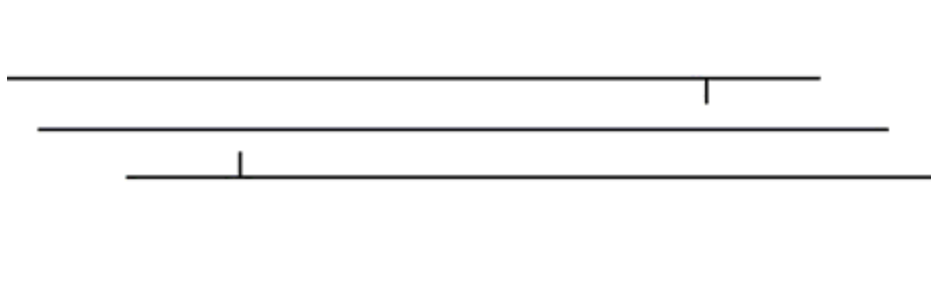


Figure (2) : Structure moléculaire du PEHD

II-3 Polyéthylène linéaire à basse densité (PEBDL):

C'est le plus jeune type de tous les PE. Il ressemble au PEHD mais possède un taux de cristallinité inférieur en raison de son nombre plus important de ramifications à chaîne courte. Par conséquent, il présente aussi une densité inférieure (normalement inférieure à 940 kg/m^3). Toutefois, le PE qui présente des densités situées entre 930 et 940 kg/m^3 , est souvent appelé PEMD ou polyéthylène à moyenne densité.

Le PEBDL est utilisé pour fabriquer des produits aussi bien flexibles que souples. Le PEBDL est souvent utilisé dans les mélanges avec un des matériaux indiqués précédemment afin de fabriquer des films plus fins. Il est aussi employé pour les emballages composés de films à couches multiples. Le PEBDL est très résistant et conserve sa forme originale. Ces propriétés sont utiles pour la fabrication d'objets plus larges comme les couvercles.

La Figure 3.4 montre la structure moléculaire du PEBDL avec les ramifications à chaîne courte typiques causées par les cosmonomies spécifiques.[29]

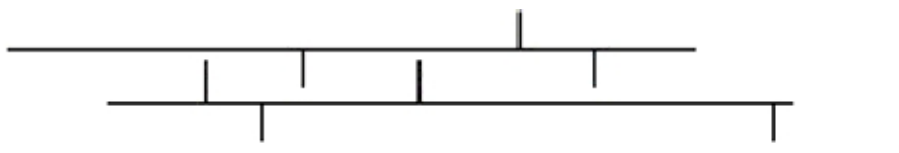


Figure (3) : Structure moléculaire du PEBDL

III Préparation de PE :

Le polyéthylène (PE) est une matière thermoplastique du groupe polymère semi-cristallin, issu de la synthèse du pétrole.

III-1 Distillation:

Le pétrole brut est chauffé à 400°C et introduit dans une “colonne de fractionnement” dans laquelle les produits se condensent à différents niveaux en fonction de leur densité; en bas les bitumes, en haut les gaz. La “coupe” NAPHTA qui nous intéresse se condense à 160°C entre le kérosène et l’essence. C’est un liquide incolore.

III-2 Vapocraquage:

C’est un second fractionnement, en présence de vapeur d’eau, à 825°C, qui donne un certain nombre de produits de bas en haut de la tour :

- essences aromatiques (dont dérivent entre autres des carburants, des explosifs, le nylon, le tergal),
- butadiène (base de certains caoutchoucs),
- propylène (PPE, acryliques, peintures, vernis),
- éthylène (PVC, PE, polyester, polystyrène).

III-3 Polymérisation:

Cette opération s’effectue dans un “réacteur” où, sans influence de la température (30 à 100°C) de la pression (60 à 100 bar), un mélange de :

- éthylène gazeux,
- catalyseurs (cristaux métalliques, titane, aluminium),
- un liquide support (heptane, composant de l’essence),
- produit du polyéthylène qui, après évaporation de l’heptane dans un séchoir, se présente sous forme d’une poudre blanche comparable à de la lessive.

III-4 Granulation:

Cette poudre est additionnée de différents produits destinés à améliorer les performances du matériau (stabilisants, plastifiants) et de colorant (noir de carbone pour les tubes et raccords aux normes françaises).

Le mélange est chauffé dans une “granulatrice” qui fabrique les granulés ; matière première des produits en polyéthylène (canalisations, jouets, articles ménagers, etc...)

Le polyéthylène non coloré est blanc laiteux, translucide.

III-5 Ecologie et recyclage:

Au cours de ces dernières années, le recyclage et la réutilisation des produits usés en PE ont pris de plus en plus d'importance. Avec sa structure chimique simple, le polyéthylène prime sur la plupart des autres matériaux grâce à son aptitude au recyclage simple.

En matière de revalorisation (recyclage), l'industrie est constamment à la recherche de nouvelles méthodes permettant d'intégrer dans le cycle énergétique les produits usés en matière synthétique de façon aussi écologique que possible.

Actuellement, on distingue deux types de réutilisation du polyéthylène :

- le recyclage matériel. Le PE usé est collecté par l'industrie du PE, puis transformé en granulés servant de base à la fabrication de nouveaux produits en PE,
- le recyclage thermique. Il repose sur la valorisation énergétique des déchets en matière synthétique.

A la fin du cycle du produit, l'énergie du pétrole contenue dans le polyéthylène sert à remplacer, dans les fours des cimenteries ou des usines d'incinération, des matières premières aussi précieuses que le charbon, le gaz ou le pétrole.

Le recyclage thermique ne dégage ni gaz, ni vapeurs nocifs pour l'environnement.

Par l'incinération d'une tonne de PE, on obtient le même effet qu'avec une tonne de pétrole. Par ailleurs, la valeur calorifique élevée du PE sert à alimenter les fours des usines d'incinération.

D'une part, le PE usagé est éliminé sans danger pour l'environnement ; d'autre part, la consommation de pétrole est réduite de manière considérable. Chaque tonne de pétrole consommée pour la fabrication de produits en polyéthylène peut être mise à

profit une seconde fois, pour la fabrication de ciment ou la production de chaleur dans un système de chauffage à distance.

III-6 Résistance chimique vis-à-vis des fluides à véhiculer:

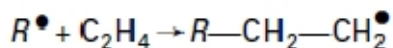
Les tubes et les raccords en polyéthylène résistent d'une manière générale à la plupart des produits susceptibles d'être transportés par tubulure.[30]

IV Réaction de polymérisation:

La polymérisation haute pression de l'éthylène obéit aux lois classiques de la polymérisation radicalaire, mais représente cependant un cas particulier. En effet, les conditions pratiques (pression et température) sont telles que les mesures cinétiques directes sont très délicates. De plus, un réacteur continu de polymérisation n'est jamais parfaitement homogène ; monomère et polymères ne sont pas toujours parfaitement miscibles, d'où des mécanismes différents dans les deux phases.[28]

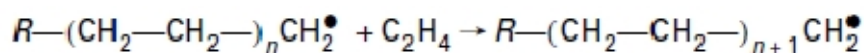
IV-1 Initiation :

amorceur $A \rightarrow$ radicaux libres $R^\bullet$



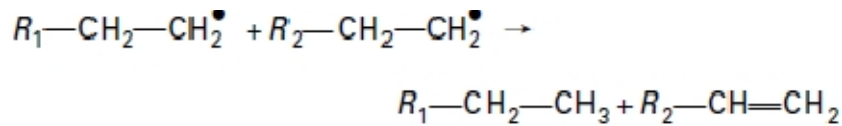
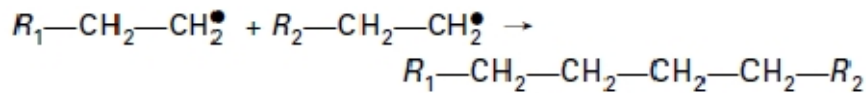
On note que la cinétique d'homolyse (autodécomposition thermique) de l'amorceur est en général ralentie par la pression.

IV-2 Propagation :



IV-3 Terminaison :

Deux mécanismes sont possibles :

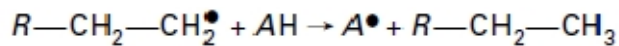
A- dis mutation :**B- recombinaison :**

Le processus de terminaison est un processus mineur dont l'effet sur la structure du polymère est pratiquement négligeable.

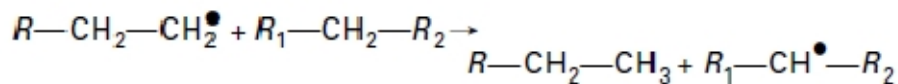
La longueur des chaînes est en effet réglée par les mécanismes de transfert et de dégradation des radicaux, détaillés ci-après.

IV-4 Réactions de transfert :

— Sur l'agent de transfert AH :



— Transfert au polymère :



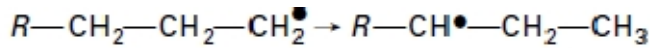
puis propagation d'un branchement long à partir du nouveau site actif (ramification). Bien entendu, ce mécanisme est d'autant plus prépondérant que la température et la concentration en polymère (taux de conversion) sont plus élevées.

La présence de branchements longs est caractéristique du PE-BD, lui apporte une partie de ses propriétés particulières et rend difficile la connaissance exacte de sa structure.[27]

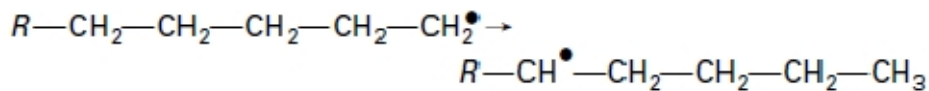
IV-5 Réactions des macro radicaux :

A- Transferts internes :

- 1 - 3 : branches courtes en C2 :

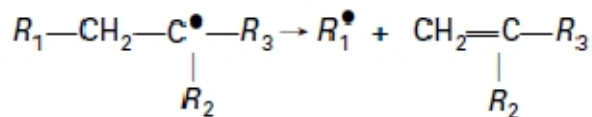


- 1 - 5 : branches courtes en C4 (les plus nombreuses) :



B- Dégradation thermique des radicaux :

cette réaction règle véritablement la masse moléculaire car, aux températures élevées (> 200 °C), chaque macro radical peut subir plusieurs centaines de fois cette dégradation avant terminaison :



Les radicaux secondaires, plus stables, donneront naissance à une insaturation du type vinyle.

Les macromolécules de PE-BD (dont la masse moléculaire moyenne va de 10 000 à 30 000) ne sont pas parfaitement linéaires et contiennent des impuretés de structure dont on mesure le taux :

— branchements courts (surtout en C4) qui influent sur la cristallinité en perturbant la cristallisation : 10 à 25 CH₃ pour 1 000 CH₂ ;

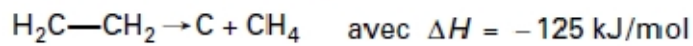
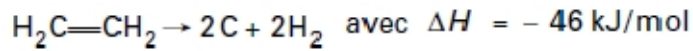
— branchements longs qui affectent les propriétés élastiques à l'état fondu : 1 à 10 CH₃ pour 1 000 CH₂ ;

— insaturations, principalement de type vinylidène >C=CH_2 :
environ 1 par macromolécule.

IV-6 Décomposition de l'éthylène :

Une concentration excessive en radicaux va provoquer un emballement de la réaction. L'augmentation de température qui en résulte crée des radicaux par dégradation thermique du polymère présent.

La réaction divergente conduit à la décomposition explosive de l'éthylène .[28]



V Mise en oeuvre industrielle :[27]

V-1 Procédé en autoclave :

L'éthylène frais, fourni en limite d'unité à une pression de 0,4 à 7 MPa, est successivement comprimé entre 20 et 30 MPa, puis (figure 04)

V-2 Procédé suspension en réacteur autoclave :

Rogardes figure 05

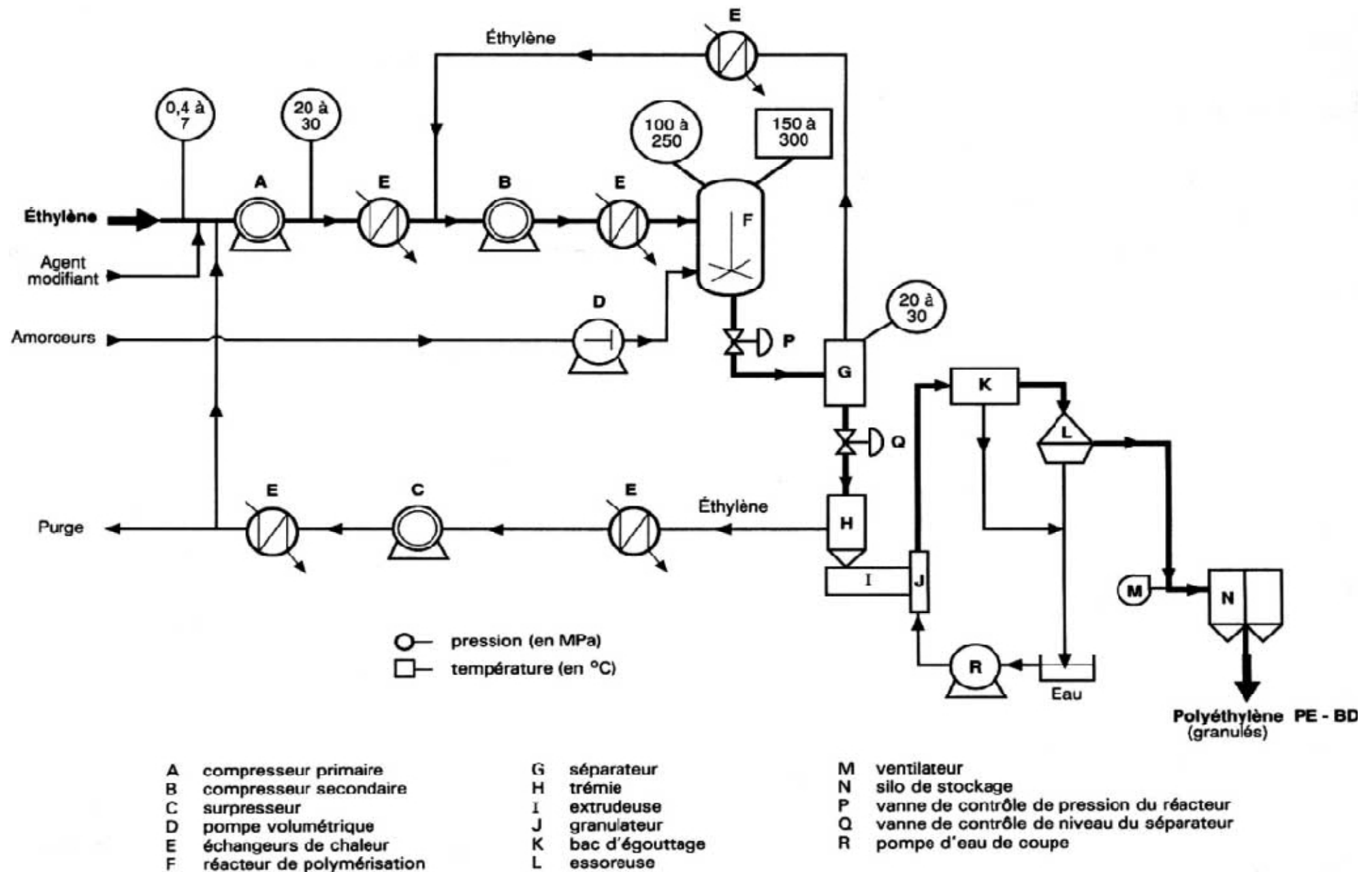


Figure (4) : Procédé de polymérisation en autoclave du PE-BD

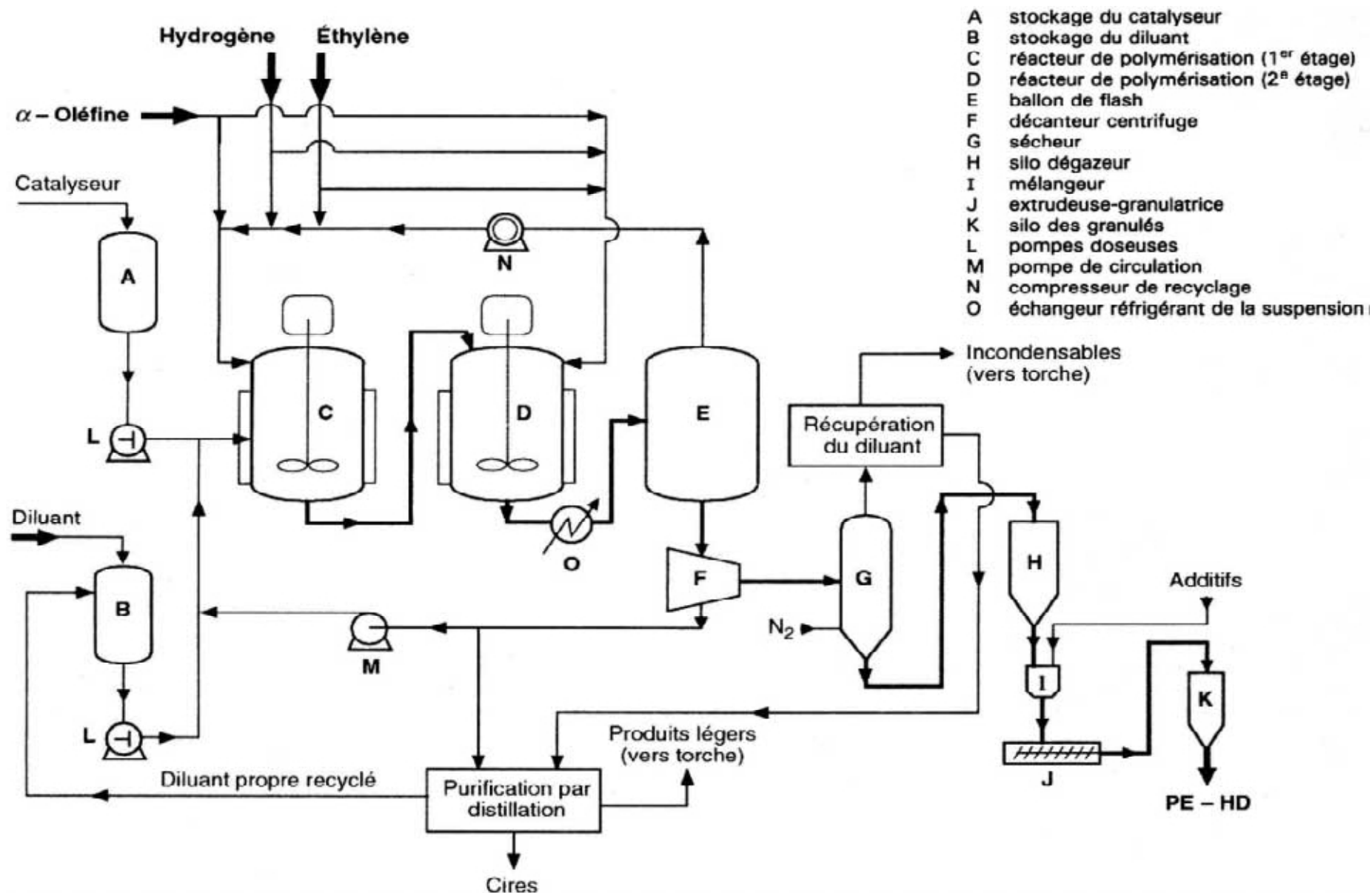


Figure (5) : Procédé de polymérisation dit suspension en réacteur autoclave

VI Application de PE :

Le polyéthylène est le polymère de synthèse le plus employé. Il compose notamment la moitié des emballages plastiques (films à usage alimentaire, agricole...). L'utilisation la plus visible du polyéthylène sont les sacs plastiques.

- Lorsque le sac se froisse facilement sous la main, avec un bruit craquant, un touché « mécanique » et revient plus ou moins spontanément à sa forme d'origine, il s'agit du HDPE (PE haute densité).
- Lorsque le touché est plus « gras », que le plastique se froisse sans bruit, se perce facilement avec le doigt, il s'agit du LDPE (PE basse densité).

Les principales applications du HDPE sont des produits rigides : flacons (détergents, cosmétiques...), bouteilles, boîtes type Tupperware, jerricans, réservoirs de carburant d'automobiles, etc.

Les principales applications du LDPE sont des produits souples : sacs, films, sachets, sacs poubelles, récipients souples (ketchup, crèmes hydratantes...), etc.

Le polyéthylène réticulé (PER) montre une meilleure tenue thermique que le PE. Pour la fabrication de gaines de câbles, la réticulation se fait en général après extrusion.

Le UHMWPE (PE à poids moléculaire « ultra-haut »), tel le Dyneema, est utilisé pour ses hautes performances (un rapport résistance/masse 40 % supérieur à celui des aramides (Kevlar)). On le trouve dans les équipements sportifs (ski, snowboard, surf, cerfs-volants, etc.), le matériel de protection, notamment balistique (gilets pare-balles) ou moto (tenues à haute résistance à l'abrasion), les implants chirurgicaux, les plaques pour remplacer la glace des patinoires, etc. Son coût est très supérieur à celui des autres polyéthylènes.[29]

Conclusion

CONCLUSION :

Notre travail, et malgré que nous n'avons pas l'occasion d'accéder à une unité de production des polymères (essentiellement le polyéthylène PE), mais il nous a permis d'avoir des connaissances appréciables sur l'industrie des polymères ou macromolécules. On peut conclure que :

- Le pétrole est une source très importante pour l'industrie des polymères ;
- La qualité et le type du PE produit sont liés essentiellement aux procédés de polymérisation (conditions opératoires, agents amorceurs.....etc.).
- L'industrie récente prend en considération les exigences de l'environnement.

Références
Bibliographiques

Références bibliographique:

[1]: Les effluents liquides du secteur des raffineries de pétrole : Bilan de conformité environnementale de 2009.

[2]: [http://fr.wikipedia.org/Pétrole Histoire](http://fr.wikipedia.org/Pétrole_Histoire) .consulté 25 mai 2012.

[3]: J. H. Gary & E. G. Handwerk, Petroleum Refining : Technology and Economics, Dekker, New York, 1993.

[4]: J. F. Le Page, S. Chatila & M. Davidson, Raffinage et conversion des produits lourds du pétrole, Technip, Paris, 1990.

[5]: R. A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Process, Pennwell Books, Tulsa (Okla.), 1986.

[6]: « Hydrocarbon Processing », in Refining Process Handbook, éd. intern., vol. LIX, n° 9, p. 93, Gulf Publ. Co., Houston (Tex.), sept. 1980.

[7]: X. Normand & A. Treil, L'Industrie du raffinage du pétrole, 6^e éd. 1985.

[8]: A. J. Pearson, Unified Theory of Refining, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta (Ga.), 1990.

[9]: P. Wuithier, Le Pétrole. Raffinage et génie chimique, coll. Science et technique du pétrole, Technip, 3^e éd. 1988.

[10]: X. Normand. Lachimie industrielle organiaque (Notes rédigées par Christian CHARLIER).

[11]: G.Teraoka; Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères d'acrylate de butyle (ABu) et d'éthyl-héxyl-acrylate (EHA) : Gonflement dans des solvants isotropes.

[12]: A. Ram; Fundamentals of polymer engineering; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3(1997). P. A. Miran; F. A. Bovey; L. W. Jelinsky; Encyclopedia of physical science and technology, Third Ed. Polymers; 857-901.

[13]: .K.Gohen; la chimie de polymères société francophone biouratériaux deutoires

Date création du document 09/10.

[14]: P. A. Miran; F. A. Bovey; L. W. Jelinsky; Encyclopedia of physical science and technology, Third Ed. Polymers; 857-901.

[15]: I. Teraoka; Polymer Solutions: An introduction to physical properties; Wiley Interscience; 1-10 (2002).

[16]: Y. Meghraoui; Mémoire magister; Option: Physique des polymères;

Département de physique; UABB Tlemcen; (Septembre 2005).

[17]: "Polyaddition." Wikipédia, l'encyclopédie libre. <http://fr.wikipedia.org/Polyaddition>.consulté 25 mai 2012

[18]: <http://fr.wikipedia.org/Polym%C3%A9risation> en chaine. Consulté 16 avril 2012.

[19]: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9risation>(Dernière modification de cette page le 15 avril 2012 à 15:17).

[20]: E. Maréchal; Polycondensation et polyaddition ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 042.

[21]: G. Odian; Principle of polymerization; Wiley Interscience (1991).

[22]: N. Mohammedi, Mémoire fin d'étude ingénieur physicien; Option : Physique des Matériaux, département de physique ; UABB Tlemcen ; (juin 2005).

[23]: C. Decker; Polymérisation sous rayonnement UV ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 044.

[24]: A. Ram; Fundamentals of polymer engineering; Ed. Plenum Press; Chapter 2; 14-28 (1997).

[25]: J. Verdu; Polymérisation sous rayonnement principes ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 043.

[26]: A. Guyot ; Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés ; J 5 830.

[27]: RENFREW (A.) et MORGAN (P.). – Polythene. The technology and uses of ethylene polymers. Illife and Sons Ltd (1960).

[28]: j. Ram. Document de référence sur les meilleures techniques disponibles Fabrication des polymères .Août 2007.

[29]: <http://fr.wikipedia.org/polyéthylène>. cosulté 02 mai 2012.

[30]: ZIEGLER (K.) et NATTA (G.). – Catalysts and polymerizations. John Boor JR Academic Press New York (1979).

Résumé

L'industrie des polymères a connues ces dernières années un grand développement soit sur le plan production (quantité) soit sur le plan qualité et variété des produits. Cependant la source de la matière première reste en grande partie les hydrocarbures (le pétrole). Les oléfines, dérivées du pétrole, constituent la majorité des éléments (monomères) qui, après leurs polymérisations, mènent à l'obtention des polyoléfines tels que le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polychlorure de vinyle PVC.....etc. Nous estimons par ce travail se focaliser sur le domaine de la production des polymères en basant sur l'exemple de production des polyéthylènes PE.

الملخص

تعرف صناعة المبلمرات في هذه السنوات الأخيرة تطور اكبر سواء على مستوى الإنتاج (الكمية) أو على مستوى نوعية المنتج، من جهة أخرى تبقى المحروقات (البترول) العنصر الأساسي لهذه الصناعة. الأوليفينات من مشتقات البترول ، تمثل أغلبية العناصر التي تشكل بعد عملية بلمرتها، متعددة الأوليفينات كالبولي إيثيلين ، البولي بروبيلينالخ. نحاول من خلال هذا العمل أن نلقي نظرة على مجال إنتاج المبلمرات مع أخذ عملية إنتاج البولي إيثيلين كمثال.