



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 20 août 1955 -SKIKDA
Faculté de Technologie
Département de Pétrochimie



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité: Pétrochimie et procédés des polymères

Thème:

Récupération de l'éthylène non réagi par la
distillation cryogénique au niveau du complexe
CP2K-SONATRACH-SKIKDA

Soutenu le 06 / 07/ 2023

❖ *Réalisé par :*

- *SI MOHAMMED Anes*
- *SERAIRI Zoheir*

❖ *Encadré par:*

Mme. THABET Habiba

Année Universitaire 2022/2023



Dédicaces

Je dédie cet ouvrage

.A ma maman qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études
Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance

A mon cher père, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite
et tout mon respect

A mes frères, mes grands parents et Ceux qui ont partagé avec moi tous les
moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont
.chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours

A ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la
.vivacité

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de
.succès

.A tous ceux que j'aime

MERCI
pour votre patronage

SI MED -SERAIRI



Remerciements

Avant tout nous remercions "Allah" le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la force pour accomplir ce modeste travail. Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

*Nous tenons à remercier notre encadreur **Dr. Thabet Habiba** pour ses conseils et l'aide qu'il nous a apporté.*

Les ingénieurs, les opérateurs, les tableautistes et tout le personnel de CP2K pour leur collaboration active à la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions les membres du jury qui nous feront l'honneur de juger notre travail.

Finalement, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Merci...

Résumé:

Le complexe CP2K est conçue pour produire du polyéthylène à haute densité (PEHD) à partir de l'éthylène comme matière première. Ce dernier est utilisé à un débit de 23 190 kg/h dans le réacteur, avec un taux de conversion d'éthylène qui peut atteindre 96%, ce qui implique des quantités d'éthylène non réagi estimées à 927.6 kg/h qui sont envoyés directement vers torche comme déchets gazeux.

Notre travail consiste proposer une solution pratique pour la récupération de la quantité d'éthylène non réagi dans l'unité PEHD (CP2K) afin de le revaloriser au lieu de le torcher.

Dans notre étude, on a proposé une solution pour la récupération de l'éthylène non réagi, cette proposition consiste à une distillation cryogénique, pour ce faire, on a utilisé le logiciel ASPEN HYSYS pour simuler et proposer une section comprise d'un compresseur, et une colonne de distillation munie d'un condenseur et d'un rebouilleur. La colonne fonctionne à une pression allant de 28.5 à 29.6 kg/cm² et des températures de -85 °C dans la tête et -12 °C dans le fond pour récupérer 97,9% de l'éthylène non réagi.

L'étude technico-économique montre que l'implantation de cette section est rentable et présente une grande marge de bénéfices.

Mots Clés : PEHD, récupération, éthylène, purification, distillation cryogénique.

ملخص:

تم تصميم مجمع CP2K الإنتاج البولي إيثيلين عالي الكثافة (PEHD) من الإيثيلين كمادة خام. يتم استخدام الألخيزر بمعدل 23190 كجم / ساعة ني المفاعل ، مع معدل تحوّل الإيثيلين الذي يمكن أن يصل إلى 96% ، مما يعزى وجود كميات من الإيثيلين غير المفاعل تُفقد بـ 927.6 كجم / ساعة والتي يتم إرسالها مباشرة إلى التوهج كغاز عادم. يتمثل عملنا في اقتراح حل عملي لإعادة كمّية الإيثيلين غير المفاعل ني وحدة (CP2K) PEHD من أجل ترؤيبها بدلاً من حرّوها.

ني دراستنا ، اقتراحنا حالّ السّعادة الإيثيلين غير المفاعل ، ويتكون هذا الاقتراح من التّقطير المبرد ، للتّوام بذلك ، استخدمنا برنامج ASPEN HYSYS لمحاكاة واقتراح تسم مضمّن من ضاغظ ، وعمود تقطير مجهر بـ مكثف وغالّية. يعمل العمود بضغظ يتراوح من 28.5 إلى 29.6 كجم / سم² ودرجات حرارة من -85 درجة مئوية ني الرأس و -12 درجة مئوية ني الجزء السفلي السّعادة 97.9% من الإيثيلين غير المفاعل.

تظهر الدراسة التّرية التّصاوية أن تركّيب هذا التّسم مريح وله هامش ربح كبير.

الكلمات المفتاحية: البولي إيثيلين عالي الكثافة ، السنترداد ، الإيثيلين ، التّرية ، التّقطير المبرد.

Abstract :

The CP2K plant is designed to produce high density polyethylene from ethylene as a raw material. The latter is used at a flow rate of 23,190 kg / h in the reactor, with a conversion rate that can reach 96%, which implies quantities of unreacted ethylene estimated at 927.6 kg/h this quantity is directly sent to the torch.

In this work, we try to find a practical solution to recover the amount of unreacted ethylene in the HDPE unit (CP2K) in order to recycle it instead of flaring it.

In our study, we proposed a solution for the recovery of unreacted ethylene using cryogenic distillation, to do so, we used ASPEN HYSYS, a simulation software to propose a section comprised of a compressor, and a distillation column equipped with a condenser and a reboiler. The column operates at a pressure ranging from 28.5 to 29.6 kg / cm² and temperatures of -85 ° C and -12 ° C in the top and bottom respectively in order to recover 97.9% of the unreacted ethylene.

The technical-economic study shows that the establishment of this section is profitable and has a large margin of benefits.

Keywords: PEHD, recovery, ethylene, purification, cryogenic distillation.

Sommaire

Sommaire	I
Liste des abréviations.....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des figures	IV
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Généralité sur les polyéthylènes	
Introduction	2
Polymères	2
Synthèse des polymères	3
Polymérisation en chaîne	4
les polyoléfinés.....	4
les polyéthylènes	5
Modes de synthèse des polyéthylènes	6
a) Polymérisation catalysée par un oxyde métallique.....	6
b) Polymérisation de type Ziegler-Natta.....	8
c) Polymérisation de type métallo cène	9
Caractéristique générales du polyéthylène	10
Polyéthylènes basse densité.....	11
Polyéthylènes haute densité.....	11
Propriétés des polyéthylènes a haute densité.....	11
Les Propriétés mécaniques.....	12
Les Propriétés physiques.....	12
Les Propriétés chimiques	13
Les Propriétés thermiques	13
Les Propriétés électriques	13
Cycle de vie du polyéthylène a haute densité.....	14
Contrôle du polyéthylène a haute densité.....	14
Avantages et inconvénients du PEHD.....	15
Domaines applications.....	15
Conclusion.....	16
CHAPITRE II : Présentation de l'usine CP2K	
Introduction.....	17
Historique	17

Implantation	17
Description de l'usine	19
Découpage du complexe	19
a) La zone Off-site	19
b) La zone humide	20
c) La zone sèche	20
d) La zone des bâtiments	20
Organigramme de CP2K	21
Département Production.....	22
Département Technique	22
Département Maintenance.....	23
Département Sécurité	24
Les grades de PEHD fabriqués	24
Conclusion	25

CHAPITRE III : Procédé de fabrication du PEHD

Introduction.....	26
Description du Procédé Phillips.....	26
Les charges utilisées 26	
Autres Additifs au réacteur	27
Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation.....	27
Préparation et traitement des matières premières	28
Ethylène.....	28
Hexène	30
ISOBUTANE	31
Hydrogène	32
III.3.2 Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation	33
Description du procédé	34
Le réacteur et son alimentation	34
Mécanisme réactionnel 36	
Pattes de décantation de la poudre	37
Chemin du gaz de recyclage.....	38
Chemin de la poudre (Transport pneumatique et de finition).....	39
III.6. Conclusion	40

CHAPITRE IV : Partie pratique

Problématique.....	41
Présentation du logiciel HYSYS	42
Le choix du modèle thermodynamique	42
Démarches pour la simulation	42
Simulation de la section de purification	42
Comparaison des résultats entre le cas design et le cas simulé	45
Simulation de la section de récupération d'éthylène non réagi	47
Simulation de la section cryogénique	49
Interprétation des résultats	52
Etude technico-économique	53
Coûts d'investissement.....	53
Calcul de la recette	54
Calcul du bénéfice imposable.....	54
Les critères de choix d'investissement	55
Conclusion.....	56
Conclusion générale.....	57

Liste des codifications

Le nom d'équipement	L'équipement
Les colonnes et les ballons de séparation	
950-101	Réacteur d'élimination d'acétylène
950-103	Réacteur d'élimination d'oxygène
950-104 A/B	Réacteur d'élimination de monoxyde de carbone
950-105	Séparateur du refroidisseur d'éthylène au sécheur
950-106 A/B	Réacteur d'élimination de dioxyde de carbone
950-107 A/B	Réacteur sécheur de l'éthylène
950-151	Pot d'addition d'antistatique
950-111	Colonne de dégazage d'hexène
950-114	Traiteur d'élimination de l'eau de l'hexène
950-461	Réservoir de stockage de l'hexène
950-112	Réservoir d'alimentation d'hexène
950-125 A/B	Sécheur d'isobutane de recyclage
950-176	Réservoir de stockage de l'isobutane de recyclage
950-122	Réservoir d'alimentation de l'isobutane frais
950-155	Réacteur
950-161	Chambre de flash
Filtres	
350-133	Filtre d'hydrogène
350-102	Filtre d'éthylène au réacteur
350-121	Filtre d'isobutane frais
350-122	Filtre d'isobutane au réacteur
350-131	Filtre d'hydrogène traité
350-162	Filtre à manche de chambre de flash
350-171	Filtre de garde de gaz recyclage
Les pompes	
670-463	Pompe d'alimentation d'hexène au dégazeur
670-111	Pompe d'hexène au sécheur
670-461	Pompe d'alimentation d'isobutane au dégazeur
670-121	Pompe d'isobutane frais au sécheur
670-172 A/B	Pompe d'isobutane de recyclage au sécheur
Les compresseurs	
160-101	Compresseur d'éthylène
160-181	Compresseur de propane
160-171	Compresseur de gaz de recyclage
Les échangeurs de chaleur	
410-101	Réchauffeur d'éthylène
410-103	Refroidisseur d'éthylène au sécheur
410-111	Condenseur colonne dégazage d'hexène
410-112	Rebouilleur colonne dégazage d'hexène
410-113	Refroidisseur d'Hexène au sécheur
410-121	Condenseur colonne de dégazage de l'isobutane frais

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
I.1	<i>Propriétés mécaniques des polyéthylènes à haute densité</i>	12
I.2	<i>Propriétés physiques des polyéthylènes à haute densité</i>	12
I.3	<i>Propriétés thermiques des polyéthylènes à haute densité</i>	13
I.3	<i>Propriétés électriques de des polyéthylènes à haute densité</i>	13
II.1	<i>Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations</i>	42
IV.1	<i>Domaine d'application des modèles PR et SRK</i>	42
IV.2	<i>Composition de la charge entrante dans l'accumulateur 950-174.</i>	43
IV.3	<i>Comparaison des compositions de tête de la colonne 950-175 entre le cas design et le cas simulé.</i>	45
IV.4	<i>Comparaison des paramètres de sortie de tête de la colonne 950-175.</i>	45
IV.5	<i>Composition des incondensables et de l'éthylène récupéré.</i>	49
IV.6	<i>Les paramètres de fonctionnement du condenseur et du rebouilleur</i>	49
IV.7	<i>Calcul de la recette.</i>	53
IV.8	<i>Résultats des paramètres économiques</i>	54

Listes des figures

Figures	Titre	page
I.1	<i>Schéma représentatif du chaîne isolé de polyéthylène</i>	5
I.2	<i>Les différents procédés de synthèse de polyéthylènes.</i>	6
I.3	<i>Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal</i>	7
I.4	<i>Mécanisme de polymérisation par catalyse d'oxyde de chrome</i>	7
I.5	<i>Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta</i>	8
I.6	<i>Mécanisme de polymérisation par catalyse Ziegler-Natta</i>	8
I.7	<i>Structure d'un catalyseur de type métallocène</i>	9
I.8	<i>Mécanisme de polymérisation par voie métallocène</i>	10
II.1	<i>Position du complexe CP2K dans la zone industrielle</i>	18
II.2	<i>Organisation du complexe CP2K</i>	21
III.1	<i>Schéma du procédé Phillips pour la production de PEHD</i>	27
III.2	<i>Schéma descriptif du traitement d'Éthylène</i>	30
III.3	<i>Traitement de l'Hexène</i>	30
III.4	<i>Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane</i>	31
III.5	<i>Schéma représentant le système de traitement de l'isobutane recyclé</i>	32
III.6	<i>Traitement de l'hydrogène</i>	32
III.7	<i>Activateur du catalyseur</i>	33
III.8	<i>Réacteur du procédé</i>	34
III.9	<i>S Schéma montrant les alimentations du réacteur.</i>	35
III.10	<i>Schéma montrant les pattes de décantation</i>	37
III.11	<i>Système de purification de gaz de recyclage</i>	38
III.12	<i>Système de récupération du polymère</i>	39
IV.1	<i>Schéma de simulation de la section de purification de l'IBR</i>	44
IV.2	<i>Schéma de la colonne « Short Cut ».</i>	46
IV.3	<i>Paramètres de la colonne « Short Cut ».</i>	47
IV.4	<i>Résultats de la colonne « Short Cut ».</i>	47
IV.5	<i>Schéma de la colonne de récupération d'éthylène non réagi.</i>	48
IV.6	<i>Schéma de la simulation de la section de récupération de l'éthylène non</i>	50
IV.7	<i>Schéma général de la simulation de la section de purification de l'IB plus la section récupération de l'éthylène non réagi</i>	51
IV.8	<i>Résultats de la fonction « Economics »</i>	53

Introduction générale

Introduction générale

La pétrochimie appelée également synthèse pétrochimique, est une branche de l'industrie chimique qui connaît un développement grandissant, dicté par les besoins en produits de première nécessité et à prix de revient relativement bas.

Le développement dans ce domaine a fait ces fruits dans notre pays, donc la SONATRACH a décidé d'investir dans la pétrochimie et d'installer ses propres complexes pétrochimiques CP2K, CP1K, et des autres complexes d'Ammoniac et d'urée à Arzew en partenariat (SORFERT et AOA).

Le polyéthylène à haute densité PHED est devenu un ingrédient habituel et nécessaire dans la vie courante, d'où venait l'importance d'installer un complexe pour sa synthèse. Le complexe pétrochimique CP2K situé à Skikda, avec une capacité de production de 130 000 tonnes/an, est la seule unité pétrochimique en Algérie pour la synthèse du PEHD.

La matière première essentielle pour la fabrication du PEHD est l'éthylène, qui est utilisé à un débit de 19 323 Kg/h. Pendant le procédé de polymérisation, l'éthylène est polymérisé en polyéthylène à un taux de conversion qui peut atteindre 96%, alors que la quantité restante n'est pas récupérée et est envoyé directement vers la torche, ce qui représente du capital perdu vu que l'éthylène est importé en devise.

Durant notre stage pratique pour le projet de fin d'étude, qui a duré 15 jours au complexe pétrochimique CP2K de Skikda, nous avons eu la chance de traiter l'un des problèmes les plus persistants de l'unité, le problème de l'Off-gas. Notre travail, porte sur l'étude d'une des méthodes de séparation permettant la récupération de l'éthylène non réagi contenu dans l'Off-gas.

Ce travail sera divisé en trois chapitres, dont :

- Le premier chapitre, on a expliqué des généralités sur les polyéthylènes;
- Dans de deuxième chapitre donnera un aperçu sur le complexe pétrochimique CP2K, c'est-à-dire représenter l'ensemble des unités qui constituent le complexe pétrochimique CP2K;
- Dans troisième chapitre, il sera question de décrire le procédé de fabrication du PEHD;
- Le quatrième chapitre, nous proposons une des méthodes de séparation utilisée dans des unités pétrochimiques similaires, la séparation par distillation cryogénique, nous avons effectué la simulation par l'Aspen-Tech HYSYS®, ainsi qu'une interprétation des résultats, et on a réalisé une étude technico-économique sur la faisabilité de la réalisation de cette installation;
- Enfin, conclusion générale qui présente une synthèse du travail réalisé.

**Généralités
sur les
Polyéthylènes**

Introduction

Le polyéthylène est l'un des polymères les plus répandus et les plus utilisés dans le monde. Il s'agit d'un matériau thermoplastique qui est produit à partir de l'éthylène, un composé organique gazeux.

Le polyéthylène se caractérise par sa légèreté, sa résistance chimique, sa flexibilité et sa facilité de transformation. Il existe différents types de polyéthylène, notamment le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène basse densité (PEBD) et le polyéthylène linéaire basse densité (PEBD), qui présentent des propriétés légèrement différentes.

Le PEHD est utilisé dans de nombreuses applications, notamment les emballages, les tuyaux, les réservoirs, les jouets et les films plastiques. Il est apprécié pour sa résistance à la traction, sa résistance à l'usure, sa résistance aux produits chimiques et sa capacité à être soudé.

Les polymères

Les matériaux polymères sont constitués de macromolécules, c'est-à-dire de très longues chaînes constituées de plusieurs milliers d'unités de base (monomères) reliées bout à bout (avec ou sans ramifications). Par exemple, un polyéthylène de synthèse typique comporte des macromolécules contenant approximativement entre 900 et 215 000 monomères d'éthylène. L'architecture générale des chaînes confère à ces matériaux, des propriétés mécaniques et chimiques bien spécifiques.

On distingue les polymères trouvés à l'état naturel comme la cellulose, des polymères synthétiques entièrement fabriqués par l'homme à partir de monomères réactifs (le nylon, le PMMA, le polyéthylène, le téflon...) et enfin les polymères artificiels ou régénérés, obtenus par modification chimique d'un polymère naturel.

Du point de vue de leur mise en œuvre et de leur comportement mécanique, les polymères peuvent être classés en trois catégories principales : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

→ Les thermoplastiques (comme le polyéthylène par exemple) ont une architecture linéaire ou ramifiée dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons secondaires d'origine électrostatiques de Van der Waals ou par des liaisons dipolaires

comme les liaisons hydrogènes, entre autres. Cependant toutes ces liaisons secondaires sont facilement rompues lorsque l'agitation thermique augmente. Ainsi, leur module d'élasticité et leur viscosité en écoulement diminuent sous l'effet de la température. Le caractère particulier des thermoplastiques est d'avoir la possibilité de subir une histoire thermomécanique et d'être ramené par des moyens physiques à leur état initial par traitement thermique (en les chauffant jusqu'à leur point de fusion puis en les refroidissant lentement). Il est alors possible de changer leur forme plusieurs fois et donc de les recycler (mais pas indéfiniment).

→ Les thermodurcissables sont amorphes et composés d'un réseau tridimensionnel de macromolécules solidaires non seulement par des liaisons secondaires, mais également par des liaisons covalentes induites entre autres par des pontages de brins de chaînes. Ces nœuds de réticulation interdisent la séparation des macromolécules. Comme le taux de réticulation est élevé, la mobilité des chaînes est fortement réduite, et en conséquence, ces matériaux ont une grande rigidité. Ces polymères ne peuvent pas être recyclés, car ils ne peuvent revenir à leur état initial même par traitement thermique : leur transformation est irréversible. A chaud, ils se dégradent par rupture des chaînes moléculaires puisqu'ils ne sont pas susceptibles de fondre.

→ Les élastomères (comme par exemple, les caoutchoucs des pneumatiques ou les joints d'appareils sous pression) sont également amorphes, présentent une architecture tridimensionnelle faiblement réticulée et se caractérisent principalement par leur grande déformabilité, avec des allongements réversibles qui peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de pourcent de leur longueur initiale (comportement caoutchoutique). Cette grande capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la grande longueur des segments moléculaires entre deux nœuds de réticulation.

Synthèse des polymères

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation d'un composé macromoléculaire, on distingue deux types principaux de réactions de polymérisations : Le premier type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un centre actif qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère [1].

Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation par étapes où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères [1].

Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne nécessite la présence de centres actifs, ceux-ci peuvent être créés soit par l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçante (R^*) possédant un centre actif. Les centres actifs peuvent être des radicaux, des anions ou des cations. Ils sont capables de réagir avec des molécules monomères insaturées ou hétérocycliques, puis d'assurer la croissance rapide du polymère par addition successive de monomères dans une réaction en chaîne, la croissance de la macromolécule ne s'arrête que lorsque le centre actif a disparu [2].

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des motifs successifs, on peut classer toute polymérisation en chaîne dans l'un des sous-groupes suivants:

- Polymérisation radicalaire ;
- Polymérisation anionique;
- Polymérisation cationique;
- Polymérisation par coordination (amorcée par des complexes des métaux de transition) [3].

Les polyoléfines

Les polyoléfines (Parfois appelé par l'abréviation PO) sont une classe de macromolécules composées de monomères oléfiniques (Aussi appelé alcènes, sur la base de la structure C_nH_{2n}) dérivés de la polymérisation de huiles ou gaz naturels. Les polyoléfines sont des polymères, parmi les plus populaires on trouve le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE) et le polyisobutylène (PIB), qui est largement utilisé pour les produits en plastique ou caoutchouc. L'utilisation commune [4].

Les polyéthylènes

Le polyéthylène abrégé PE et appelé aussi polyéthylène, il appartient à la famille des polyoléfines. C'est l'un des polymères les plus simples, les moins chers, et une ressource abondamment disponible. Important polymère de synthèse, avec le PP, le PVC et le PS, sa production mondiale était estimée à environ 80 millions de tonnes en 2008. Sa température de transition est basse et avoisine les $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$; son point de fusion peut selon les grades atteindre $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sa résistance mécanique diminue dès $75\text{ à }90\text{ }^{\circ}\text{C}$ et contrairement au polypropylène, la température d'utilisation ne peut excéder le point d'ébullition de l'eau. Sa nature paraffinique explique sa grande inertie chimique. Il existe différents types de polyéthylène, par exemple : homopolymères LDPE et HDPE et des copolymères ex : LLDPE, plastomères. Les Polyéthylènes possèdent une telle variété de structures moléculaires qu'il n'est pas possible de les décrire tous.

Son appellation découle du fait qu'il est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) afin d'obtenir une structure complexe de formule générique $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$. Dans la famille des polyoléfine, il est le seul qui puisse être préparée par voie radicalaire.

Le polyéthylène exploite un composant du pétrole, il est considéré comme étant un matériau intelligent : ses impacts faibles sur l'environnement ; cette ressource est disponible en abondance sur la planète. La compagnie brésilienne Braskem, en 2007 (juin) a annoncé la certification d'un polyéthylène vert, polymérisé à partir d'éthylène issu d'éthanol lui-même obtenu par fermentation de canne à sucre. Les avancées de la recherche en plasturgie permettent au polyéthylène d'envisager de nouvelles voies d'utilisation.

Le produit est façonné en granulés et fourni sous cette forme aux transformateurs [5]

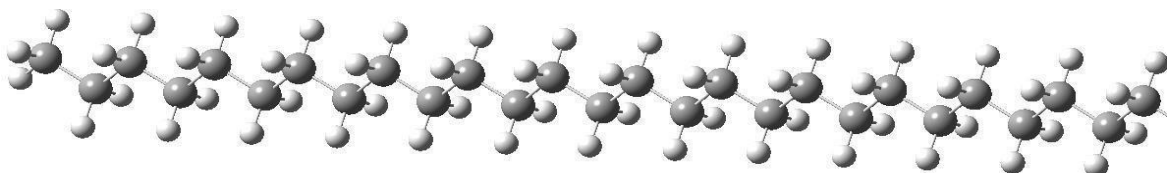
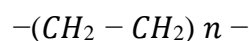


Figure I.1 : Schéma représentatif du chaîne isolé de polyéthylène [5]

Modes de synthèse des polyéthylènes

Le polyéthylène est issu de la polymérisation du monomère éthylène seul pour former un homopolymère, ou en présence d'un comonomère de type 1-alcène pour former un copolymère. Les deux voies essentielles pour fabriquer des polyéthylènes de haute densité sont des réactions de polymérisation catalysées par des systèmes à base d'oxyde de chrome ou des composés organométalliques de type Ziegler-Natta. Depuis quelques années est apparue une voie de synthèse catalytique à base d'espèces dites métallocènes, permettant d'accéder à des PE plus homogènes [6].

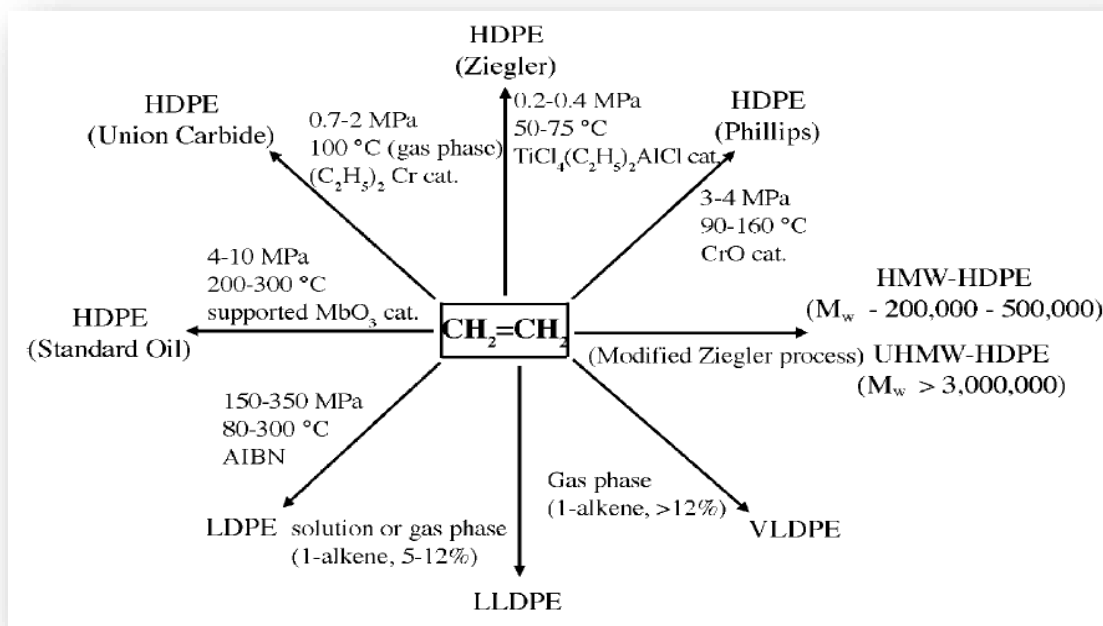


Figure 0.2 Les différents procédés de synthèse de polyéthylènes[6].

a) Polymérisation catalysée par un oxyde métallique

Ce type de polymérisation a lieu dans des conditions de température et de pression moyennes. Il y a deux procédés qui utilisent les oxydes métalliques comme catalyseur, le procédé Phillips avec comme catalyseur l'oxyde de chrome et le procédé *Standard Oil*, connu aussi sous le nom d'Indiana avec l'oxyde de molybdène. La méthode la plus couramment employée vient du procédé Phillips. Les oxydes de chrome (Figure 2) sont les catalyseurs les plus largement utilisés pour la production de polyéthylène haute densité, avec un peu plus de la moitié de la production mondiale. Ils sont supportés par un support de silice poreuse, ou d'aluminosilicate à faible teneur en alumine [6].

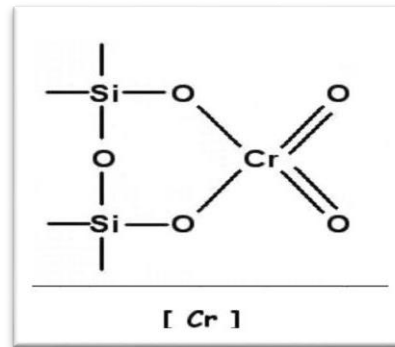


Figure I.3 Structure d'un catalyseur de type oxyde de métal [6]

Un mécanisme probable est proposé en Figure 3. La première étape de la synthèse consiste en l'imprégnation d'un support de silice hautement poreuse ou d'aluminosilicate avec une solution aqueuse d'acide chromique ou de trioxyde de chrome. Après séchage le catalyseur est activé par chauffage à 500-700°C dans un environnement oxydant, conduisant à des espèces chromate en surface, précurseurs des sites actifs. En milieu éthylène à haute température (dans le réacteur), se produit une réduction de l'état de valence (pouvant aller du Cr^{III} au Cr^V selon les mécanismes). La polymérisation prend alors place à partir du site actif comprenant une liaison Cr-C qui complexe une molécule d'éthylène. Cette molécule s'insère alors entre les atomes de chrome et de carbone ; l'opération se répète pour former la chaîne polymère [6].

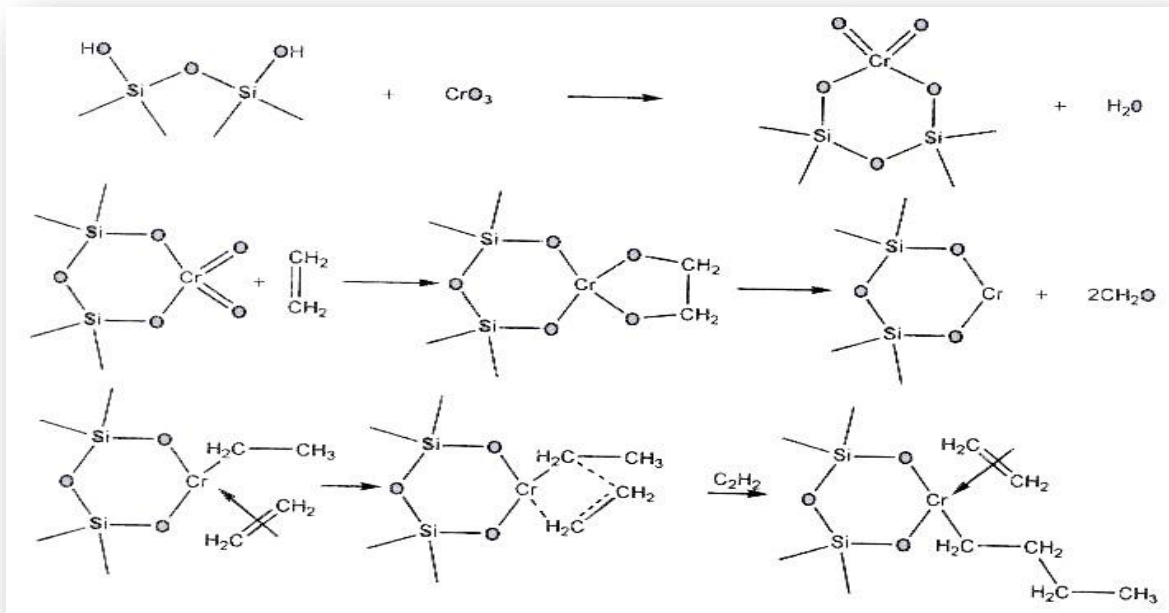


Figure 0.4 Mécanisme de polymérisation par catalyse d'oxyde de chrome[6]

b) Polymérisation de type Ziegler-Natta

Cette voie de synthèse a lieu dans des conditions de températures et de pression relativement faibles, légèrement inférieures aux conditions précédentes. La variété de catalyseurs est immense. De manière générale, ils consistent en un complexe entre un organométallique (du groupe I-III), avec un sel de métal de transition (groupe IV-VIII). L'exemple le plus typique pour la synthèse de PEHD, présenté en Figure 1.4, est le cas du chlorure de triéthyl aluminium (AlEt_3) avec le tétrachlorure de titane (TiCl_4) [6].

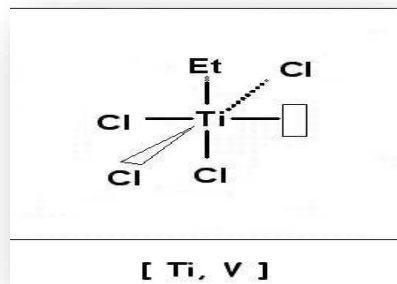


Figure 0.5 Structure d'un catalyseur de type Ziegler-Natta[6]

Le site actif de cette polymérisation comprend un atome de titane complexé à 4 atomes de chlore et un groupe alkyle dans une configuration octaédrique, avec un site vacant.

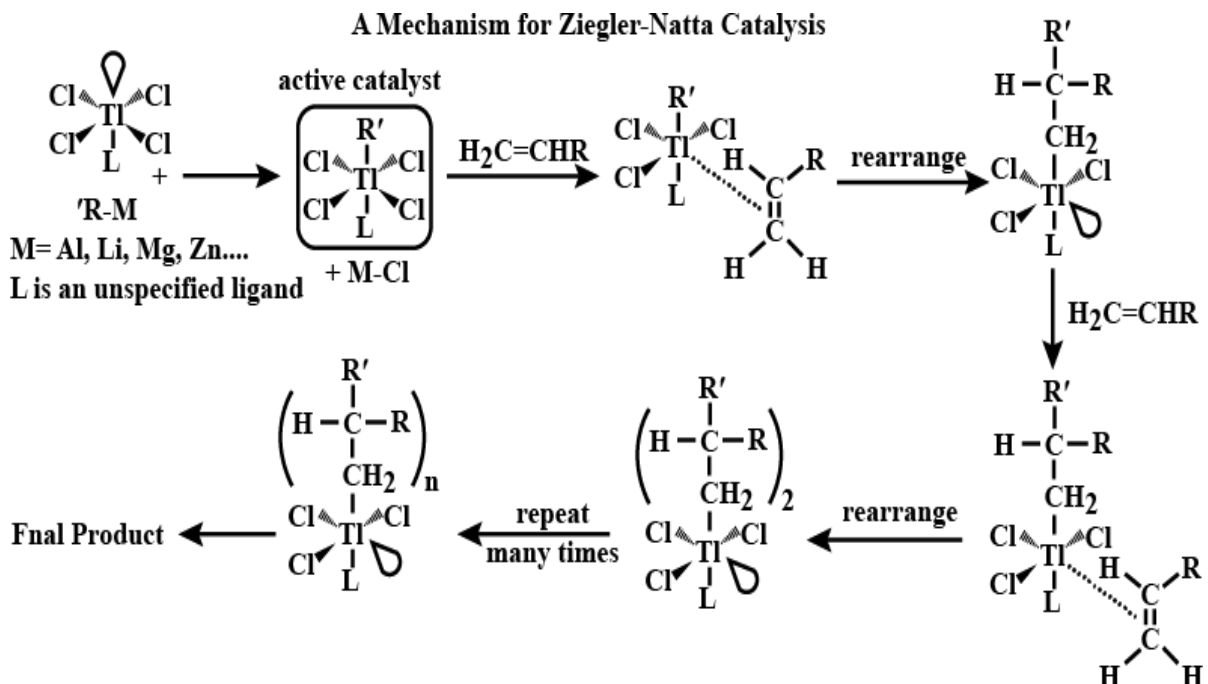


Figure 0.6 Mécanisme de polymérisation par catalyse Ziegler-Natta [6]

Ce dernier permet à une molécule d'éthylène de complexer l'atome de titane. Dans l'étape suivante la molécule d'éthylène s'insère entre le métal et le groupe alkyle, créant un nouveau site vacant et permettant la répétition de l'opération qui conduit à une chaîne de PE [6].

c) Polymérisation de type métallocène

Ce procédé est utilisé pour produire une gamme de copolymères éthylène- α -oléfine moins polydispersés que ceux obtenus avec le procédé Ziegler-Natta. Pour ce faire on utilise des catalyseurs à base de métallocène tels que les zirconocènes, où chaque molécule de catalyseur contient un seul type de site actif qui polymérise le monomère de manière identique. Les catalyseurs de type métallocènes sont par conséquent communément appelés « single-site catalysts, (SSC) ». L'atome de métal du groupe IV est attaché à deux ligands cyclopentadiènes, pouvant être reliés entre eux et plus ou moins substitués. Les catalyseurs métallocènes peuvent être supportés sur un support de silice ; on note aussi la possibilité d'utiliser un co-catalyseur de type MAO (methylalumoxane) jouant le rôle d'échange de ligand et augmentant nettement l'activité du catalyseur [7].

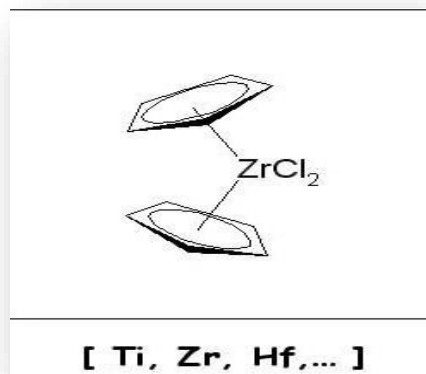


Figure 0.7 Structure d'un catalyseur de type métallocène[7].

Dans le cas d'une synthèse utilisant un co-catalyseur MAO, la figure 1.6 illustre lors de la première étape l'action de conversion du catalyseur après complexation en espèce active possédant une position de coordination libre pour le monomère. Celui-ci vient alors complexer le zirconocène, puis s'insérer entre la liaison Zr-C libérant de nouveau une position de coordination libre pour répéter l'opération, formant ainsi dans un temps très court la chaîne polymère [7-8].

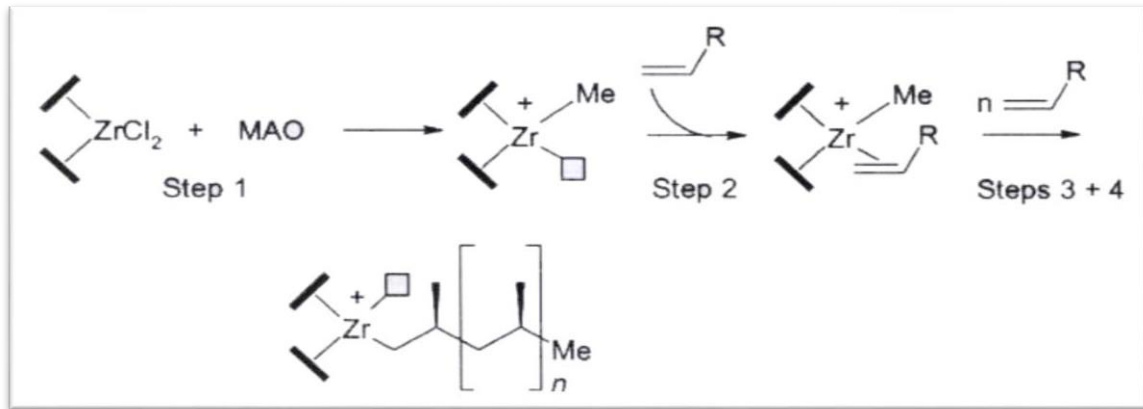


Figure 0.8 Mécanisme de polymérisation par voie métallocène [7]

Caractéristiques générales du polyéthylène

- Grâce à leur symétrie, les séquences linéaires du polyéthylène sont fortement cristallisables, elles sont arrangées en zigzag planaire et sont assemblées suivant une symétrie orthorhombique proche du système hexagonal;
- La période de fibre correspond à une seule unité monomère ($c=0,254\text{nm}$);
- Le point de fusion des meilleures zones cristallines arrangées est 135°C ;
- Le degré de cristallinité des polyéthylènes dépend beaucoup de leurs structures, il peut varier de 30 à 70%, dépendant de soit une haute ou basse proportion de branches (ou unités monomères), ce degré de cristallinité est généralement évalué par la densité qui varie entre 0,92 et 0,97 pour les homopolymères et peut être réduit jusqu'à 0,88 pour les copolymères linéaires (PEBDL);
- Les séquences non cristallines subissent quant à elles le phénomène de T_g à -110°C ;
- Un cas particulier est que le polyéthylène linéaire avec une grande masse molaire ($M_w > 3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) dont la cristallisation peut être partiellement inhibée ($d=0,94$) non pas à cause de la proportion des branches (qui est basse) mais plutôt à cause de la viscosité très importante de la matrice [9].

Différents types de polyéthylènes

Les PE (polyéthylène) font partie des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible. Mais ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation:

- A partir d'un procédé à haute pression, on obtient un polymère très ramifié appelé le polyéthylène basse densité PEHD (il contient deux types principaux : le polyéthylène basse densité linéaire PEBD_l et polyéthylène basse densité ramifié PEBD_r).
- A l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEHD.
- Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEMD (moyenne densité) ; mais c'est en réalité un intermédiaire entre des deux formes et n'a pas de caractéristique particulière ou intéressante qui mérite d'être développée.

Polyéthylène basse densité

Le polyéthylène basse densité a été inventé en 1933 par E.W. Fawcett et R.O. Gibson, et le polyéthylène haute densité est synthétisé en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler, puis le polyéthylène à basse densité linéaire a été inventé en 1970.

Le PEBD est plus ramifié que le PEHD, ce qui signifie que les chaînes ne s'assemblent pas bien entre elles.

Les forces intermoléculaires de type Van der Waals sont donc plus faibles, il en résulte une plus faible densité, une plus grande malléabilité et une biodégradabilité plus rapide.

Utilisé dans les domaines les plus divers, sa densité est inférieure à celle de l'eau, et présente une bonne résistance chimique, chimiquement neutre pour les denrées alimentaires.

Il est transparent et peut être facilement transformé car il se prête très bien au soudage, sa durée de vie est très longue à cause de sa grande stabilité mais il se recycle bien, sa perméabilité relative est de 2,25 [17].

Le polyéthylène haute densité (PEHD)

Il est utilisé notamment pour la fabrication de bouteilles, flacons, fûts, conteneurs, tuyaux, tubes, poubelles, Ce polymère est un thermoplastique, ce qui permet d'envisager un recyclage matière. Dérivé des hydrocarbures, le PEHD présente peu de risque pour l'environnement, il est 100 % recyclable (et non 100% recyclé).

Propriétés des polyéthylènes à haute densité

Les propriétés mécaniques

A 23°C les polyéthylènes à haute densité sont au-dessus de leur température de transition vitreuse ($T_v = -100^\circ\text{C}$), leur phase amorphe est caoutchoutique, et ceci est sensible au niveau des propriétés mécaniques.

La nature para finie que du polyéthylène à haute densité, en fait un matériau avec de bonnes propriétés de frottement (surtout sous forme injectée) ; les facteurs de frottement dynamique pour une vitesse donnée sont indépendants de la pression de surface ($s=0,15$ à $0,25$), pression admissible $\leq 10\text{N/mm}^2$, vitesse $\leq 2\text{m/s}$. On résume les différentes caractéristiques de ce matériau dans le tableau I.1 [10].

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques des polyéthylènes à haute densité [10]

Propriétés	unités	PEHD
Masse volumique	g/cm^3	$\geq 0,955$
Indice de fluidité (190°C)	g/10min	0,3-18
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	25-30
Résistance à la rupture	MPa	30-35
Allongement rupture	%	500-1100
Module d'élasticité en traction	MPa	800-1100

Les propriétés physiques

Les polyéthylènes à haute densité sont opaques en forte épaisseur et transparents en films. L'augmentation de la cristallinité se traduit par une diminution de la stabilité et de la diffusivité (d'absence de la perméabilité) des diffusants car leur transport ne peut s'effectuer dans la phase amorphe. (Tableau I.2) [11].

Tableau I.2 : Propriétés physique du PEHD [10]

Transmission lumineuse	Masse volumique g/cm^3	Absorption d'eau %	Taux de cristallinité %
Mauvaise	0,95	0,01	70 à 80

Les propriétés chimiques

Les polyéthylènes à haute densité possèdent une grande stabilité chimique, à des températures inférieures à 60°C, ils sont pratiquement insolubles, ils ne sont attaqués ni par les acides (sauf oxydants), ni par les bases, ni par les solutions de sel. Ils sont insolubles dans l'eau, mais ils sont sensibles à l'état naturel à l'action des ultraviolets en présence d'oxygène (aire) ; pour cela, ils sont chargés de poudres de carbone, 2 à 3% ou de stabilisantes lumières. Ils sont sensibles au feu et à la fissuration sous contrainte en présence de savon, alcool...etc [12].

Les propriétés thermiques

En absence de contraintes, le polyéthylène à haute densité peut supporter une température de 110°C à 120°C (stérilisation par exemple), mais cette température décroît avec la charge $\leq 100^\circ\text{C}$; augmente avec le taux de réticulation. Le passage de la température de transition vitreuse est d'autant moins sensible que le polyéthylène à haute densité est plus cristallin. (Tableau I.3)

Tableau I.3 : Propriétés thermiques du polyéthylène à haute densité [13]

Coefficient de dilatation $10^{-5} / ^\circ\text{C}$	Conductivité 10^{-4} cal/s.cm	Chaleur Spécifique Cal/g. $^\circ\text{C}$	Chaud Continu $^\circ\text{C}$	Comporte-ment Au froid
11 à 13	11 à 12	0,55	120°C	bon

Les propriétés électriques

Les polyéthylènes à haute densité sont d'excellents isolants électriques pour des conditions varie d'ambiance, ceci explique leur tendance à être électrostatiques. Ils ont une résistivité très élevée et une rigidité électrique élevée. Le faible facteur de perte diélectrique interdira le soudage haute fréquence. (Tableau I.4) [14]

Tableau I.4 : Propriétés électriques du polyéthylène à haute densité [14]

Résistivité $\Omega \cdot \text{Cm}$	Rigidité Diélectrique KV/mm	Constante diélectrique à 10^{16} HZ	Facteur de perte à 10^{16} HZ
10^8	18 à 24	2,3	3 à 5

Cycle de vie du polyéthylène à haute densité

La production des tubes et canalisations polyéthylène PEHD n'émet aucun rejet dans l'environnement. 100% des rebuts de production sont recyclés sur site et l'eau servant refroidissement des canalisations produites circule en circuit fermé. En conséquence, aucun rejet n'est à craindre pour l'environnement. La fiabilité du polyéthylène PEHD en termes d'étanchéité surclasse tous les autres matériaux. Sa flexibilité lui permet de s'adapter à tous les terrains, sans risque de casse ou de fuites. Le réseau soudé, son taux de défaillance est proche de zéro, même sous contraintes. C'est un matériau extrêmement résistant, ce qui explique son expansion sous tous les climats et permet de préserver de manière considérable la ressource en eau. Le polyéthylène est le matériau le plus utilisé au monde pour sa fiabilité [15].

Contrôle du polyéthylène à haute densité

Les paramètres de structure des polyéthylènes à haute densité sont mesurés par les techniques suivantes :

- Par chromatographie sur gel perméable (GPC) à haute température pour les masses moléculaires et leur distribution;
 - Par analyse d'enthalpie différentielle pour le taux de cristallinité et les paramètres de fusion et de cristallisation;
 - Par résonance magnétique du carbone-13 pour la composition en monomères.
- Les contrôles courants réalisés par les producteurs sont des tests mécaniques classiques, tenus à la fusion ou à la traction, et des tests spécifiques de chacune des applications envisagées [16].

Les tests usuels sont : la mesure de l'indice de fluidité, celle de la masse volumique, et le dosage des adjuvants. L'indice de fluidité est défini comme le poids de matière extrudée en 10 min à réverbère une filière calibrée standardisée à 190 °C sous 2,16 Kg. La masse volumique est mesurée à 23 °C selon différentes méthodes. La tenue aux adjuvants est contrôlée par spectroscopie infrarouge ou par des méthodes de dosage spécifiques.

Avantages et inconvénients du PEHD**Avantages**

- Mise en œuvre aisée;
- Excellentes propriétés d'isolation électrique;
- Résistance aux chocs;
- Grande inertie chimique;
- Qualité alimentaire;
- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures.

Inconvénients

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène;
- Sensibilité à la fissure sous contrainte;
- Mauvaise tenue à la chaleur;
- Collage important .

Domaines d'application

Les utilisations du PEHD ne sont pas très différentes de celle du PEBD, bien que les caractéristiques mécaniques des deux matériaux soient nettement différentes.

- Le film d'emballage est l'un des domaines d'application privilégiés du polyéthylène;
- Le PEBD est largement utilisé, mais le PEHD a aussi certaines applications dans ce domaine;
- Le polyéthylène est utilisé pour les films agricoles;
- Quel que soit son type, il est aussi utilisé pour obtenir des produits semi-finis par le procédé d'extrusion (pipes, étuis pour câbles, etc.) tout comme des objets variés par l'extrusion-soufflage de corps creux ou par moulage par injection;

- Selon les caractéristiques mécaniques désirées, les polyéthylènes ayant une densité variable sont utilisés, avec le PEBD qui est caractérisé par une force d'impact remarquable;
- Pour les applications d'élaboration de câbles, le polyéthylène est généralement réticulé après l'extrusion;
- Les copolymères du polyéthylène et le polyéthylène moyenne densité sont utilisés comme des élastomères synthétiques dans tous les secteurs de l'industrie du caoutchouc en raison de leur grande inertie chimique et une faible tendance à réagir;
- Le PEHD peut être étiré pour donner des mono-filaments qui sont utilisés dans la fabrication de cordes;
- Sa nature paraffinique limite son utilisation dans l'industrie du textile [9].

Conclusion

Avec le développement de la chimie supramoléculaire, on s'intéresse de plus en plus aux matériaux polymères jusqu'à un certain degré de complexité structurelle et fonctionnelle, ces réactions de polymérisation sont le seul moyen d'obtenir un polymère bien défini.

Les procédés en phase gazeuse et à lit fluidisé basés sur des catalyseurs Phillips ou Ziegler, sont les plus intéressants car ils ne nécessitent plus l'emploi de grandes quantités de solvant et la capacité des réacteurs est beaucoup plus importante, et aussi, ils permettent d'obtenir dans le même réacteur les autres polyéthylènes linéaires moyenne et basse densité.

Chapitre II

Présentation du complexe CP2K

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter le complexe CP2K en passant en revue sa situation géographique, les quelques dates relatives aux étapes de construction et de démarrage de l'unité PEHD et on mentionne aussi l'histoire de développement de polyéthylène L'organisation et le découpage du complexe ainsi que les tâches relevant de chaque département seront aussi présentés. Enfin, nous terminerons par exposer la gamme des grades PEHD produits par CP2K.

Historique

Le complexe CP2K a vu le jour au niveau de la zone industrielle de SKIKDA en janvier 2004 après que le projet de réalisation d'une unité de polyéthylène haute densité soit signé en avril 1991 entre l'ENIP (Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques) et Repsol Quimica (filiale de Repsol) s'inscrivant dans le cadre de la coopération industrielle algéro-espagnole. L'unité mixte portait alors le nom de POLYMED (Méditerranéenne des Polymères).

Le capital de l'unité était détenu par l'ENIP à 64%, REPSOL à 23% et BAD (Banque Algérienne de Développement) à 13%. Par la suite, l'ENIP a décidé de racheter les parts de REPSOL et la BAD après que ces derniers aient décidé de se retirer. Aujourd'hui, Sonatrach a repris l'unité qui désormais porte le nom de CP2K.

Implantation

Le complexe CP2K qui comporte l'unité PEHD est implanté à l'intérieur de la zone industrielle de Skikda. D'une superficie d'environ 17 hectares (166800 m²), dont 10% sont bâtis, le complexe CP2K se trouve sur la côte à 06 km à l'Est du chef-lieu de la wilaya de Skikda et à une hauteur moyenne d'environ 06 m au-dessus du niveau de la mer.

Sa position géographique est représentée dans la figure ci-dessous. Elle est limitée comme suit :

- Au Nord : par la mer Méditerranée;
- Au Sud : par la route principale de la zone industrielle et SOMIK;
- A l'Est : par la FIR (Force d'Intervention et de Réserve);
- A l'Ouest : par CP1K (Complexe Pétrochimique 1 de Skikda).

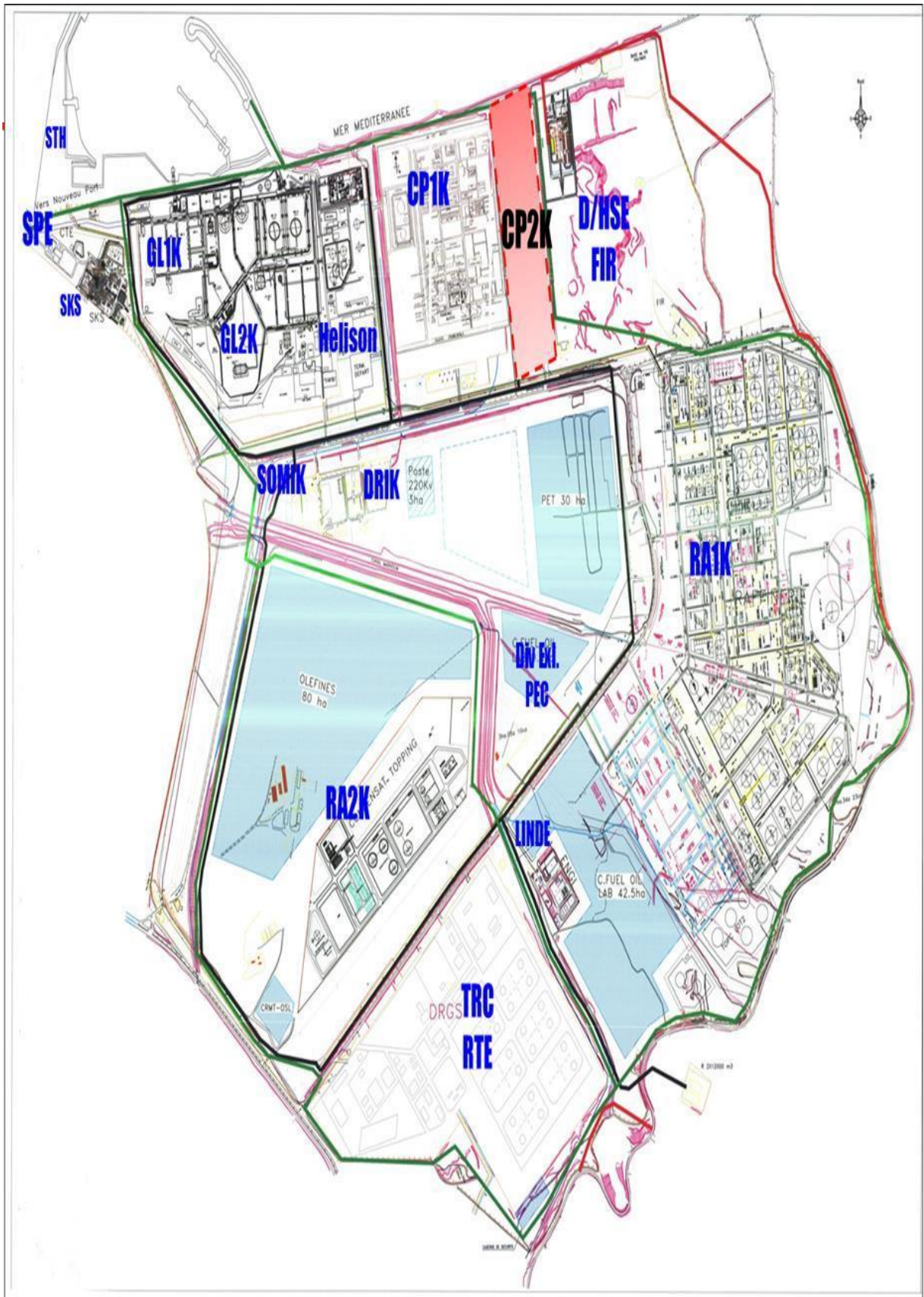


Figure II.1 : Position du complexe CP2K dans la zone industrielle [18]

Description de l'usine

Le CP2K a pour but de produire du polyéthylène haute densité (PEHD) d'une capacité de 130 000 tonnes/an (design). Les matières premières utilisées sont :

- Ethylène : c'est le réactif principal, il provient du CP1K (actuellement il est importé);
- Isobutane : il fait partie du milieu réactionnel, il est considéré comme transporteur, provient GL1K située également à proximité;
- Hexène : son rôle est de régler la densité du polymère et l'indice de fluidité (MI : Melt Index). Il contribue aussi dans la flexibilité, résistance et cristallisation du polymère;
- Hydrogène : c'est un modérateur de la chaîne ou bien régulateur de la longueur de la chaîne;
- Catalyseur : il est à base de chrome (Cr). Son nom commercial est MAGNAPORE 963, il provient des USA.

Le complexe est composé de trois zones principales qui sont :

- a) **Zone d'off site** Elle comporte les utilités (chaudières, air, azote, eau dessalée, eau anti-incendie, eau potable et détente de gaz) ; l'activation du catalyseur se fait aussi dans cette zone.
- b) **Zone humide** Elle s'appelle aussi zone de réaction, les matières premières avant d'entrer au réacteur, elles passent par les traiteurs afin d'éliminer les impuretés.
- c) **Zone sèche** Elle contient les éléments suivants : extrudeuse, soufflantes, silos de stockage des produits finis (poudre et granulé), ensachage.

Découpage du complexe

Le complexe est composé de 04 zones importantes qui sont :

- a) **Zone d'off site**

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

- Torche;
- Stockage isobutane et hexène;
- Traitement des eaux usées;
- Activateur de catalyseur.

b) Zone humide

- Traiteurs;
- Réacteur;
- Compresseurs.

c) Zone sèche

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

d) Zone bâtiment

- Bloc ADM et finance;
- Cantine et vestiaires;
- Bloc sécurité infirmerie;
- Magasin pièces de rechange, ateliers et bloc technique;
- Sous stations haute et basse tension;
- Salle de contrôle process et laboratoire.

Organisation de CP2K

Un organigramme résumant l'organisation du CP2K est présenté ci-dessous :

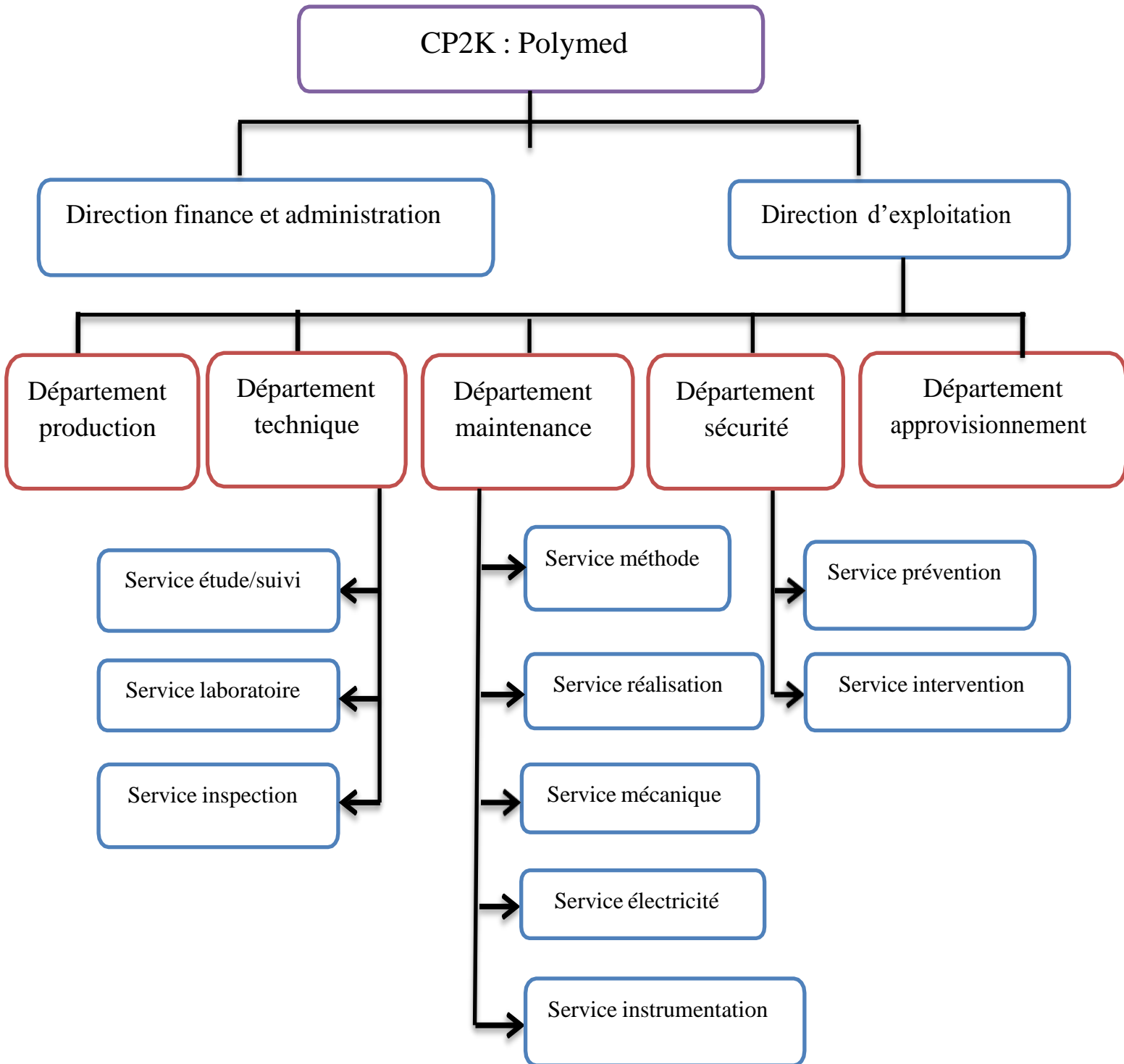


Figure II.2 : Organisation du complexe CP2K [18]

Le complexe est constitué de deux directions :

- Direction finance et administration;
- Direction d'exploitation qui se divise en 4 départements.

Département Production

Il comporte les trois zones du complexe citées précédemment (zone off site, zone humide et zone sèche), qui sont regroupées dans deux types d'installations :

a) Installations principales de l'usine

- Unité de préparation et de traitement des matières premières;
- Réacteur où se déroulent la polymérisation et la récupération du PEHD en poudre;
- Extrudeuse qui transforme la poudre en granulés;
- Stockage intermédiaire (Capacité 3500 Tonnes);
- Unité de conditionnement.

b) Installations auxiliaires

- Production de vapeur, électricité, air etc.... ;
- Traitement des effluents ;
- Stockage matières premières, utilités et additifs (Eau, Hydrogène, Hézène, Isobutane) ;
- Magasin de stockage de produit fini d'une superficie de 18 000 m² soit une
- capacité de 12 000 tonnes.

Département Technique

C'est un département très important, qui travaille en parallèle avec les autres départements, il est constitué de trois services :

- a) Service étude/suivi** : dont le travail est concentré sur les études des problèmes

pouvant être rencontrés dans les différents départements, et d'apporter des modifications nécessaires. L'étude des nouveaux projets se fait aussi au niveau de ce service;

- b) **Service inspection** dont le rôle est de valider les équipements et des installations par des systèmes programmés;
- c) **Service la boratoire** dont la tâche est d'analyser en continu la matière première, le catalyseur et le produit fini.

Les différents tests et analyses réalisés au laboratoire sont :

- L'analyse de la pureté de la matière première;
- L'activation du catalyseur à l'échelle laboratoire ;
- La production des granulés et des films par une extrudeuse soufflante à l'échelle laboratoire et des plaques par une presse;
- Les tests mécaniques et physiques tels que : le stress cracking (la résistance à la fissuration), la résistance à la torsion, la résistance à la rupture, la résistance des films au déchirement, l'opacité, le point de ramollissement, le temps nécessaire pour la dégradation (durée de vie), la densité, l'indice de fluidité (MFI).

Département Maintenance

Ce département assure l'entretien et la maintenance des équipements, il est constitué de cinq services :

- Service Méthodes : divisé en deux sections, section de planification et section de préparation;
- Service Réalisation;
- Service Mécanique;
- Service Electricité;
- Service Instrumentation.

Le travail de ce département est divisé en deux parties, un travail périodique programmé pour chaque équipement, et un travail fait suite aux demandes formulées par le département de production en cas de pannes.

Dans ce deuxième cas, le travail est d’abord planifié, puis préparé et enfin envoyé au service concerné qui dépend toujours du département de maintenance.

Département Sécurité

Le complexe CP2K comme toutes les usines comporte un département HSE (Hygiène,Sécurité et Environnement) qui, à son tour, contient deux services :

- Service prévention;
- Service intervention.

Grades du PEHD produits au niveau de CP2K

Leur densité, qui est rapportés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Les différents grades du PEHD produits au niveau de CP2K et ses utilisations [18]

Grade	Indice de fluidité	La densité	L’utilisation
TR 402	0,11-0,19/0,08-0,14	0,9430-0,9460	PIPE : (Tube Eau).
5502	0,55-0,70 /0,27-0,43	0,9530-0,9580	Soufflage : des bouteilles de petite et grande taille
TR 140	0,33-0,48/0,20-0,36	0,9430-0,9480	FILM : Usage Général toute sacherie
TR 144	0,25-0,38/0,14-0,24	0,9420-0,9470	FILM : Usage Général toute sacherie
6080	7,0-10,0/6,80-9,20	0,9590-0,9650	Injection : Palette, caisse, bidon, bouchon, casier, articles de ménage
6030	2,0-3,80/1,80-3,20	0,9590-0,9650	Injection : Palette, caisse, bidon, bouchon, casier, articles de ménage
6040	3,0-5,80/2,80-5,20	0,9590-0,9650	Injection : Palette, caisse, bidon, bouchon, casier, articles de ménage
6006L	0,80-1,15/0,47-0,73	0,9570 min	Soufflage : des bouteilles de petite et grande taille

Conclusion

Il est courant que la production de polyéthylène dans un complexe comme CP2K varie d'une année à l'autre en raison de divers facteurs, tels que l'approvisionnement en éthylène. L'éthylène est la matière première essentielle pour la production de polyéthylène, et toute irrégularité dans son approvisionnement peut avoir un impact significatif sur la production.

Chapitre III

Procédé de fabrication du PEHD

Introduction

L'usine de CP2K de Skikda comporte deux procédés de production dans unemême installation :

- Procédé Phillips
- Procédé Ziegler-Natta

Mais depuis son premier démarrage, elle n'utilise que le procédé Phillips, car le catalyseur utilisé dans le procédé Ziegler-Natta (un catalyseur à base de tétrachlorure de titane) est couteux.

Procédé Phillips

Le procédé Phillips, connu sous le nom de PF ou procédé de particules, qui a été conçu pour l'usine de CP2K, exige une grande pureté des matières premières et ne tolère que des quantités infimes de poisons pouvant empêcher le bon déroulement du réacteur ou altérer la qualité du produit obtenu.

Les charges utilisées**a) L'éthylène**

L'éthylène est le principal réactif du procédé, il doit être d'une très grande pureté (99.9% minimum), il est utilisé comme monomère pour la production du PEHD.

b) L'isobutane

L'isobutane, utilisé comme milieu réactionnel après purification et séchage, il est utilisé premièrement pour transporter et maintenir une pression dans le système du catalyseur et deuxièmement pour transporter le polymère en suspension dans le réacteur.

c) L'hydrogène

Utilisé comme modérateur de la réaction en contrôlant la longueur de la chaîne du polymère, et pour contrôler l'indice de fluidité.

d) L'hexène-1

L'hexène-1 est un comonomère qui est ajouté au réacteur pour produire des copolymères. La densité du produit est contrôlée par l'addition d'Hexène-1. Il est aussi utilisé pour diluer le produit utilisé en tant qu'antistatique, dans le Pot d'addition d'antistatique.

e) Le catalyseur l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) supporté sur silice activée [18] .

Autres Additifs au réacteur

➤ **Antistatique (ASA)**

Du nom commercial STADIS 450, son but est d'éviter le dépôt de la résine sur les parois. Dans des concentrations élevées il devient un poison pour la réaction de polymérisation.

➤ **Scavenger (DEZ)**

Un produit chimique (Diéthyl de zinc), injecté uniquement durant la non apparition de la réaction de polymérisation. Il sert à éliminer toute trace de poison résiduel contenu dans le réacteur.

Les conditions opératoires de la réaction de polymérisation

Les deux conditions essentielles dans le réacteur sont :

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

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

La figure suivante présente le schéma technologique de procédé de production de PEHD :

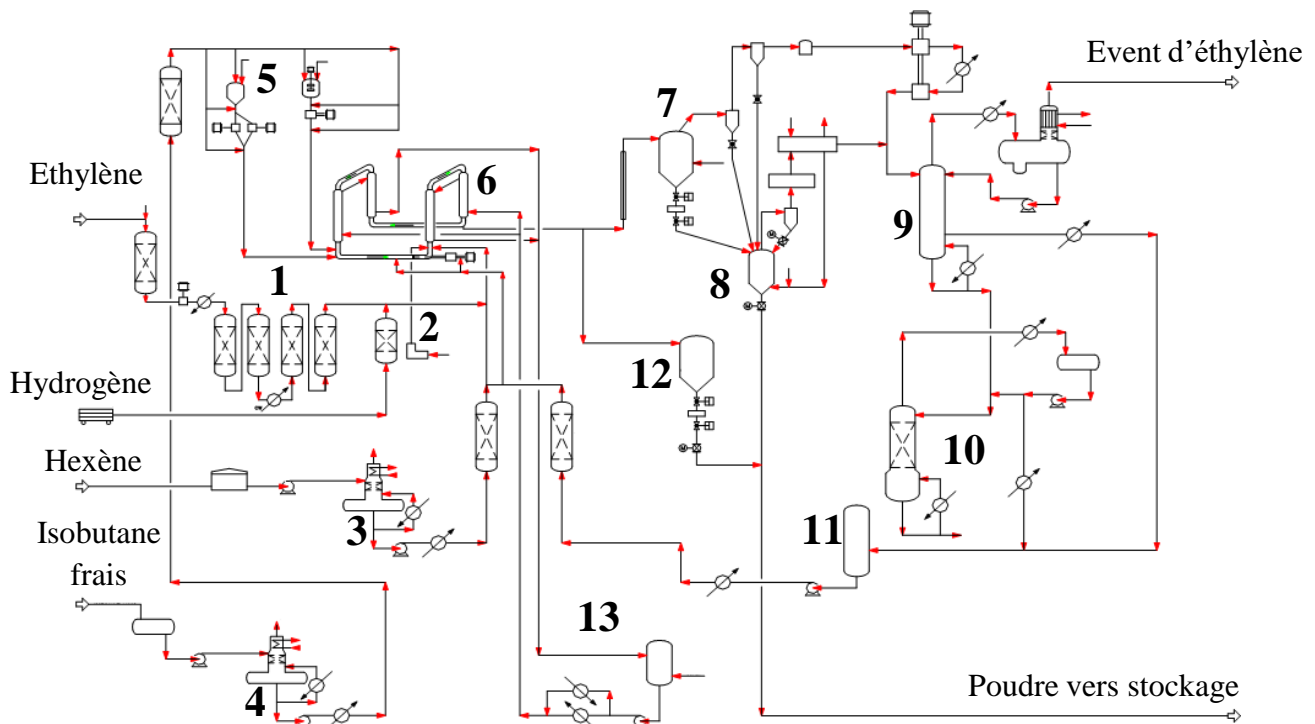


Figure III.1 : Schéma du procédé Phillips pour la production de PEHD [18]

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

Préparation et traitement des matières premières

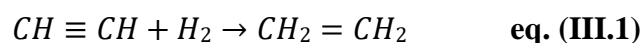
Ethylène

L'éthylène est le principal réactif du procédé, il est réceptionné dans l'usine, par un bateau de transport à celle-ci, à 16.9 kg/cm² et à température ambiante. Si l'éthylène remplit les spécifications contractuelles, il devra être traité pour éliminer certains composés. Il faut éliminer les substances considérées toxiques pour le catalyseur de la réaction, comme l'acétylène, l'oxygène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau et le méthanol. Les impuretés présentes dans l'éthylène sont faciles à éliminer[18].

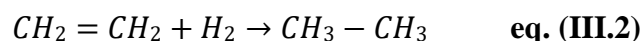
a) Élimination de l'acétylène

Le réacteur d'élimination de l'acétylène 950-101

L'élimination de l'acétylène se fait selon la réaction suivante :



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



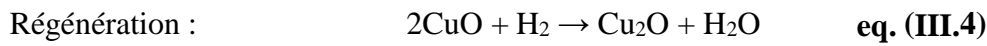
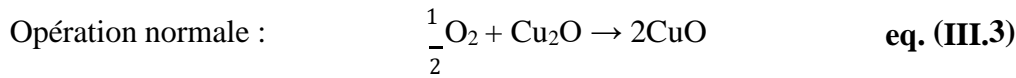
b) Élimination de l'oxygène

De la sortie du compresseur d'éthylène 160-101, le courant arrive au réacteur d'élimination de l'oxygène 950-103, à travers le réchauffeur d'éthylène fonctionnant à la vapeur d'eau 410-101, pour maintenir la température dans le courant d'éthylène d'alimentation aux réacteurs à 124°C.

Les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur R3-15 sont

: $\text{Cu}_2\text{O} \approx 40\%$; $\text{ZnO} \approx 40\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 20\%$ en poids.

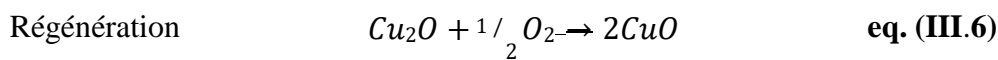
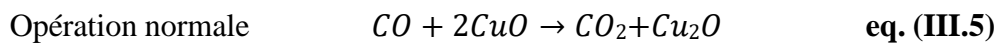
Réactions mises en jeu :



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

c) Élimination du monoxyde de carbone :

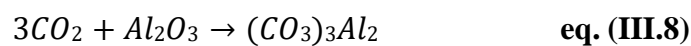
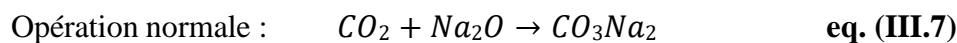
Le courant d'éthylène continue son parcours en passant par les réacteurs d'élimination du monoxyde de carbone 950-104. le monoxyde de carbone est éliminé dans le réacteur selon la réaction suivante :



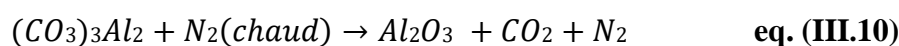
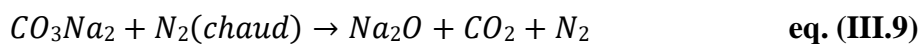
d) Élimination du dioxyde de carbone :

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

La réaction d'élimination du dioxyde de carbone :



Régénération :



Le catalyseur utilisé est à base de Al_2O_3 et de Na_2O et de la composition massique suivante :

$\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 95.1\%$; $\text{SiO}_2 \approx 0.02\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 0.02\%$; $\text{Na}_2\text{O} \approx 0.3\%$

e) Élimination de l'eau et du méthanol

L'éthylène est séché dans les sécheurs 950-107 A/B, [18]

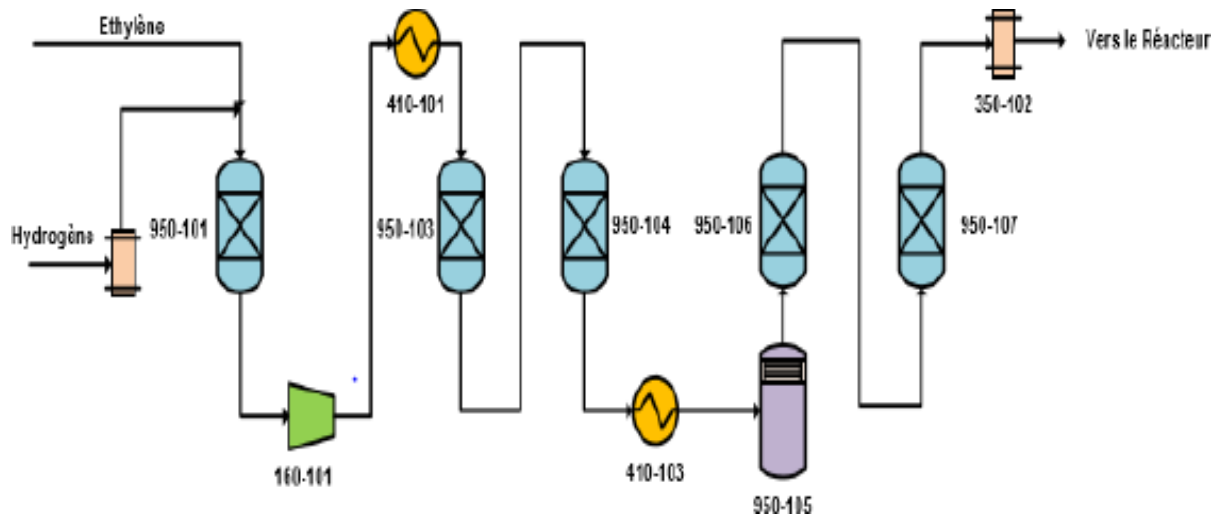


Figure III.2 : Schéma descriptif du traitement d'Éthylène[18].

Hexène :

L'hexène est le composé ajouté au réacteur pour produire des copolymères. L'hexène en petites quantités altère la structure moléculaire du polymère et change donc les propriétés physiques de ce dernier.

La densité du produit est contrôlée par l'addition de l'hexène. Les autres propriétés qui en sont affectées sont la flexibilité, la cristallisation et la résistance à la rupture. C'est dans l'hexène aussi que se trouve l'antistatique (produit qui empêche l'encrassement des parois) au sein du pot d'addition de l'antistatique 950-151.

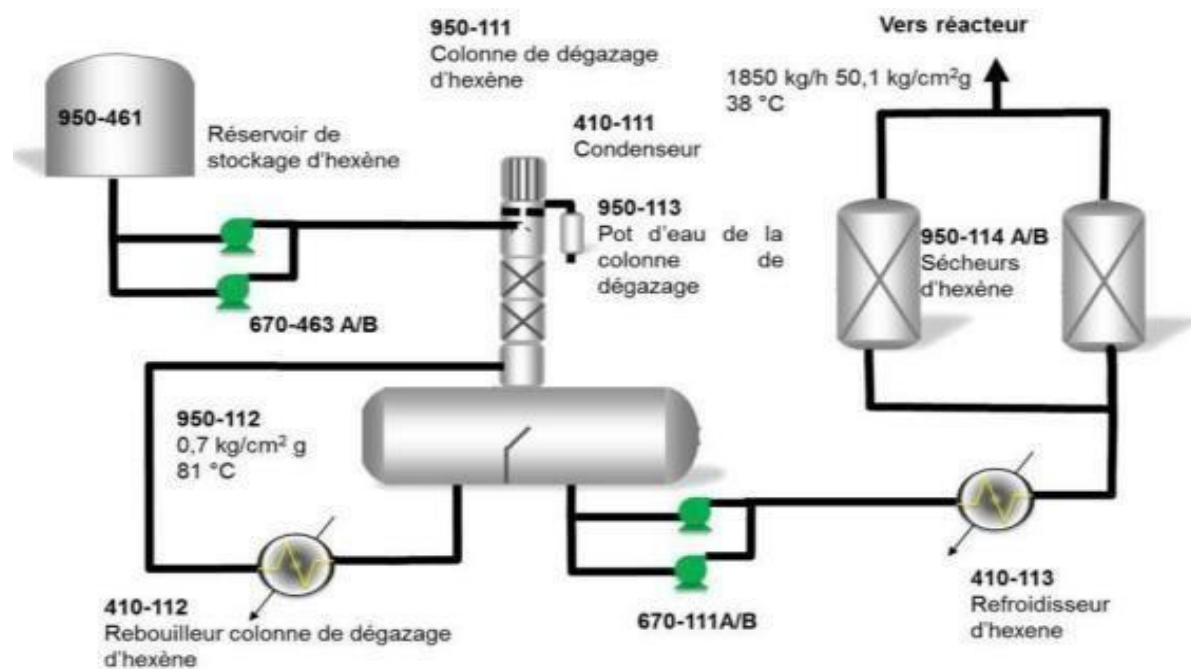


Figure III.3 : Traitement d'hexène [18].

Isobutane

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

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

L'isobutane frais est soumis à un processus d'élimination de l'eau et du gaz absorbés dans la colonne de dégazage 950-122, pour l'élimination de l'eau et d'autres matières légères ducourant d'isobutane. La colonne dispose en tête d'une cheminée et d'un plateau de soutirage pour recueillir l'eau qui s'est condensée dans le condenseur de tête 410-121. A la sortie de la colonne, l'isobutane est séché dans le traiteur d'élimination de l'eau 650-124 A/B.

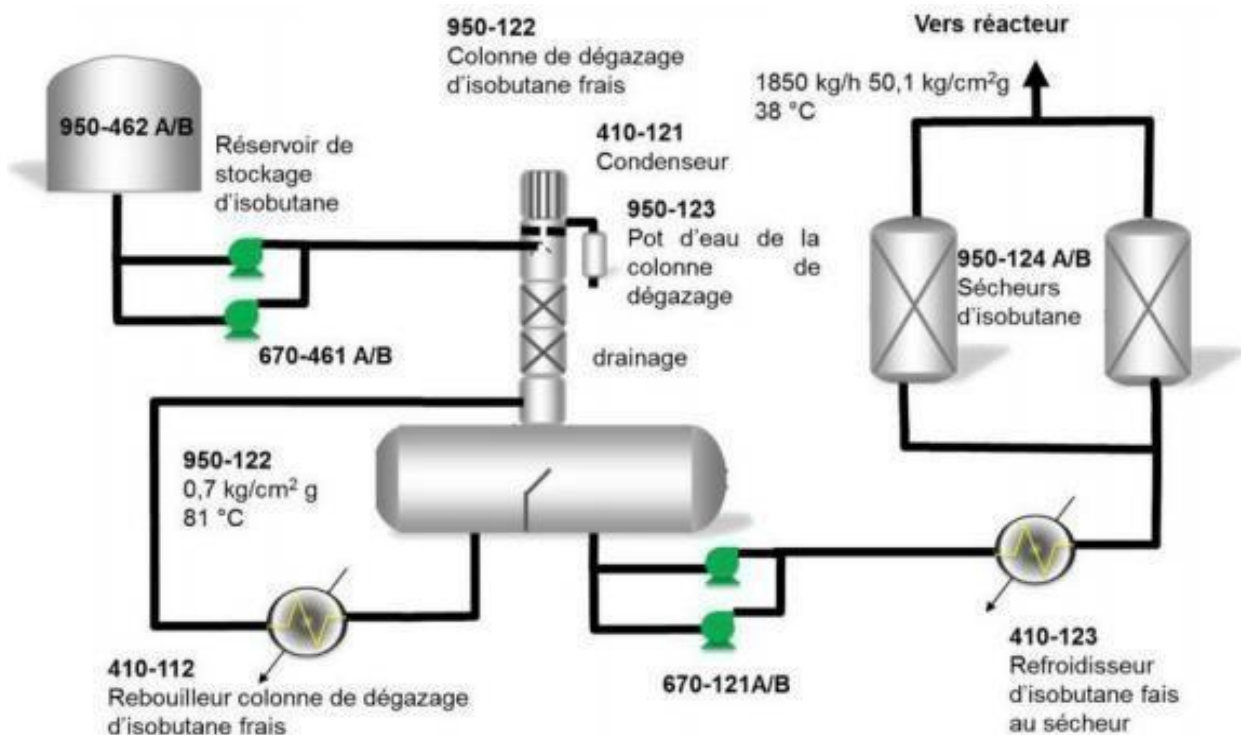


Figure III.4 : Schéma représentant le système de dégazage de l'isobutane[18].

b) **L'isobutane de recyclage** : est l'essentiel de l'isobutane utilisé dans l'unité car il est récupéré dans presque sa totalité. Il est pompé du réservoir de stockage 950-176 vers les sécheurs d'isobutane de recyclage 950-125 A/B. Il alimente les sécheurs à travers le refroidisseur, dans lequel la chaleur générée lors du pompage est éliminée. Après le

refroidisseur, l'eau est éliminée du courant d'isobutane et reste retenue dans un lit de tamis moléculaire. L'isobutane de recyclage, sec purifié, est utilisé comme solvant (milieu réactionnel) dans le réacteur. Les conditions de design pour les sécheurs 950-125 A/B sont respectivement une pression de 57.8 kg/cm^2 et une température de 38°C en opération normale, 9.75 kg/cm^2 et 315°C pour la régénération. [10].

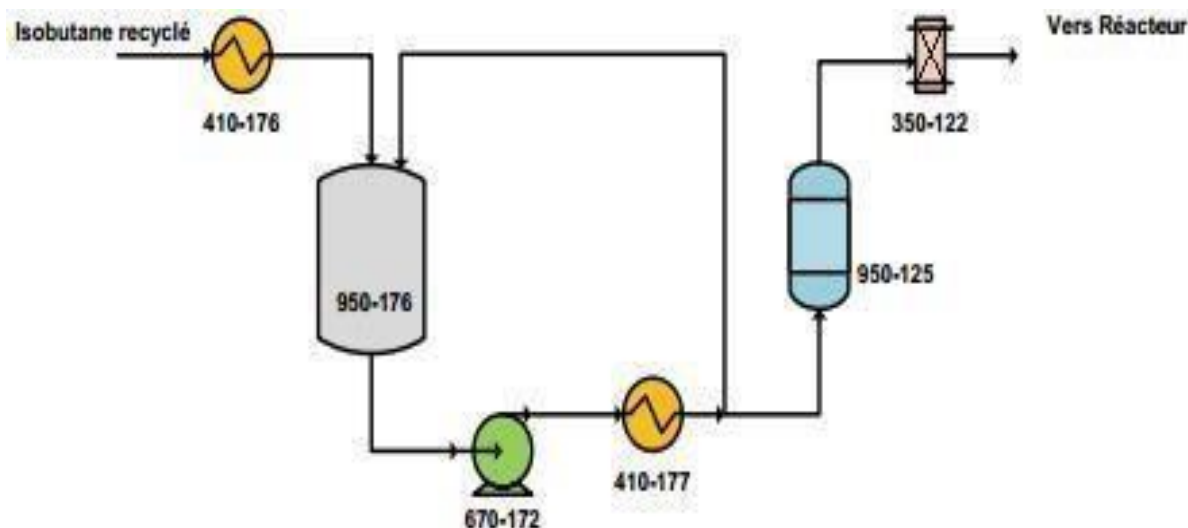


Figure III.5 : Schéma représentant le système de traitement de l'isobutane recyclé [18].

Hydrogène :

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

L'hydrogène est séché dans le sécheur 950-132 A/B. L'eau éliminée du courant d'hydrogène est retenue dans un lit de tamis moléculaire de sécheur ZEOCHEM 13X. Avant son entrée dans le réacteur, l'hydrogène passe par le filtre 950-131 A/B.

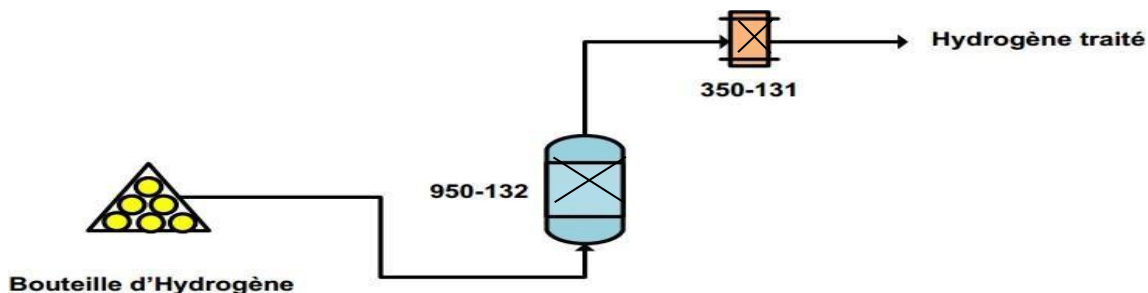


Figure III.6 : Traitement de l'hydrogène [18]

Le catalyseur de la polymérisation PF et son activation :

Le catalyseur de la réaction de polymérisation est le chrome de type PF (PHILLIPS). Avant d'être incorporé au réacteur, il exige un processus préalable d'oxydation (activation), il doit être activé moyennant le chauffage, par lots, dans un lit fluidisé avec de l'air chaud sec provenant de l'usine, à des températures qui atteignent 982°C. Les conditions normales d'opération sont de 875 °C et 0.35 kg/cm²g pour la température et la pression respectivement.

L'objectif principal de l'activation du catalyseur PF est d'éliminer l'eau et les produits volatils par contact avec l'air sec et chaud dans le lit fluidisé. En plus de l'élimination de l'eau du catalyseur, le changement de l'état d'oxydation du chrome a lieu, de Cr⁺³ à Cr⁺⁶ (changement de la valence de 3 à 6). Dans le réacteur, en contact avec l'éthylène, la valence du chrome passe de Cr⁺⁶ à Cr⁺². Ce dernier polymérise l'éthylène en polyéthylène. [10]

Pour effectuer cette opération, il faut que l'air d'activation se trouve dans des conditions déterminées. Il faut qu'il soit à une température de rosée de -82°C à la pression d'opération. Pour cela, l'air provenant du système d'air instrument de l'usine traverse l'unité de séchage de l'air. En général, la productivité du catalyseur est en fonction du temps de résidence du polymère, de la concentration de l'éthylène et du polymère dans le réacteur, de la présence de poisons dans les différents courants d'alimentation, du type de catalyseur, de la température et de la procédure d'activation du catalyseur, de la température du réacteur et du type de polymère devant être produit (homopolymère ou copolymère) [10].

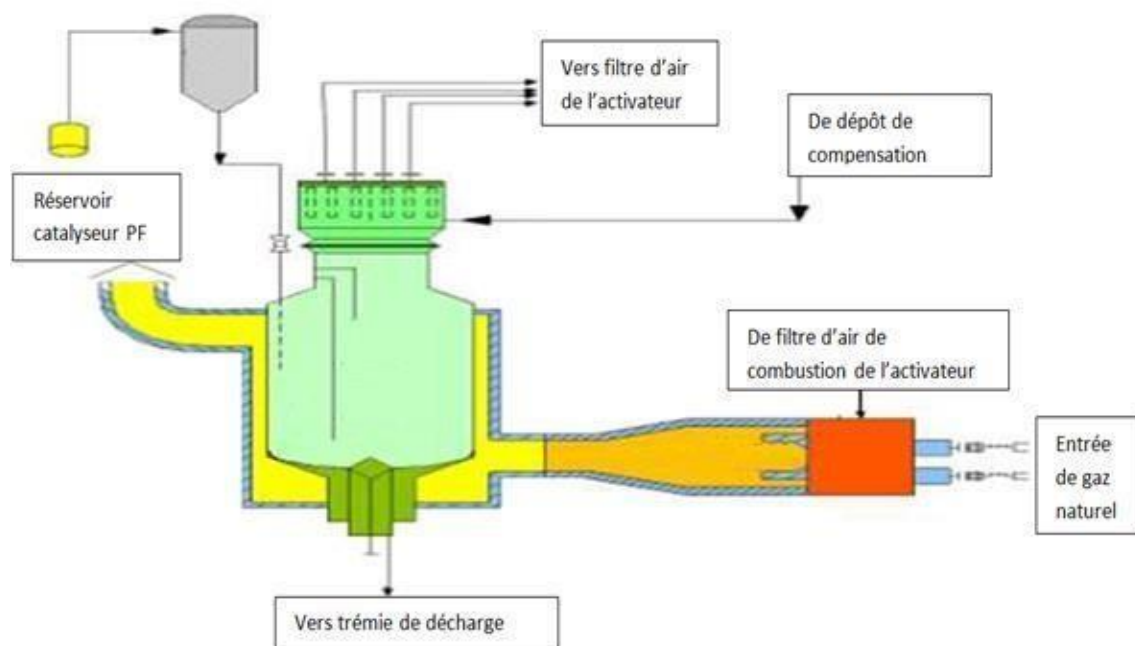


Figure III.7 : Activateur et activation du catalyseur [18] .

Description du procédé :

Le réacteur et son alimentation :

Le réacteur 950-155 est une tuyauterie de diamètre interne de 560 mm en forme de boucle, unis par des tronçons horizontaux. Les tronçons verticaux disposent de chemises calorifugées pour la réfrigération., ont des conditions de design qui sont une pression de 15 kg/cm²g et une température de 142°C. Le réacteur, d'une capacité de 78.3 m³ et d'une longueur de 304 m, possède des conditions de design de 56.3 kg/cm²g et 142°C pour la pression et la température respectivement [10].

Pendant le fonctionnement, les conditions opératoires sont de 42.2 kg/cm² et de 85 à 110 °C.

Le réacteur dispose de six pattes de décantation, de tuyauteries longues de 2210 mm et de diamètre extérieur de 27.3 mm, qui partent d'un des tronçons horizontaux du réacteur 950-155. La fonction de la patte de décantation est de concentrer le polymère solide contenu dans le mélange polyéthylène-isobutane par décantation, avant que le produit soit déchargé dans la chambre de flash 950-161.

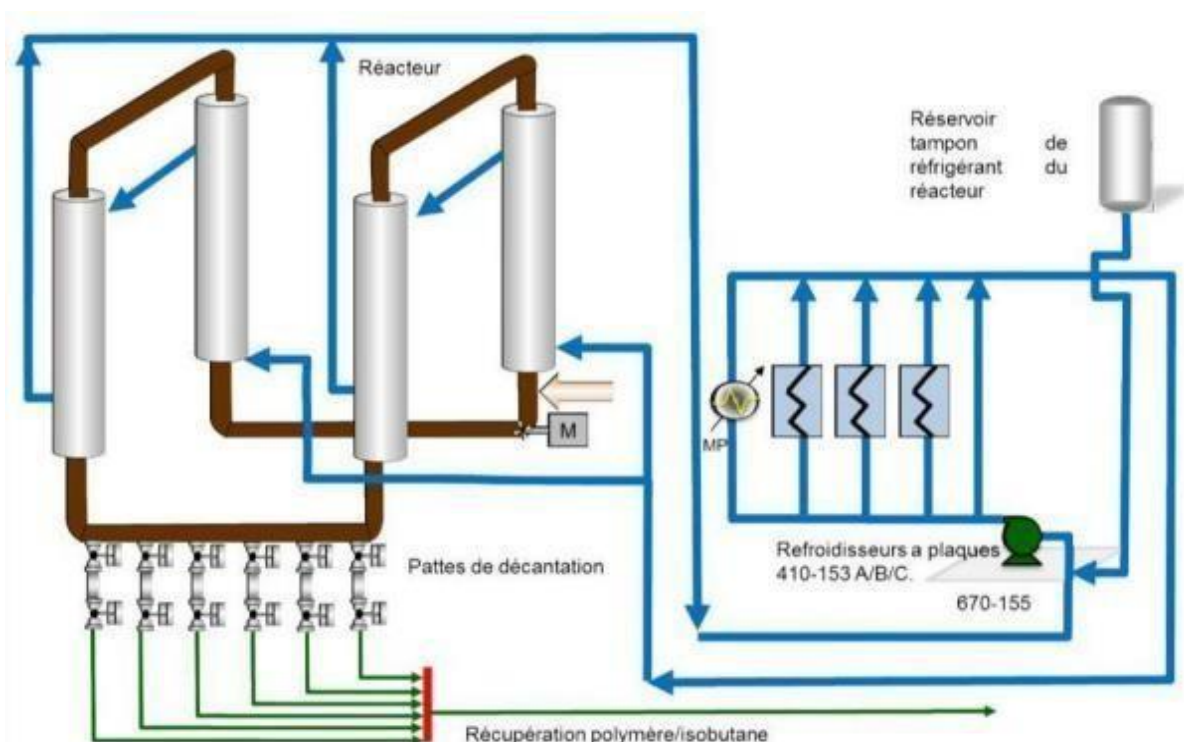


Figure III.8 : Réacteur du procédé [18]

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

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

L'hexène et l'isobutane de recyclage sont mélangés dans un mélangeur statique d'isobutane/hexène [10].

L'hydrogène se mélange avec l'éthylène et s'additionne au courant d'isobutane de recyclage/hexène à la sortie du mélangeur. L'alimentation du réacteur est ajustée en fonction de certaines variables. Le liquide contenu dans le réacteur circule au moyen d'une pompe spéciale du réacteur (elle peut entraîner les 3 phases en même temps).

La réaction de polymérisation est exothermique, à raison de 800 kilocalories par kilogramme de polymère formé. Cette chaleur de réaction s'élimine au moyen du système de réfrigération du réacteur ; celui-ci est conçu tant pour le chauffage que pour le refroidissement.

Le réfrigérant circule dans les chemises des quatre pattes verticales du réacteur [10].

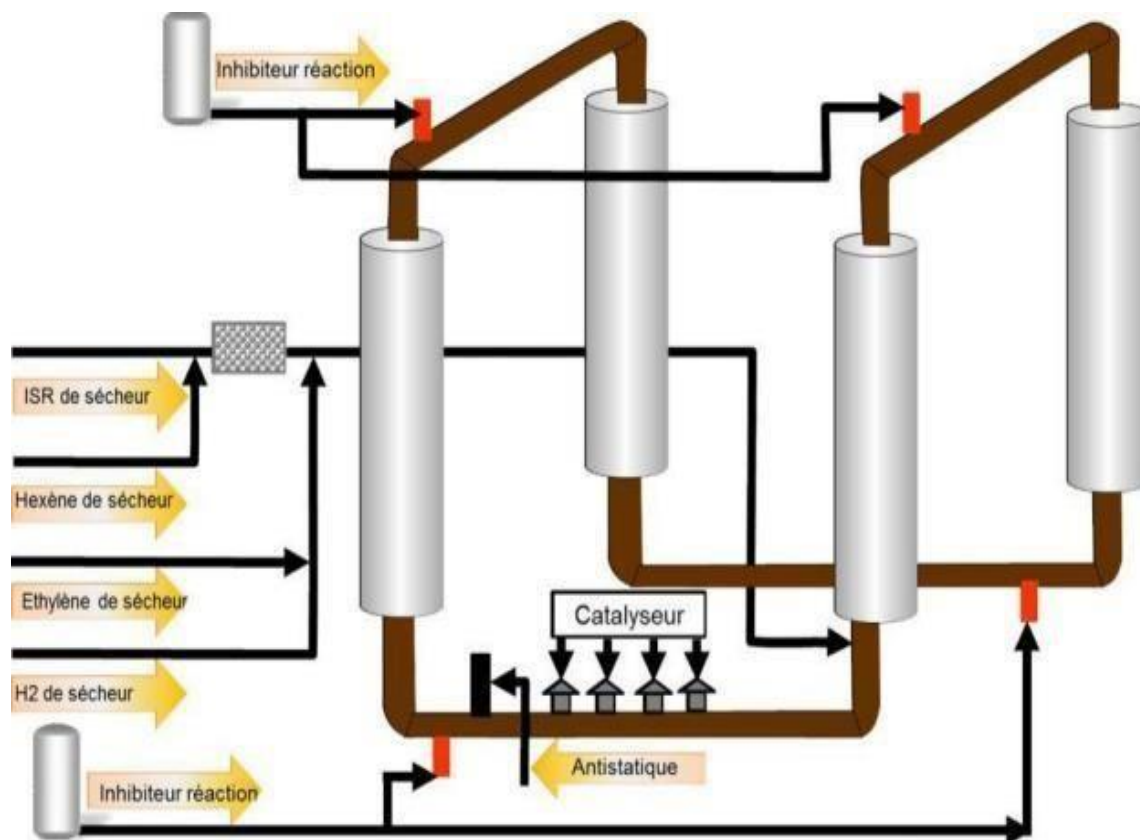
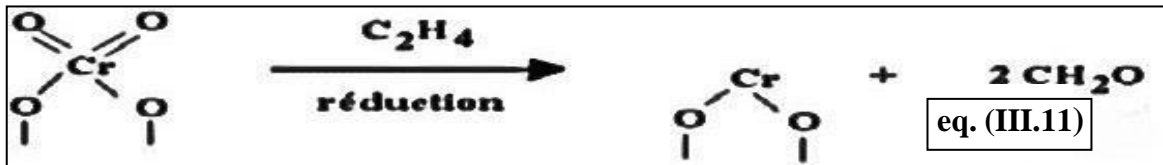


Figure III.9 : Schéma montrant les alimentations du réacteur.

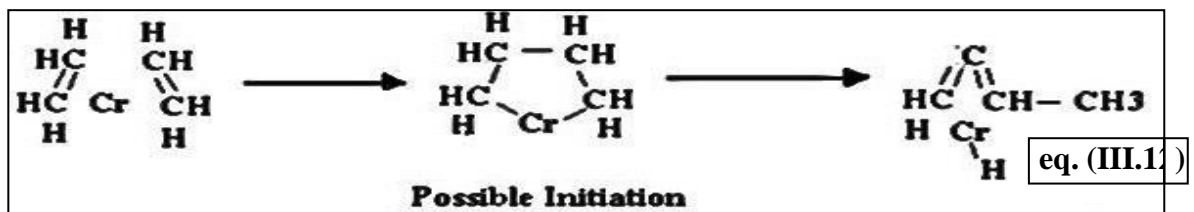
III.4.2 Mécanisme réactionnel

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

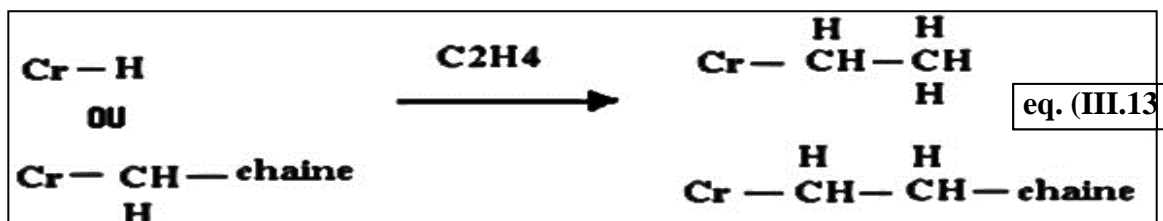
- Le catalyseur passe d'abord par son état de réduction selon la réaction :



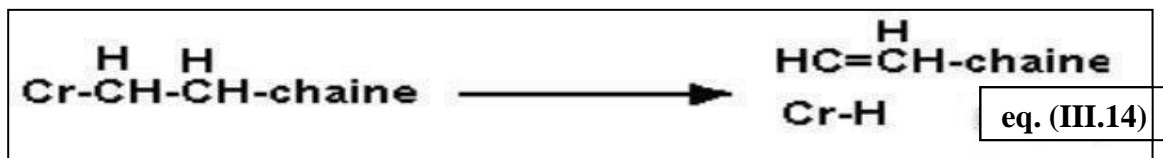
- **Initiation** : dans cette étape, il y a formation de fragment libre.



- **Propagation**



- **Terminaison**



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

Le temps minimum de résidence pour les réacteurs industriels n'est pas clairement défini. Pour maintenir une productivité du catalyseur d'environ 3 000 kg de polymère par 1 kg de catalyseur de chrome, le temps minimum de résidence dans le réacteur serait de l'ordre de 1 heure. Pendant une heure de résidence des réactifs dans le réacteur, il y a une production continue du polymère sous forme de poudre. La poudre circule avec les réactifs dans l'isobutane.

Pattes de décantation de la poudre

Le fond du réacteur comporte 6 pattes de décantation.

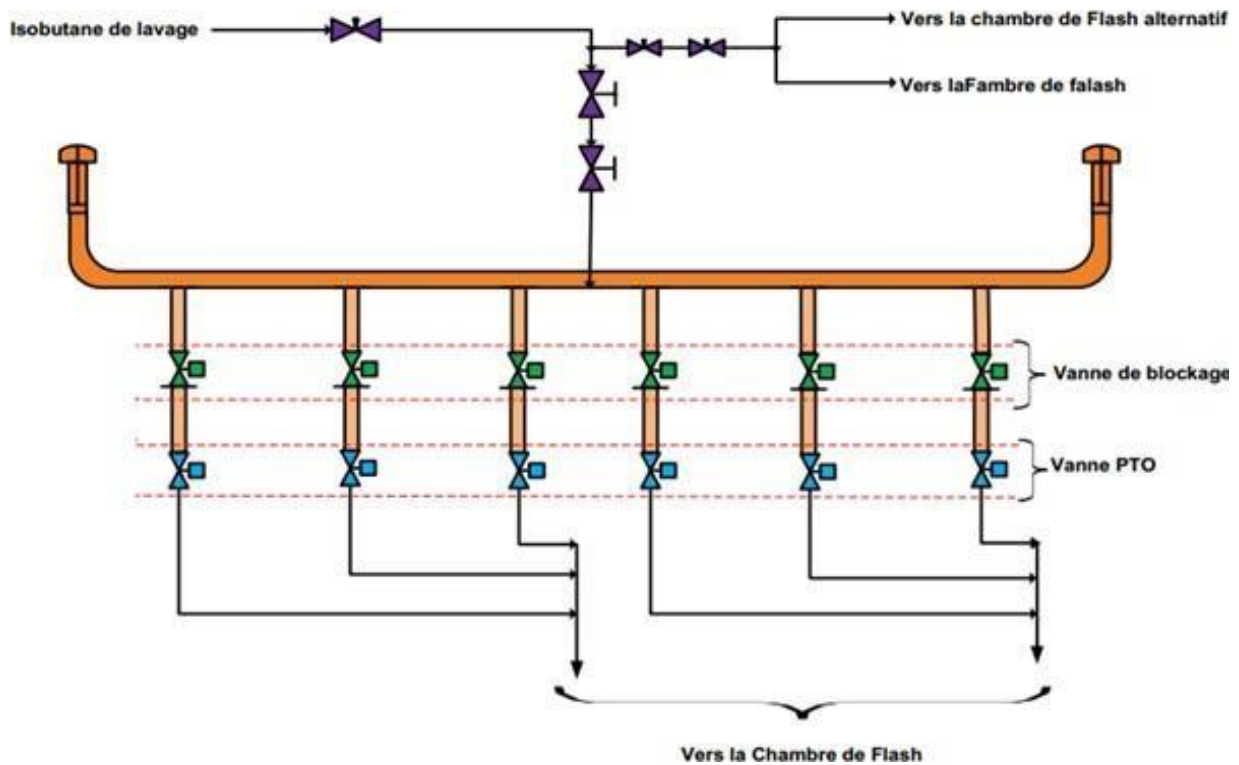


Figure III.10 : Schéma montrant les pattes de décantation [18]

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

Le mélange réduit sa pression de $42.2 \text{ kg/cm}^2\text{g}$, pression normale d'opération dans le réacteur, à $0.37 \text{ kg/cm}^2\text{g}$, (la pression normale d'opération dans la chambre de flash).

Moyennant des lignes de flash, le mélange est réchauffé par de l'eau chaude pour favoriser la vaporisation de l'isobutane, l'éthylène, l'hexène et l'hexane présents.

Chemin du gaz de recyclage

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

Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la chambre de flash à la colonne de purge.

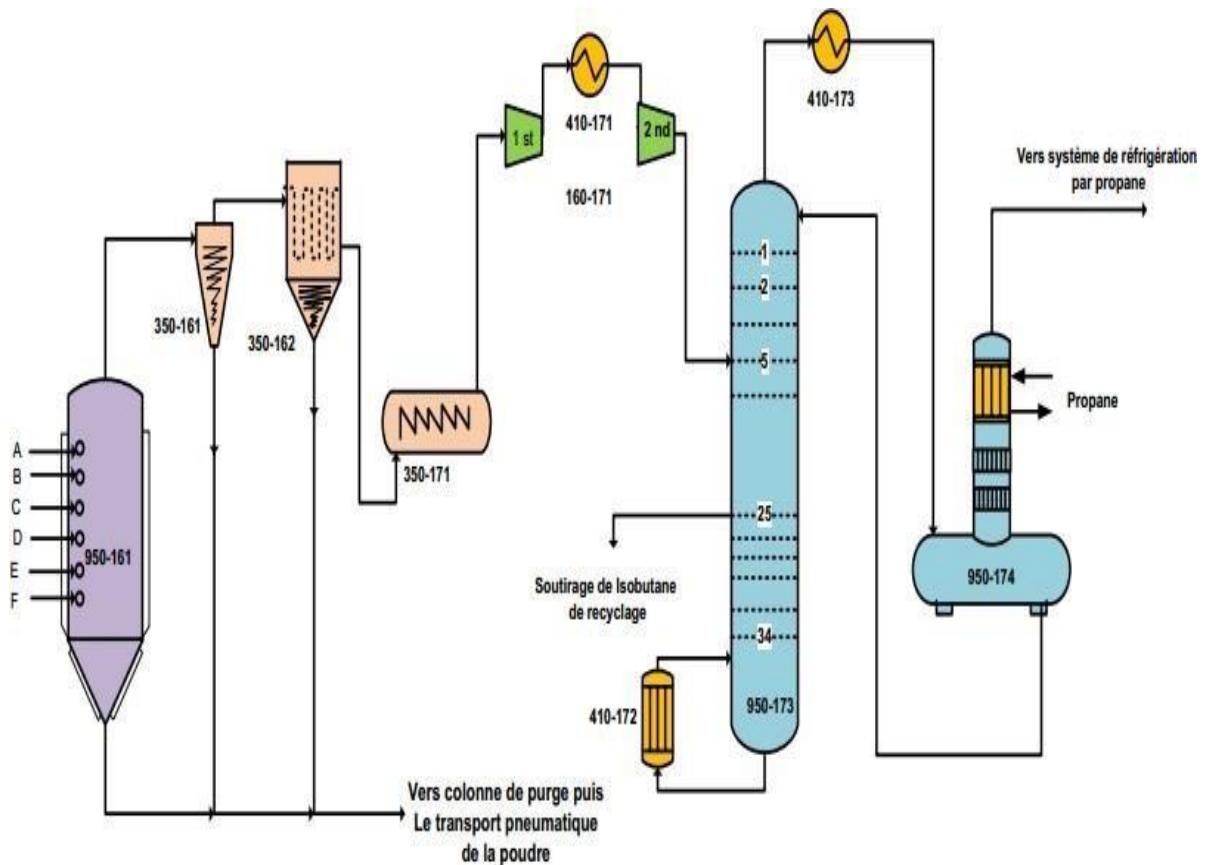


Figure III.11 : Système de purification de gaz de recyclage [18].

Les hydrocarbures présents dans les pores du polymère sont éliminés dans la colonne de purge. A la base de celle-ci, on injecte de l'azote pour séparer les traces d'hydrocarbures.

Le polymère sec se décharge par le fond de cette colonne vers les silos de poudre au moyen du transport pneumatique. La vapeur du gaz de purge, qui sort par la tête de la colonne, est envoyée au système de récupération de gaz de purge, à travers le filtre à manches de la colonne, pour séparer l'isobutane et l'azote présents dans le courant [18].

Le gaz de flash provenant de la tête de la chambre de flash est soumis à un système de récupération de solides, purification et récupération du solvant. une fois les solides récupérés, le gaz est envoyé à un système de purification du gaz à travers le compresseur de gaz de recyclage. Après la compression, le courant entre dans la colonne d'isobutane de recyclage pour séparer l'isobutane des autres composants tel que l'éthylène, l'hexène, et autres produits lourds qu'il comporte.

L'isobutane de recyclage venant de l'extraction latérale est récupéré et envoyé au réservoir de stockage d'isobutane de recyclage. Le courant de tête contenant l'isobutane riche

En éthylène est envoyé à l'accumulateur à travers le condenseur de la colonne de recyclage.

Les non condensables sont alimentés à la colonne d'évent d'éthylène pour la séparation de l'isobutane.

Le courant du fond est envoyé à la colonne de déshexanisation. On récupère 100 % de l'isobutane et 95 % de l'hexène envoyé. La vapeur de tête de cette colonne est envoyée à l'accumulateur de la déshexaniseuse après vers le stockage IBR, à travers le condenseur de la déshexaniseuse. Le liquide du fond, le courant d'hexène et d'hexane sont envoyés à la torche.

Chemin de la poudre (Transport pneumatique et de finition)

Dans la chambre de flash, la chaleur nécessaire pour garantir la vaporisation complète des hydrocarbures, qui accompagnent le polymère, est apportée. Le polymère se décharge par gravité à partir du fond de la chambre de flash à la colonne de purge. [18]

Une fois la poudre déchargée de la colonne de purge ou de la chambre de flash alternative, elle entre dans le système de transport pneumatique et de finition, dans l'aire sèche de l'usine.

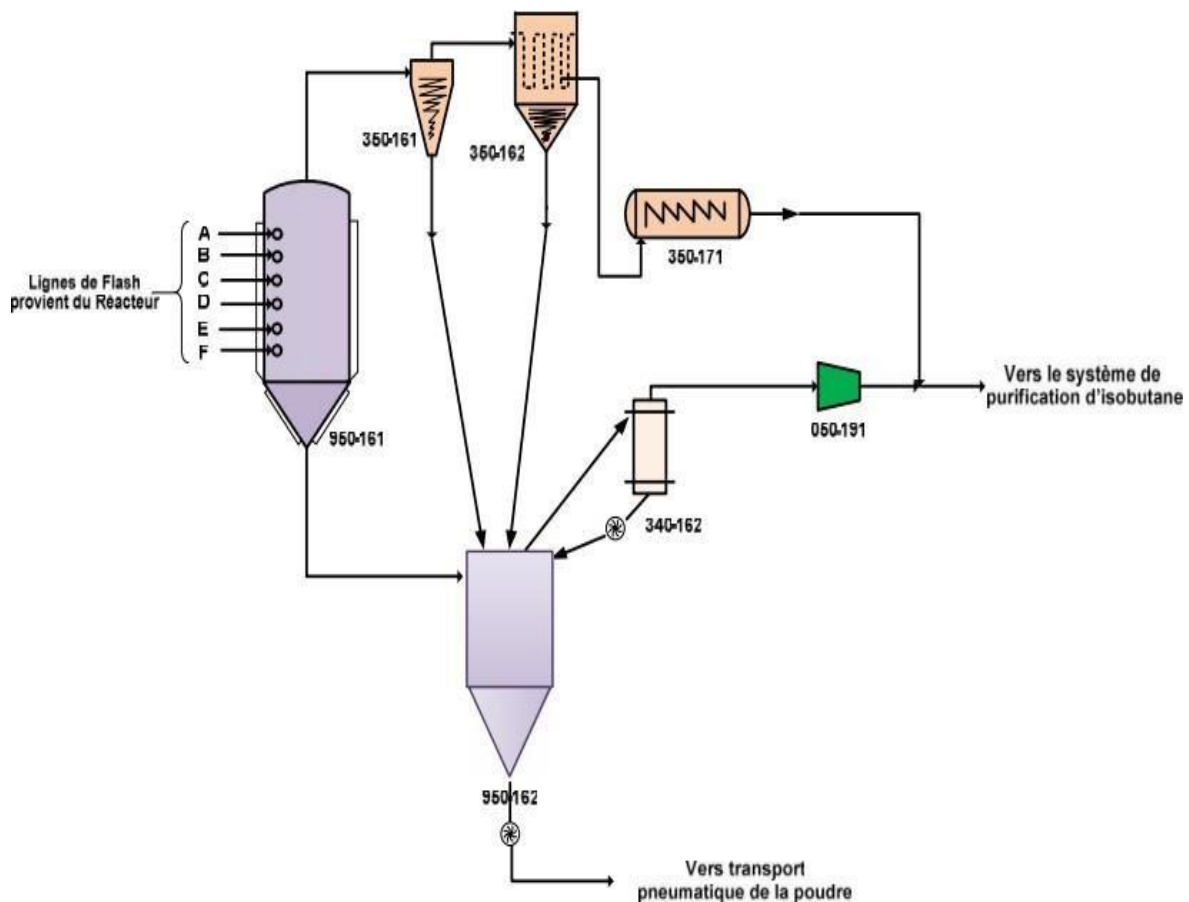


Figure III.12 : Système de récupération du polymère [18]

Le polymère déchargé peut être stocké en tant que poudre dans les silos de poudre pour l'alimentation postérieure de l'extrudeuse ou peut alimenter directement l'extrudeuse.

Le transport de la poudre est pneumatique et se fait au moyen de l'azote.

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

La poudre est extrudée sous forme de granulés dans l'extrudeuse. Le granulé de sortie de l'extrudeuse, après séchage, se décharge dans les silos mélangeurs, puis dans les silos de produit finis ou bien le silo hors spécification, moyennant le transport pneumatique avec de l'air. Le granulé est envoyé des silos mélangeurs ou du silo de produit hors spécifications vers les silos de stockage de granulés pour être commercialisé en vrac ou vers les silos d'alimentation des lignes d'ensachage, moyennant le transport pneumatique avec de l'air.

III.5. Conclusion

Le procédé tel que décrit n'est pas tout à fait le même pour l'obtention des différents grades. A titre d'exemple, l'hydrogène figure dans les recettes de certains grades seulement.

L'expérience du personnel acquise au fil du temps leur a permis d'apporter de temps en temps quelques modifications qui concernent surtout le contrôle des paramètres importants (température, concentration d'éthylène, taux de solide dans le réacteur...) afin d'obtenir un produit répondant aux normes (indice de fluidité, densité...).

Partie application

Problématique

Après la réaction de polymérisation, le taux de conversion de l'éthylène est d'environ 96%, ce qui implique des quantités d'éthylène non converti. Pour un débit de design moyen d'éthylène de 23 190 kg/h, on aura un débit de 927.6 kg/h d'éthylène non réagi.

Pour l'Algérie et plus précisément pour la SONATRACH, cette quantité d'éthylène n'est pas récupérée et envoyée directement vers torche. A un débit de 927.6 kg/h et un prix moyen de 1000 Dollars/tonne, les pertes annuelles sont estimées à 8 125 776 Dollars/an, ce qui représente une perte économique considérable et résulte en une pollution de l'environnement et de l'air.

Notre travail consiste à proposer une des solutions qui peuvent être implantées afin de récupérer l'éthylène non réagi.

Dans le but d'atteindre cet objectif, on propose dans notre travail une méthode qui peut être utilisée pour récupérer l'éthylène non réagi. Elle consiste en une simulation d'une section cryogénique de récupération d'éthylène, suivie d'une étude technico-économique de faisabilité de la réalisation de cette installation.

Introduction

La simulation est un outil utilisé dans tous les axes de la recherche scientifique on l'occurrence le domaine de l'ingénierie, elle permet d'étudier les comportements d'un élément soumis à une ou plusieurs actions, et aussi l'utilisation d'un modèle mathématique adéquat pour étudier le comportement d'un système physique.

Le fonctionnement d'un simulateur est basé essentiellement sur le choix d'un modèle thermodynamique représentant mieux le système à étudier.

Cette méthode est réalisée sur les gazes liquéfiés, le gaz est comprimé puis décomprimé rapidement ce qui le refroidit et le liquéfie, en réchauffant progressivement ce gaz devenu liquide et en jouant sur les températures d'ébullitions différentes, ses différents composants sont séparés.

Présentation du logiciel HYSYS

Le logiciel HYSYS est un logiciel de simulation et de conception avec une large gamme de fonctionnement et de fonctionnalités avancées. Tout changement spécifié sur un élément sera répercuté sur tout le modèle. C'est un logiciel de simulation interactif intégrant la gestion d'événements (*Event driven*) : c'est-à-dire qu'à tout moment, un accès instantané à l'information est possible, de même que toute nouvelle information est traitée sur demande et que les calculs qui en découlent s'effectuent de manière automatique. Non seulement toute nouvelle information est traitée dès son arrivée mais elle est propagée tout au long du Flowsheet [19].

Le choix du modèle thermodynamique

Le choix de l'équation d'état est dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique et l'étendue du domaine d'application et de la précision souhaitée. Le tableau IV.1 résume les domaines d'application des modèles PR et SRK.

Tableau IV.1 : Domaine d'application des modèles PR et SRK [20]

Modèle thermodynamique	Température (°C)	Pression (bar)
PR	>-271	<1000
SRK	>-143	<350

Les équations de Peng-Robinson (PR) et de Soave-Redlich-Kwong (SRK) sont largement utilisées dans l'industrie, particulièrement pour le raffinage, traitement du gaz et la simulation des procédés industriels des hydrocarbures et réservoirs.

Démarches pour la simulation

Simulation de la section de purification

L'alimentation à la colonne, provenant du Compresseur de gaz de recyclage, 160-171 A/B s'alimente au plateau 5 de la Colonne d'isobutane de recyclage 950-173.

Chapitre IV Récupération de l'éthylène non réagi approche par simulation

La Colonne, a une capacité de 33,5 m³. Dans des conditions d'opération de 13,4 kg/cm²g et 110°C au fond et 13,2 kg/cm²g et 67°C à la tête, ses conditions de design sont de 15 kg/cm²g et 170°C respectivement pour la pression et la température. La colonne, avec 34 plateaux de soupapes, en acier au carbone, est conçue pour maintenir dans l'isobutane de recyclage une teneur inférieure à 5 ppm en éthylène, pour éliminer un peu d'hexène-1, des lourds et du n-hexane ainsi que pour dégazer l'isobutane en éliminant les gaz absorbés. L'isobutane de recyclage, extrait du plateau 25, est envoyé vers le stockage au Réservoir de stockage d'isobutane de recyclage 950-176. La sortie du Condenseur de la colonne de recyclage alimente l'Accumulateur de la Colonne de recyclage, 950-174 La Colonne d'évent d'éthylène 950-175 reçoit les vapeurs, pratiquement de l'éthylène, provenant de l'Accumulateur de la Colonne de recyclage 950-174. La colonne est construite en acier au carbone, elle est pourvue de deux lits, chacun d'eux d'une hauteur de 3 000 mm, remplis d'anneaux Pall en acier inoxydable de 25 mm, pour la séparation de l'éthylène et de l'isobutane.

Les paramètres de design de l'alimentation entrée dans la colonne 950-173 sont :

Débit	14500,66 kg/h
Pression	14.98 kg/cm ²
Température	109.61 °C

Tableau IV.2 : Composition de la charge entrante dans la colonne 950-173.

Constituants	Fraction molaire
Hydrogène	0.0083
Azote	0.0111
Méthane	0.0004
Ethylène	0.1157
Ethane	0.0024
Propane	0.0015
Isobutane	0.8379
n-Butane	0.0242
1-Hexène	0.0022
Hexane	0.0007

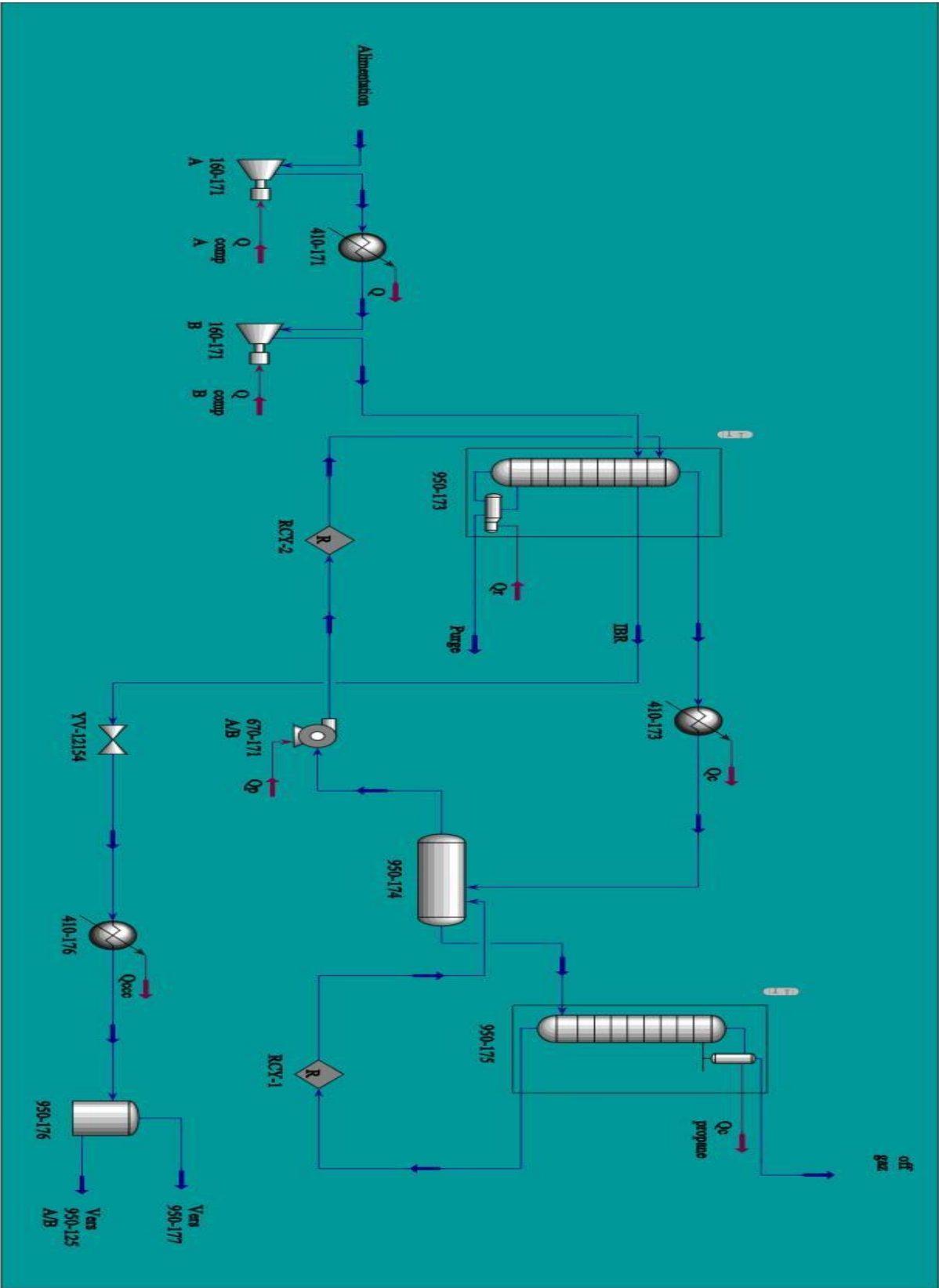


Figure VI.1 : Schéma de simulation de la section de purification de l'IBR

Chapitre IV Récupération de l'éthylène non réagi approche par simulation

Comparaison des résultats entre le cas design et le cas simulé

La simulation de la section de purification effectuée à l'aide du logiciel HYSYS, a donné des résultats pratiques qui ont été comparés avec les paramètres de design retirés directement du PFD (Pipe Flow Diagram) de l'unité CP2K (Annexe 1 et 2).

Les résultats sont représentés dans les tableaux **IV.3** et **IV.4** ci-dessous :

Tableau IV.3 : Comparaison des compositions de tête de la colonne 950-175 entre le cas design et le cas simulé.

Constituant	Fraction molaire design	Fraction molaire HYSYS
Hydrogène	0,0268	0,0270
Azote	0,0958	0,0803
Méthane	0,0028	0,0028
Ethylène	0,8303	0,8437
Ethane	0,0176	0,0180
Propane	0,0039	0,0072
Isobutane	0,0226	0,0209
n-Butane	0,0002	0,0000
1-Hexène	0,0000	0,0000
Hexane	0,0000	0,0000

Tableau IV.4 : comparaison des paramètres de sortie de tête de la colonne 950-175

	Design	HYSYS	Erreur %
Température (°C)	-28,89	-29	0,38
Pression (Kg/cm ²)	13,6	13,6	0,00
Débit (kg/h)	1057	1048	0,85
Fraction molaire en éthylène	0,8303	0.8425	1,46

Chapitre IV Récupération de l'éthylène non réagi approche par simulation

Les écarts obtenus pour tous les paramètres et fractions sont inférieurs à 4%, ce qui signifie que les résultats de la simulation sont très proches des résultats de design. Cela confirme que la simulation est correcte, que le modèle thermodynamique de Peng-Robinson permet de prédire le comportement toute la section de purification.

Simulation de la section de récupération d'éthylène non réagi

Afin de récupérer l'éthylène non réagi, on a commencé par proposer des paramètres opératoires pour le fonctionnement de la colonne cryogénique proposée, basés sur les paramètres de sortie de la colonne d'évent d'éthylène 950-175. En injectant ces données dans la fonction « Short Cut Distillation » dans le logiciel HYSYS, on obtient une estimation sur le nombre de plateaux nécessaire pour la séparation et le plateau d'alimentation optimal.

Les paramètres utilisés pour l'alimentation de la colonne « Short Cut » sont :

Débit d'éthylène	1 057 kg/h
Pression	13.6 kg/cm ²
Température	-28.89 °C

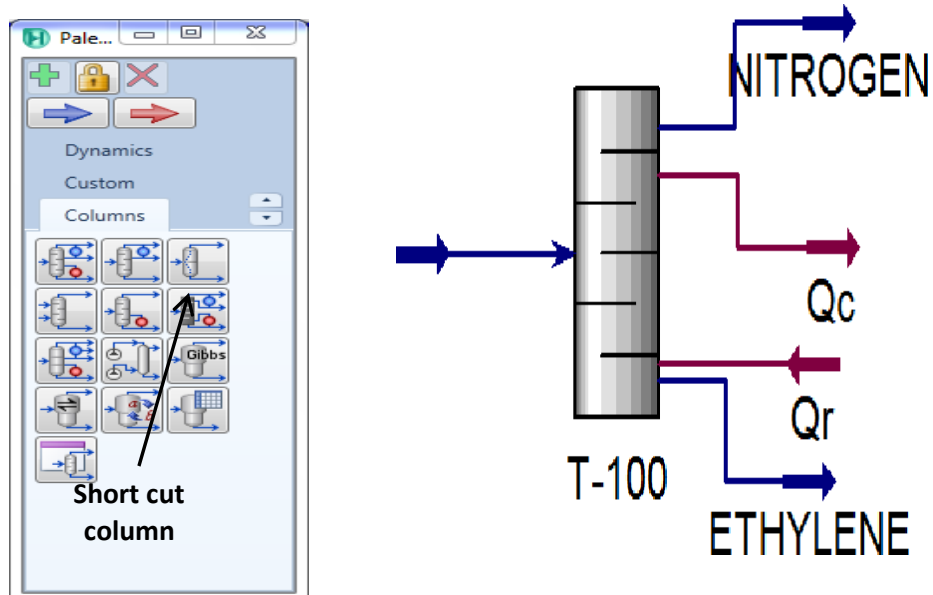


Figure IV.2 : Schéma de la colonne « Short Cut ».

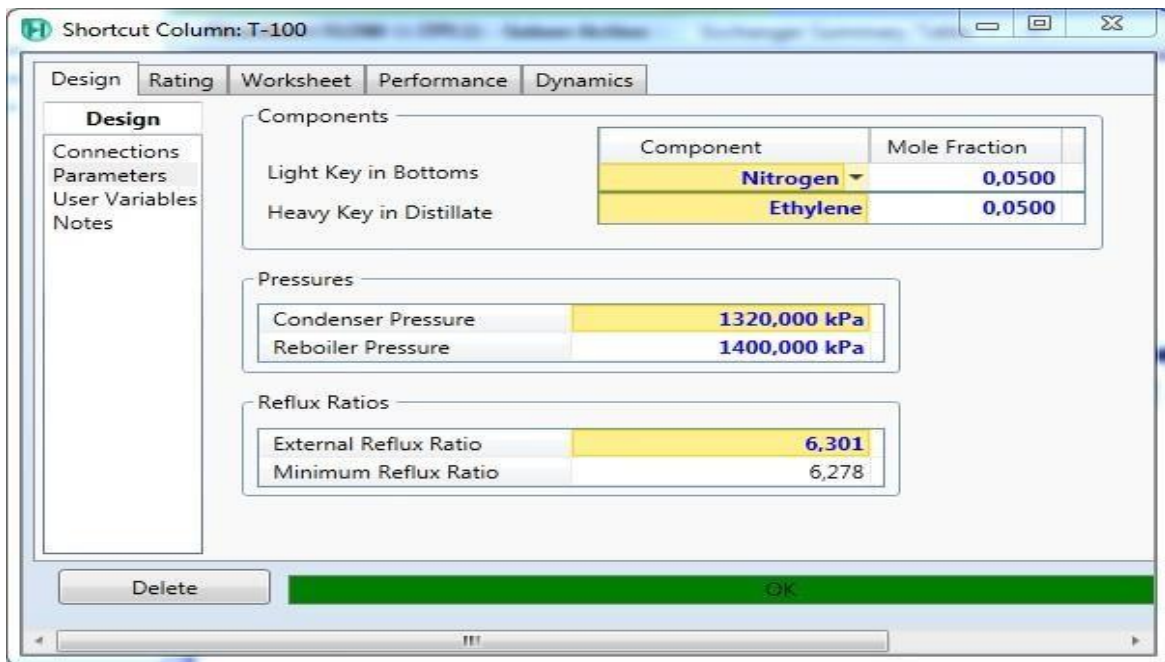


Figure IV.3 : Paramètres de la colonne « Short Cut ».

Les données indiquées donnent une colonne de 16 plateaux avec alimentation de la charge dans le douzième (12^{ème}) plateau. Mais les températures du rebouilleur et du condenseur sont très basses (-113.9 et -239.2 °C respectivement).

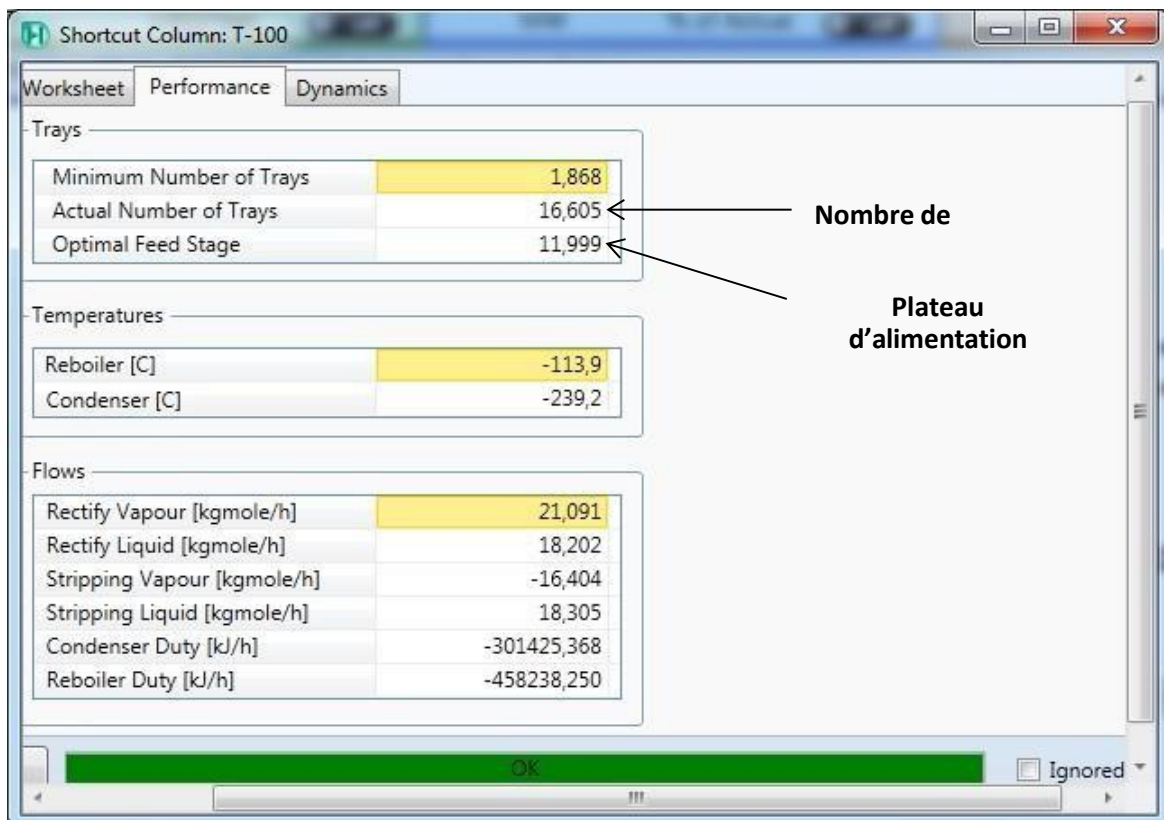


Figure IV.4 : Résultats de la colonne « Short Cut ».

Simulation de la section cryogénique

D'après les résultats de la simulation de la colonne « short cut », les températures du rebouilleur et du condenseur sont très basses et sont impossibles à atteindre avec des boucles de réfrigération basées sur les produits disponibles (Propane, Ethylène), donc des optimisations sont nécessaires pour cette colonne.

L'augmentation de la pression résulte en une augmentation des températures, cette propriété est utilisée afin d'élever les températures du rebouilleur et du condenseur à un point où l'utilisation des boucles de réfrigération de propane et d'éthylène devient possible. Pour ce faire, on a utilisé un compresseur centrifuge pour atteindre une pression de 28 kg/cm², une pression suffisamment grande pour avoir des températures de réfrigération qui peuvent être atteintes avec le propane et l'éthylène.

Les paramètres utilisés pour l'alimentation de la colonne cryogénique sont :

Débit	1084 kg/h
Pression	29.02 kg/cm ²
Température	26.91 °C

Le nombre de plateaux et le plateau d'alimentation optimal de la colonne de récupération d'éthylène non réagi ont été tirés de la simulation précédente (Colonne « short cut »), donc cette colonne comporte seize (16) plateaux et s'alimente depuis le douzième (12^{ème}) étage.

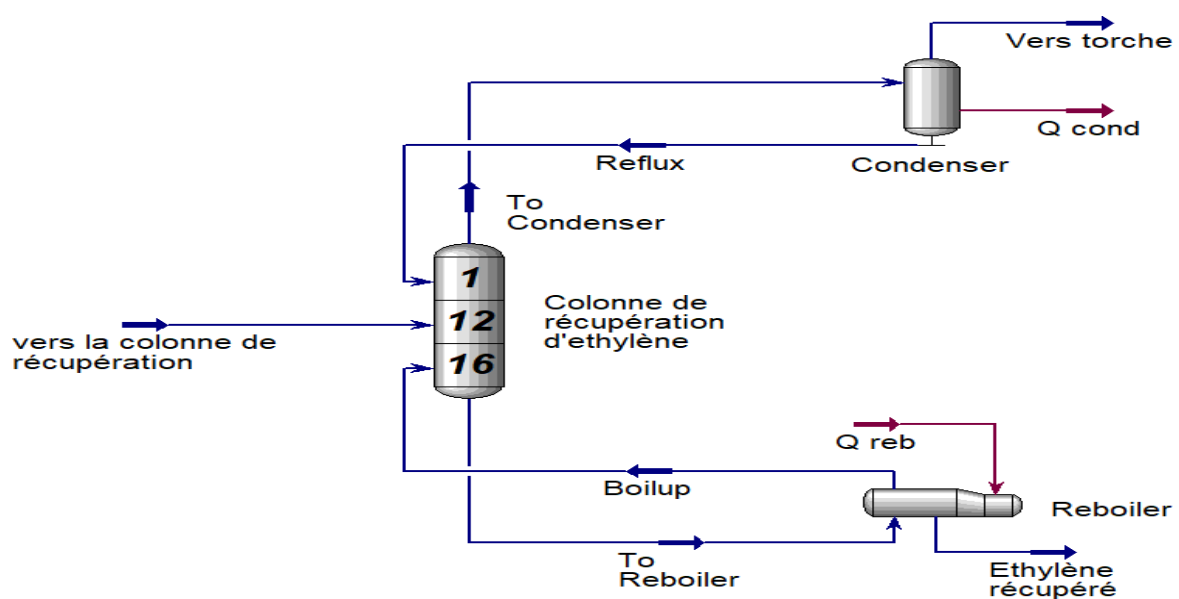


Figure IV.5 : Schéma de la colonne de récupération d'éthylène non réagi.

Chapitre IV Récupération de l'éthylène non réagi approche par simulation

L'efficacité de chaque plateau a été réglée à 80%.

Tableau IV.5 : Composition des incondensables et de l'éthylène récupéré.

Constituant	Fraction molaire (tête)	Fraction molaire (fond)
Hydrogène	0.1850	0.0000
Azote	0.6578	0.0002
Méthane	0.0177	0.0002
Ethylène	0.1394	0.9467
Ethane	0.0002	0.0206
Propane	0.0000	0.0083
Isobutane	0.0000	0.0239
n-Butane	0.0000	0.0000
1-Hexène	0,0000	0,0000
Hexane	0,0000	0,0000

Tableau IV.6 : Les paramètres de fonctionnement du condenseur et du rebouilleur.

	Condenseur	Rebouilleur
Température (°C)	-85	-12.46
Pression (Kg/cm²)	28.45	29.57
Débit massique (kg/h)	105.8	941.9

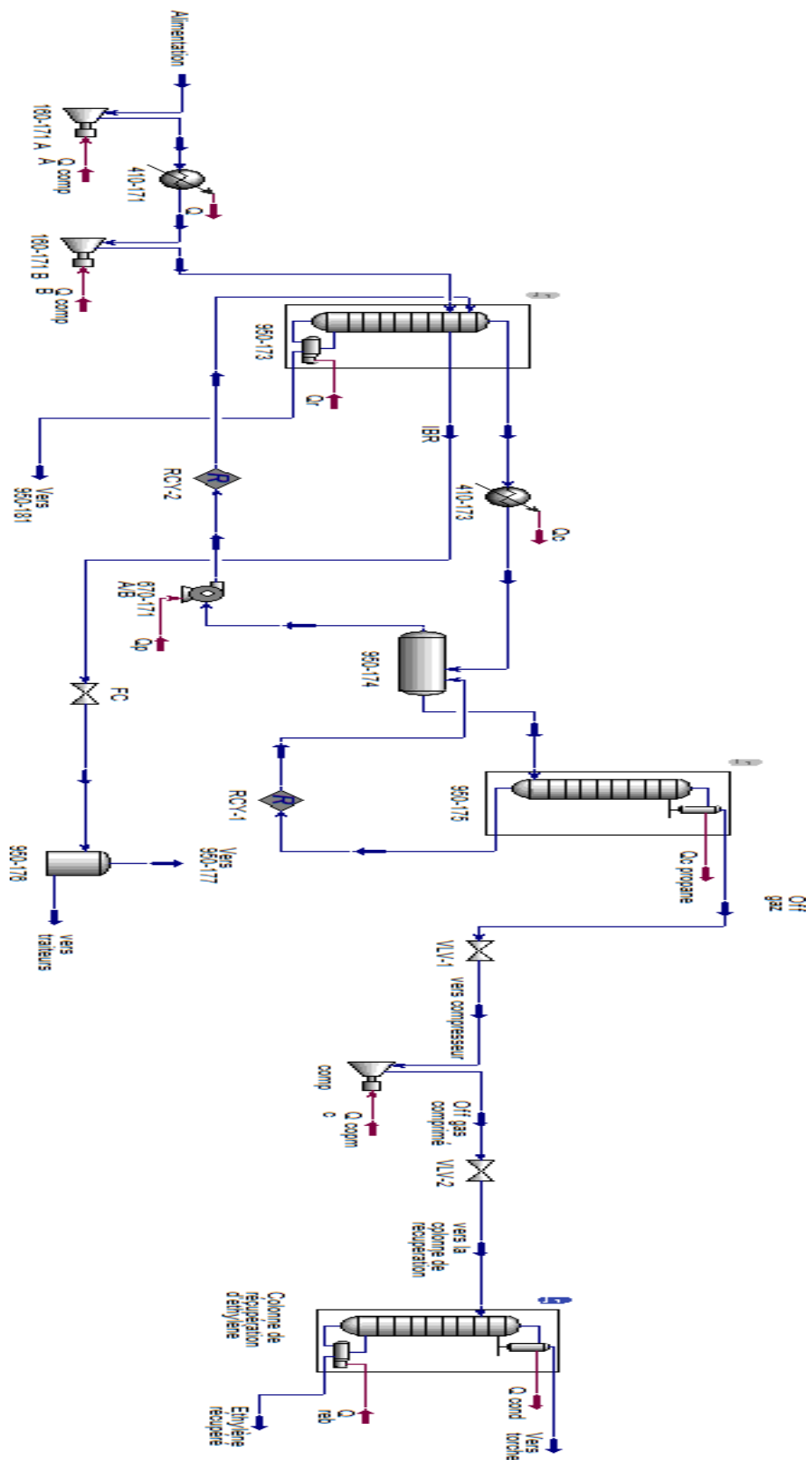


Figure IV.7 : Schéma général de la simulation de la section de purification de l'IB plus la section récupération de l'éthylène non réagi

Interprétation des résultats

D'après les tableaux précédents, la fraction de l'éthylène qu'on a récupéré au niveau de la colonne cryogénique est de 94.67% molaire, cet éthylène répond aux spécifications exigées concernant les teneurs en poisons (CO_2 , CO , O_2 et H_2O principalement), éliminant la nécessité d'un autre traitement avant réutilisation, ce qui veut dire que cet éthylène peut être réutilisé directement dans le réacteur.

A un taux de récupération de 87,26% de la totalité de l'off-gas, et un taux de récupération de l'éthylène d'environ 97,9%, on enregistre une récupération mensuelle de 622 tonnes d'éthylène.

Le taux de récupération peut être amélioré davantage jusqu'à 99% en diminuant la température de condensation, mais on rencontre le problème de la nécessité d'autres boucles frigorigènes. L'obtention d'une température aussi basse est très coûteuse et nécessite l'implantation d'une installation complète. L'installation des cycles de réfrigération, le choix des types de cycles et le type des réfrigérants font l'objet d'une étude séparée qu'on ne peut pas réaliser dans le temps alloué pour le présent travail.

Après avoir simulé la colonne de récupération d'éthylène non récupéré dans des conditions de pression et de température bien déterminées, la distillation cryogénique se révèle être une solution efficace avec un bon taux de récupération, et une grande pureté, mais c'est une méthode qui peut être très coûteuse et qui demande un très grand investissement.

Dans la partie technico-économique, on étudie la faisabilité et la rentabilité de l'implantation d'une telle installation.

Etude technico-économique

En traite des recherches économiques qui permettront d'évaluer la rentabilité de la réalisation de cette installation et la durée d'amortissement.

Cette partie a été réalisée en établissant quelques grandeurs économiques qui caractérisent la rentabilité, telles que :

Chapitre IV Récupération de l'éthylène non réagi approche par simulation

- La valeur actualisée nette (VAN).
- Taux de rentabilité interne (TRI).
- La durée de récupération (*playback période* ou *Pay-Out Time*) (POT).

Coûts d'investissement

Pour déterminer le budget de financement de cette section dans cas réels, nous utilisons l'option "Économie" du logiciel de simulation HYSYS pour estimer les coûts d'investissement et de fonctionnement de 3 667 820 \$ et 82 189 \$/an respectivement.

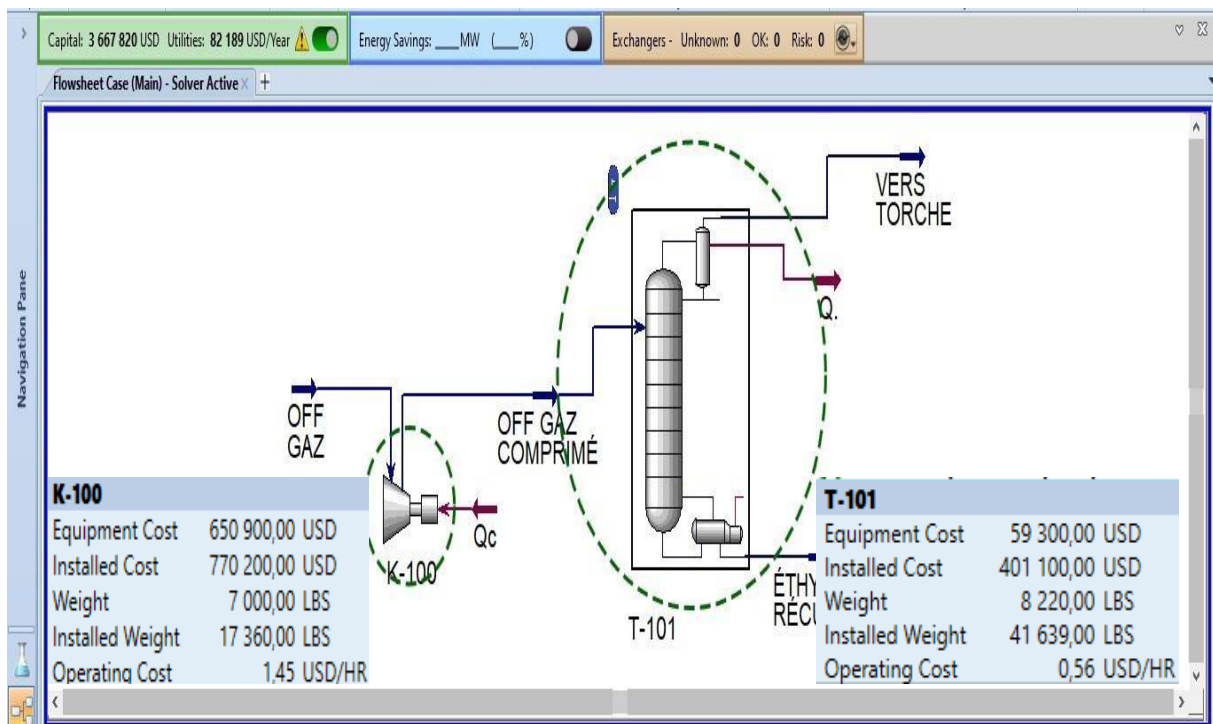


Figure IV.8 résultats de la fonction « économie ».

Calcul de la recette

Le gain financier en cas d'installation doit être déterminé au prix de vente de l'éthylène (C_2H_4) sur le marché mondial, le prix actuel de l'éthylène est estimé à 1000 \$/tonne.

Tableau IV.7 Calcul de la recette.

Taux de récupération de l'éthylène	Quantité d'éthylène récupérée (Tonnes/an)	Prix d'achat (Dollars/tonne)	Recette (dollars)
97%	7 464	1000	7 464 000

Calcul du bénéfice imposable

$$\text{Bénéfice imposable} = \text{Recette} - \text{Amortissement} - \text{Dépense.}$$

$$\text{Amortissement} = (\text{investissement} / n)$$

n : Nombre d'années d'amortissement

➤ Cash-flow (CF) :

$$\text{CF} = \text{bénéfice} - \text{investissement} - \text{cout d'exploitation} - \text{impôts}$$

Impôts : 17% Bénéfice imposable

➤ Cash-flow actualisée (CFA) :

$$\text{CFA} = \frac{\text{CF}}{(1+a)^n}$$

CF: Cash flows

a: Taux d'actualisation (pris à une valeur de 3%)

n: nombre de l'année

Tableau IV.8 Résultats des paramètres économiques.

Année	0	1	2	3	4	5
Recette	0	7 464000	7 464000	7 464000	7 464000	7 464000
Investissement	4 183 750	0	0	0	0	0
Amortissement	0	836 750	836 750	836 750	836 750	836 750
Coût d'exploitation	0	107 265	107 265	107 265	107 265	107 265
Bénéfice imposable	0	6 519 985	6 519 985	6 519 985	6 519 985	6 519 985
Impôt	0	1 108 397	1 108 397	1 108 397	1 108 397	1 108 397
Cash-Flow	-4 183 750	5 411 588	5 411 588	5 411 588	5 411 588	5 411 588
Cash-Flow actualisé	-4 183 750	5 253 969	5 100 941	4 952 370	4 808 126	4 668 083

Les critères de choix d'investissement

➤ La valeur actuelle nette (VAN)

$$VAN = \sum_{n=0}^n \frac{CF}{(1+a)^n}$$

CF: Cash flows

a : Taux d'actualisation.

$$VAN = 20\,599\,739 \text{ dollars.}$$

VAN est positive dès la première année d'exploitation donc notre projet est rentable

➤ Taux de rentabilité interne (TRI)

Le TRI a été déterminé par itérations successives, il faudra faire de nombreux essais jusqu'à ce que trouve un taux d'actualisation qui annule la valeur actuelle nette (VAN). Pour pouvoir interpoler, il faut avoir une VAN positive et négative [21].

$$TRI = a_0 + \left[\frac{(a_1 - a_0) * VAN_p}{|VAN_p| + |VAN_n|} \right]$$

VAN_n : Valeur actuelle nette négative.

VAN_p : Valeur actuelle nette positive.

a₀ : Taux d'actualisation à la VAN_n.

a₁ : Taux d'actualisation à la VAN_p.

Le TRI est très important par rapport au taux d'actualisation, on a une marge de sécurité suffisante pour réaliser ce projet.

➤ La durée de récupération (*payback period* ou *Pay-Out Time*)

$$TRI = 121\%$$

La durée de récupération (POT) est le délai nécessaire pour que les revenus d'un projet remboursent la mise initiale. Ce délai est en général mesuré à partir du début de l'exploitation. L'année de récupération est l'année T à partir de laquelle la somme algébrique du flux de trésorerie CF_k (somme jusqu' à l'année T) devient positive.

POT = 9,55 mois

Conclusion :

Le procédé de distillation cryogénique est une technique efficace pour la récupération de l'éthylène non réagi, qui offre une récupération avec une haute pureté. En réalisant une étude technico-économique, l'implantation d'une section de récupération de l'éthylène par cryogénie se révèle être un choix rentable avec une large marge de bénéfices et un retour sur investissement depuis la première année de service.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans cette période du stage pratique, nous avons fixé comme objectif la valorisation de l'éthylène contenu dans l'off-gas qui est rejeté vers torche par l'unité.

Pour cette raison nous avons proposé une nouvelle installation de récupération de l'éthylène non réagi par distillation cryogénique qui se compose de quatre équipements essentiels, et on a vérifié et validé le modèle par simulation à l'aide du logiciel « ASPEN HYSYS ».

Ces équipements comprennent :

- Une colonne de distillation cryogénique constituée de 16 plateaux fonctionnant à une pression allant de 28,4 jusqu'à 29,6 Kg/cm².
- Un condenseur de tête fonctionnant à une température de -85 °C et une pression de 28.45 Kg/cm².
- Un rebouilleur au fond travaillant à une pression de 29,57 Kg/cm² et une température de -12,46 °C.
- Un Compresseur centrifuge à un seul étage qui aspire à une pression de 13.6 kg/cm² et refoule à 29.02 Kg/cm².

La mise en œuvre de cette installation présente un avantage important pour l'unité de production de PEHD CP2K car elle permet au complexe de :

- Valoriser l'éthylène rejeté vers l'atmosphère avec l'off-gas et économiser jusqu'à 7,4 millions de dollars annuellement en récupérant 97% de l'éthylène contenu dans les flux de gaz destinés vers torche; avec entrée financière supplémentaire annuelle nette très importante de 5,411 millions de dollars ; et un gain de 81 millions de dollars durant 15 ans d'exploitation de notre installation, avec un délai de récupération de quelque mois d'exploitation, donc l'implantation de cette unité est très rentable.
- Augmenter le taux de conversion global de l'usine jusqu'à 99% en réinjectant l'éthylène récupéré dans le réacteur de polymérisation.
- Diminuer les rejets atmosphériques de l'unité, ce qui contribue d'une façon importante à la protection de l'environnement par la réduction des gaz à effet de serre de 14 933 tonnes/an.

Références Bibliographie

[1] P. Combette et I. Ernoult, physique des polymères tome I : STRUCTURE, FABRICATION ET EMPLOI. Hermann éditeurs (2005).

[2] : AF. GOURGUES-LORENZON et J-M. HAUDIN, Chapitre IV : Élaboration des polymères, Matériaux pour l'ingénieur, Ecole nationale supérieure des mines de paris (2006),Page 60.

[3] Cours de polymères Pr.Kaddour GUEMRA, professeur de chimie, université Djilali Liabès, Sidi Bel Abbès.

[4] <https://boowiki.info/art/matieres-plastiques/p>

[5] <https://roto30-rotomoulage.com/polyethylene-caract%C3%A9ristiques-avantages-inconv%C3%A9nients.html>.

[6] A.J. Peacock: “Handbook of Polyethylene: Structure, Properties, and Applications”, New York: Marcel Dekker, 2001.

[7] W. Kamminsky, A. Laban: “Metallocene catalysis, Applied catalysis A: General, 2001, 222(1-2), p. 47-61.

[8] Manuel d'opération, CP2K, INTEDRA.

[9] Boughrara Imed, « Élaboration et Caractérisation des composites : PE/PE-g-MA/CaCO₃ » mémoire de master de l'université de Skikda, Pétrochimie et Procédés des Polymères,2015/2016.

[10] Gottfried W. Ehrenstein, Fabienne Montagne matériaux polymères : structure, propriétés et .application ; Hermès Science publication, 2000.

[11] Catalogue du Groupe CHIALI, Siège et Direction Générale : Voie A. Zone Industrielle.

[12] Gottfried W.Ehrenstein, Fabienne Montagne matériaux polymères : Structure, propriétés et applications ; Hermès science publications, 2000.

[13] Reynald Dossogne ; « polyéthylène haute densité PEHD » technique d'ingénieur.

[14] Michel frontanille, Yves Gnanou, _chimie et physico chimie des polymères”, 2eme et3eme.

[15] Q.Fu, Y.Men et G. Strobl, “A molar mass induced transition in the yieldproperties of linear polyethylene, Polymer”, 44(6), 2003.

[16] Mihaela TEACA, caractérisation expérimentale et modélisation de la déformation plastique des tôles métalliques, thèse doctorat université Metz, 2009.

[17] M. Bouglouf, « Modification de polyéthylène haute densité par greffage radicalaire de l'anhydride maléique » mémoire de Master de l'université de Skikda, Pétrochimie et Procédés des Polymères,2015/2016.

[18] Société méditerrané des polymères ‘‘POLYMED’’, Fiche technique PEHD, CP2K, 2001.

[19] A.Miles : « Optimisation des cycles de liquéfaction du gaz naturel », Université Constantine 2009.

[20] : liens pour télécharger la simulation

<https://www.mediafire.com/file/11ha2x1v15o0cdz/simulation.rar/file> ou :

<https://www.4shared.com/rar/zPAwQwQtea/simulation.html>

[21] Chauvel.A, Manuel d'évaluation économique des procédés, Editions Technip Paris, 2001.

Les annexes

Annexe 1 :

Stream Name	50	50A	51	52	53	59	60	60B	60C	60F
Component	Flash Gas Compr 1st Stg Suct	Flash Gas Compr 1st Stg Disc	Flash Gas Compr 2nd Stg Suct	Flash Gas Compr 2nd Stg Disc	Flash Gas to Recycle i-Butane Column	Recycle i-Butane Column Bottoms	Recycle i-Butane Column OH Vap Product	Recycle i-Butane Column OH Vapor	Recycle i-Butane Column Chilled Reflux	Recycle i-Butane Column CW Cond feed
Mole Wt										
Hydrogen	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03	0.00	2.03	2.05	0.03	2.23
Nitrogen	83.74	83.74	83.74	83.74	83.74	0.00	100.92	104.20	3.28	119.40
Oxygen	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Methane	1.69	1.69	1.69	1.69	1.69	0.00	1.69	1.89	0.21	2.49
Ethylene	870.50	870.50	870.50	870.50	870.50	0.00	875.83	1,425.55	549.72	2,213.40
Ethane	19.73	19.73	19.73	19.73	19.73	0.00	19.88	39.39	19.51	65.46
Propane	17.47	17.47	17.47	17.47	17.47	0.00	6.48	37.08	30.60	127.15
i-Butane	13,061.13	13,061.13	13,061.13	13,061.13	13,061.13	7.15	49.35	742.94	693.59	16,816.71
n-Butane	377.64	377.64	377.64	377.64	377.64	0.72	0.39	5.72	5.33	249.92
1-Hexene	50.63	50.63	50.63	50.63	50.63	18.64	0.00	0.00	0.00	0.47
n-Hexane	16.10	16.10	16.10	16.10	16.10	6.32	0.00	0.00	0.00	0.10
H2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
polymer	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
catalyst	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mass Flow	14,500.64	14,500.64	14,500.64	14,500.64	14,500.64	32.83	1,056.57	2,358.84	1,302.26	19,597.33
Molar Flow	268.18	268.18	268.18	268.18	268.18	0.43	37.60	70.70	33.11	383.11
Volume Flow	26.49	26.49	26.49	26.49	26.49	0.05	2.60	5.40	2.80	36.75
Design Flow	18,260.00	18,260.00	18,260.00	18,260.00	18,260.00	700.00	1,430.00	3,200.00	1,780.00	24,610.00
Flowing Conditions										
Temperature	76.36	123.26	48.90	110.63	109.61	138.00	(28.89)	14.08	(28.89)	68.12
Pressure	1.15	3.90	3.54	15.89	14.98	14.40	13.60	13.75	13.60	14.20
Energy	1.970E+06	1.680E+06	1.173E+06	1.497E+06	1.497E+06	1.604E+03	4.387E+04	1.363E+05	-5.416E+04	1.619E+06
Density	2.13	6.52	7.49	32.41	30.24	498.97	21.54	21.75	539.57	32.09
Viscosity	0.0093	0.0107	0.0087	0.0112	0.0111	0.0846	0.0094	0.0103	0.1420	0.0103
Compressibility	0.98	0.96	0.94	0.81	0.83	0.06	0.86	0.87	0.05	0.78
Molecular Weight	54.07	54.07	54.07	54.07	54.07	76.31	28.10	33.36	39.34	51.15
Vapor Fraction	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00	0.00	1.00

Yields shown in this balance are for design only and are not to serve as a basis for any guarantee.


Note: This drawing is the property of PHILLIPS PETROLEUM COMPANY and is not to be reproduced in any manner or submitted to outside parties for examination or used directly or indirectly for purposes other than those for which it was furnished.

JA No.: 62-9118

Drawing No.: EPD-1633

Sheet No.: M-2-0

Page No.: 6



Phillips Petroleum Company
Bartlesville, Oklahoma

Phillips Linear Polyethylene Process
Material Balance

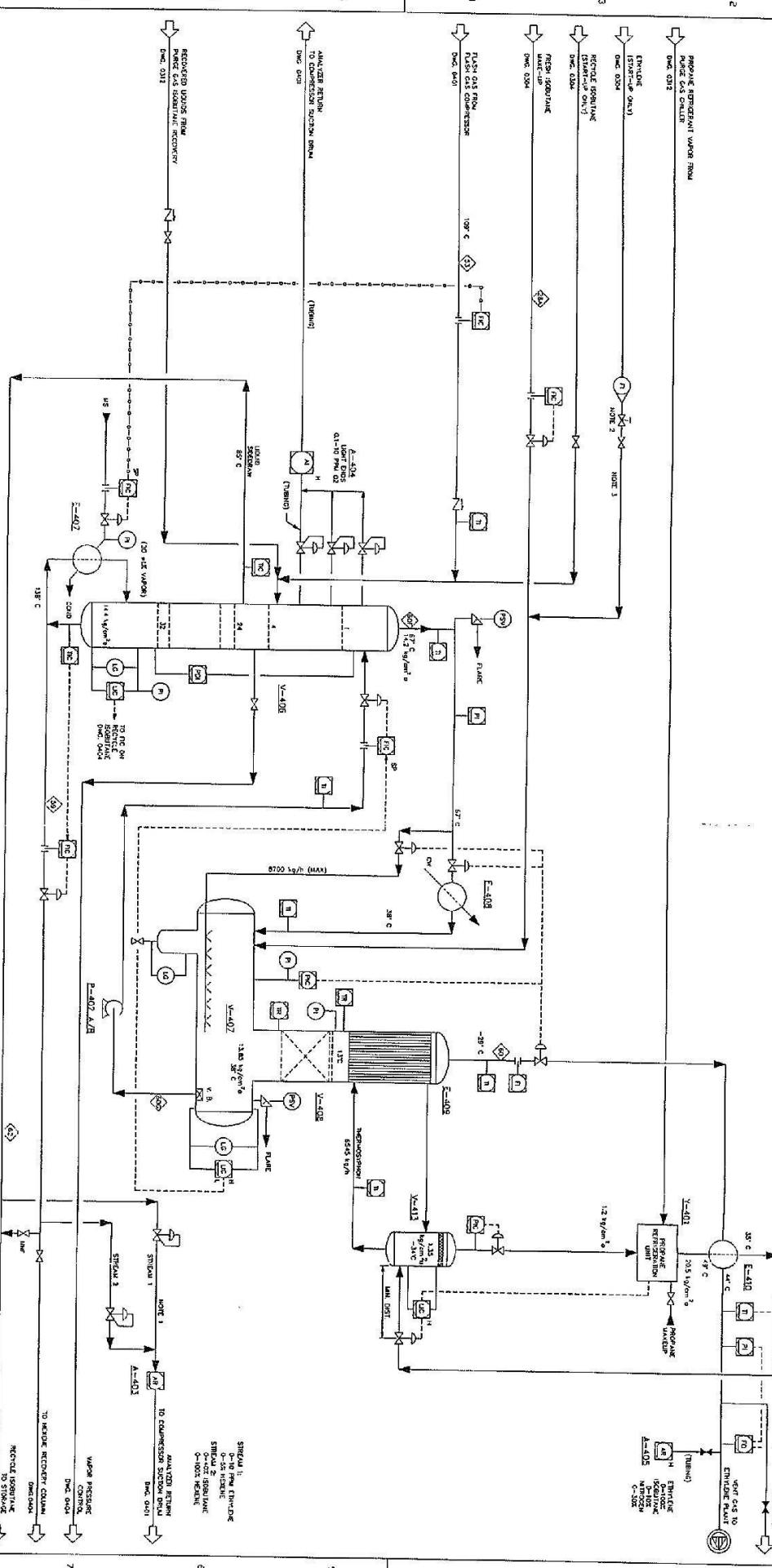
Resin Type 5502 18,315 kg/h

POLYMED - Skikda, Algeria

Design	J.Coffin
Checked	11-Nov-94
App'd	
Rev. No.1	VB
Rev. No.2	23-Jan-92
	J.Coffin
	11-Nov-94

Design	J.Coffin
Checked	11-Nov-94
App'd	
Rev. No.1	VB
Rev. No.2	23-Jan-92
	J.Coffin
	11-Nov-94

- A-401A LIQUID FLOWS ANALYZER
- A-401B RECYCLE ISOBUTANE - STEADY-STATE/ BLENDED ANALYZER
- E-402 RECYCLE ISOBUTANE COLUMN REBOILER
- V-405 RECYCLE ISOBUTANE COLUMN
- E-408 RECYCLE ISOBUTANE COLUMN OVERHEAD CONDENSER
- V-407 RECYCLE ISOBUTANE COLUMN OVERHEAD ACCUMULATOR
- B-407 A/B RECYCLE ISOBUTANE COLUMN REFLUX PUMPS
- V-408 ETHYLENE OXIDE COLUMN
- E-409 ETHYLENE OXIDE COLUMN REFLUX CONDENSER
- V-411 RECYCLE ISOBUTANE REFLUX PUMPS
- E-410 RECYCLE ISOBUTANE REFLUX CONDENSER
- A-402A PREPARED PROPANE TO PUMP GAS CHILLER
- A-402B RECYCLE ISOBUTANE REFLUX PUMPS
- V-409 ETHYLENE OXIDE COLUMN
- E-408 ETHYLENE OXIDE COLUMN REFLUX CONDENSER
- V-412 RECYCLE ISOBUTANE REFLUX PUMPS
- E-410 ETHYLENE OXIDE COLUMN REFLUX CONDENSER



- NOTES:
1. PROVIDE DUAL STREAM ANALYZER
 2. PROVIDE CHECKING SERVICE VALVE
 3. PROVIDE DEPRESSURE SERVICE VALVE
 4. RECYCLE ISOBUTANE

HK	DATE	REVISIONS	BY	APP
	1/23/21			
	1/17/24			

NOTE: THIS DRAWING IS THE PROPERTY OF PHILLIPS PETRO CHEM COMPANY. IT IS TO BE USED ONLY FOR THE PROJECT AND SITE SPECIFICALLY IDENTIFIED HEREIN. IT IS NOT TO BE REPRODUCED OR TRANSMITTED IN ANY FORM OR BY ANY MEANS, ELECTRONIC OR MECHANICAL, INCLUDING PHOTOCOPYING, RECORDING, OR BY ANY INFORMATION STORAGE AND RETRIEVAL SYSTEM, WITHOUT THE WRITTEN PERMISSION OF PHILLIPS PETRO CHEM COMPANY.

ORDER NO.	PROJECT	UNIT	DATE

PHILLIPS PETRO CHEM COMPANY
 BASTLESVILLE, MO 64008
 RECYCLE ISOBUTANE COLUMN

PROJECT NO.	650310-4-0403
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	PH
DATE	02/01/18
BY	PH
CHECKED	PH
APP	PH
SCALE	AS SHOWN
PROJECT	PH
UNIT	