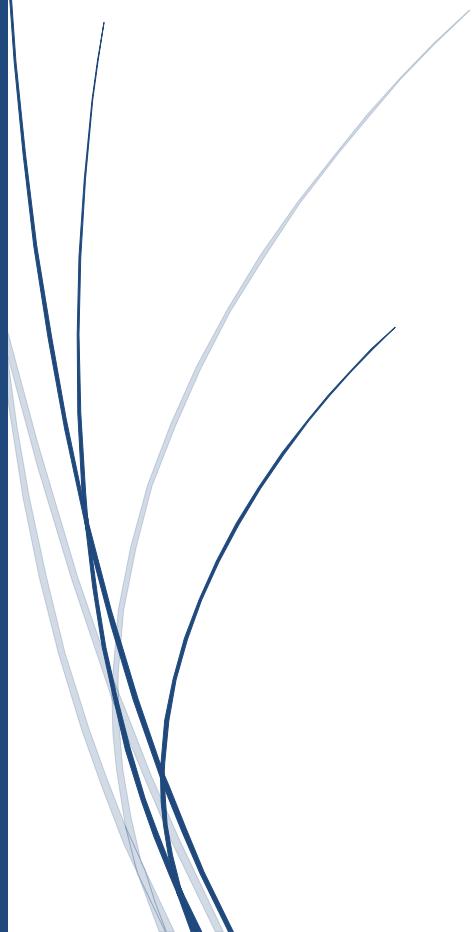


15/12/2025

COURS DE PROCEDES DE RAFFINAGE

Raffinage du pétrole brut



ELOGE SONORE IMMORTEL
KOMBOUMBOUZO TIGUESSI Doctorant-
Ingénieur Process

Niveau : 2^eAnnée (L2)

Options: PC, GP, GPER

QUELQUES NOTIONS DE RAPPELS EN INITIATION AU PROCEDES

GENERALITES

Dans les unités d'enseignement de 1ère année de l'initiation au procédé, nous savons mené les études sur la distillation binaire ; distillation effectuée dans une colonne binaire qui a pour but la séparation de deux corps purs en deux différents types de produits à savoir :

1. Un produit de tête appelé : DISTILLAT
2. Un produit de fond appelé : RESIDU

Tout ceci suivra les conditions opératoires de température et de pression ; cependant dans notre unité d'enseignement de 2^{ème} année du cours de procédé de raffinage nous allons mener notre étude sur la distillation à soutirages multiples dont l'objectif est la mise en place ou la production de plusieurs coupes pétrolières dans une colonne de distillation à soutirage multiple dont le but est l'obtention de deux trois types de produits à savoir :

1. Les produits de tête (gaz et essences)
2. Les produits intermédiaires (kérosène, gasoil léger ; gasoil lourd et distillat)
3. Produit de fonds (residue).

Tout ceci suivant les conditions opératoires de température et de pression. Tous ses produits sont aussi classés suivant leur qualité à savoir :

4. Les produits finis
5. Les produits semi finis

Dans l'optique de valoriser, optimiser, afin de les commercialiser. Ses produits sont redistillés dans plusieurs colonnes binaires notamment dans les différentes unités catalytiques; c'est pourquoi nous ferions un bref rappel sur les différents méthodes de séparation à savoir:

6. Separation liquide – vapeur
7. Coeficient d'équilibre
8. La volatilité relative

1. SEPARATION LIQUIDE-VAPEUR-VOLATILITE

1. Introduction

Le domaine d'équilibre d'un mélange d'alcanes permet, compte tenu de conditions, opératoires fixées, de connaître sa fraction vaporisée. S'il s'agit d'un ballon fonctionnant en continu et alimenté par un débit connu de mélange il devient possible de calculer débits de vapeur et de liquide issus du ballon. Toutefois, cela ne suffit pas à caractériser ces fluides et il est intéressant de connaître leur composition qui diffère de celle du mélange d'alimentation. Celles-ci peuvent être obtenues par des calculs assez laborieux sauf dans le cas des mélanges binaires où des méthodes graphiques apportent une réponse simple. Néanmoins, il est possible d'obtenir de façon aisée des renseignements sur la manière dont les constituants du mélange d'alimentation vont se répartir entre phase vapeur et phase liquide grâce à la valeur de leur coefficient d'équilibre.

2. Coefficient d'équilibre : définition et signification

On considère, par exemple, un mélange de trois constituants (repérés par des chiffres 1, 2 et 3) subissant une séparation liquide-vapeur dans un ballon à la température t et la pression P .

Les fractions molaires sont notées :

z_1, z_2, z_3 Pour l'alimentation

y_1, y_2, y_3 Pour la vapeur

x_1, x_2, x_3 Pour le liquide

Par définition les **coefficients d'équilibre (K)** des constituants sont le rapport de leur fraction molaire en phase vapeur y à leur fraction molaire en phase liquide x, soit pour chacun d'eux :

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} K_2 = \frac{y_2}{x_2} K_3 = \frac{y_3}{x_3}$$

Les valeurs des coefficients d'équilibre déterminent le comportement des différents constituants, dans l'équilibre liquide-vapeur. En effet pour l'un d'entre eux :

1. Si **K est plus grand que 1** ($K > 1$) cela signifie qu'il a une fraction molaire plus grande en phase vapeur qu'en phase liquide. dans les conditions du flash il s'agit donc d'un **constituant volatil ou « léger »**, qu'on retrouve plutôt en phase vapeur.
2. Si **K est plus petit que 1** ($K < 1$) on a affaire au contraire à un **corps peu volatil ou « lourd »**, qu'on retrouve plutôt en phase liquide.

La valeur approximative des coefficients d'équilibre des hydrocarbures peut être obtenue grâce à la loi de Raoult.

En effet la pression P du ballon figuré ci-dessus est la somme des tensions de vapeur partielles de chaque constituant.

$$P = TV_{liq}^t = TV_1^t \times x_1 + TV_2^t \times x_2 + TV_3^t \times x_3$$

La fraction molaire en phase vapeur du corps 1 (y_1) est le rapport de sa pression partielle à la pression totale soit :

$$y_1 = \frac{TV_1^t \times x_1}{P}$$

Cette relation permet de faire apparaître le coefficient d'équilibre K_1

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{TV_1^t}{P}$$

K₁ Coefficient d'équilibre du corps 1

TV₁^t Tension de vapeur du corps 1 à la Température de l'équilibre

P pression opératoire

De même pour les autres corps : $K_2 = \frac{TV_2^t}{P}$ et $K_3 = \frac{TV_3^t}{P}$

Ce calcul, valable pour autant que la loi de Raoult est applicable, permet d'estimer facilement les valeurs des coefficients d'équilibre des constituants d'un mélange

si l'on connaît les conditions opératoires. Il suffit en effet de diviser la tension de vapeur de chaque constituant à la température du ballon par la pression totale.

On voit ainsi que le coefficient d'équilibre d'un corps donné ne dépend que de la température et de la pression.

3. Il augmente si la température augmente (à cause de sa tension de vapeur) ou si la pression diminue,
4. Il diminue si la pression augmente ou si la température diminue.

Il constitue une bonne mesure de sa volatilité et d'une manière plus générale on retrouve le fait que :

5. Les corps légers ou volatils ($K > 1$) sont ceux qui possèdent une tension de vapeur élevée (ou une température d'ébullition basse),
6. Les corps peu volatils ou lourds ($K < 1$) ont une tension de vapeur basse et donc une température d'ébullition élevée.

Tous les calculs d'équilibre liquide-vapeur ou de distillation utilisent comme intermédiaire les coefficients d'équilibre. Il s'est donc développé de **très nombreuses méthodes** qui permettent de les calculer avec plus ou moins de précision, les programmes les plus complexes nécessitent des calculateurs de forte puissance.

La loi Raoult quant à elle ne permet d'obtenir que des valeurs approchées pour des hydrocarbures de même famille et à basse pression.

7. Volatilité relative

1. Definition

La distillation est un procédé de séparation qui repose sur les **différences de volatilité** existant entre les corps. Il est donc intéressant de compléter les notions précédentes qui caractérisent la volatilité d'un corps dans l'absolu par la notion de **volatilité relative** qui exprime quantitativement sa volatilité par rapport à celle d'un autre corps et donc le niveau de **difficulté** qu'il y aura à les séparer par distillation.

La volatilité relative est repérée par la lettre α (alpha. Appliquée à deux corps 1 et 2 se trouvant dans des conditions de température et de pression données, elle est obtenue par le rapport de leur coefficient d'équilibre.

$$\alpha_{1/2} = \frac{K_1}{K_2}$$

L'expression précédente peut être simplifiée si on utilise l'expression du coefficient d'équilibre obtenue par la loi de Raoult

$$\alpha_{1/2} : \frac{\frac{TV_1^t}{P}}{\frac{TV_2^t}{P}} = \frac{TV_1^t}{TV_2^t}$$

Elle devient dans ce cas égale au rapport des tensions de vapeur des corps purs.

2. Signification de la volatilité relative

La valeur de la volatilité relative exprime l'écart de volatilité existant entre 2 corps

3. Si $\alpha_{1/2} > 1$ cela signifie que le corps 1 est plus volatil que le corps 2, mais si $\alpha_{1/2} = 3$ ou si $\alpha_{1/2} = 1,1$, on a dans le premier cas une grande différence de volatilité alors que dans le second le corps 1 n'est qu'un peu plus volatil que le corps 2. La valeur de α mesure donc l'écart de volatilité entre deux corps.
4. Si $\alpha_{1/2} = 1$ même volatilité pour les deux corps,
5. Si $\alpha_{1/2} < 1$ le corps 1 est plus lourd que le corps 2 et cela d'autant que la valeur $\alpha_{1/2}$ est faible

Ce paramètre présente également l'avantage, à pression constante, de varier peu avec la température. Ces conditions sont justement celles rencontrées dans une colonne de distillation : pression constante (ou presque), température variable.

A pression donnée, la **difficulté d'une séparation par distillation** est valablement caractérisée par la valeur de la volatilité des corps à séparer.

6. Exemples industriels

Dans le cas de colonnes travaillant sur des mélanges complexes, les deux corps à considérer sont ceux entre lesquels doit se faire la séparation.

Pour les **mélanges d'alcanes** il s'agit par exemple des séparations :

7. Propane – isobutane dans un dépropaniseur qui reçoit en charge un mélange C_2 C_3 C_4
8. n-butane – iso-pentane dans un débutaniseur qui traite une coupe C_2 à C_{10}
9. iso-pentane – n-pentane dans un désopentaniseur dont l'alimentation est constituée de iC_5 , nC_5 et deC_6

Pour les pressions de fonctionnement habituelles de ces colonnes, les valeurs des volatilités relatives correspondantes sont données ci-dessous.

Colonne	Constituant à séparer	P (bar)	α (estimation)
Dépropaniseur	C_3 – iC_4	17	2,44
Débutaniseur	nC_4 – iC_5	11	2,07
Désopentaniseur	iC_5 – nC_5	2,5	1,25

CHAPITRE I : DISTILLATION A SOUTIRAGE MULTIPLE

1. INTRODUCTION GENERALE

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbure de différentes familles (paraffiniques, naphténiques, aromatiques) associés à des composés oxygénés, azotés et sulfurés ainsi qu'à des traces de métaux particuliers (vanadium, molybdène, nickel), il est connu depuis la plus haute antiquité. Rechercher tout d'abord pour la production du pétrole lampant, essentiellement utilisé pour l'éclairage, le pétrole commença à jouer un rôle dans la production de l'énergie vers le début du 20^{ème} siècle, avec l'essence puis avec le gazole et le fuel. C'est ainsi que la part du pétrole par la satisfaction du besoin mondiaux en énergie est de plus de 40% ; Il fait partie des ressources énergétiques non renouvelables. Cette énergie est accessible à tous les niveaux : domestique, automobile, aéronautique.

Le pétrole brut se forme à l'issu de la décomposition et de la transformation des débris organiques et cadavres animaux souvent marins, depuis des millions d'années sous les conditions spécifiques. Après découverte et sortie du puits, le pétrole brut est transporté vers le lieu de traitement où il sera raffiné en utilisant au mieux les possibilités potentielles de la raffinerie pour obtenir aux meilleurs coûts des quantités et des qualités des produits.

En effet, il nous a été demandé un travail de recherche sur les produits semi-finis et finis issus de la distillation atmosphérique du pétrole brut.

2. GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT

Le pétrole est quasiment inutilisable à l'état brut. En revanche, traité par procédés de distillation et de raffinage, il procure une gamme étendue de produits précieux.

1. Origine du pétrole brut

Le pétrole est un produit de l'histoire géologique ; une infinie partie de la matière organique formée au cours des ères géologiques ait été transformé en énergie

fossile. En effet, de grandes masses de plantons et d'algues microscopiques se seraient accumulées au fond de la mer. Cette masse organique, sous l'effet de la pression due aux poids des sédiments déposés, de la température et de l'action des bactéries anaérobies se seraient progressivement transformées en pétrole brut au cours de plusieurs millions d'années.

2. Qualité du pétrole brut

Il existe autant de qualités de pétrole qu'il y a de puits de pétrole dans le monde. En effet, chaque poche de pétrole a des caractéristiques qui lui sont propres et qui sont dues à l'histoire géologique de la formation du pétrole de cette poche en particulier.

Néanmoins, le pétrole est classifié suivant ses composants majoritaires et la mesure de sa viscosité par **la gravité API** (du nom de **"American Petroleum Institute**) qui a pour formule :

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d} + 131,5$$

Ainsi un pétrole est léger si le degré API est supérieur à 31.1, moyen s'il est compris entre 22.3 et 31.1, lourd s'il est compris entre 10 et 22.3 et extra lourd s'il est inférieur à 10. Plus les chaînes sont longues, plus le pétrole est lourd. Les pétroles avec une faible teneur (inférieure à 0.5% en poids) sont qualifiés de doux, au-delà, les pétroles sont qualifiés de sulfurés. Les pétroles les plus facilement raffinables sont légers avec une faible teneur en soufre, car les produits raffinés les plus utilisés sont légers. De plus, les teneurs en soufre des produits raffinés doivent être très faibles, ce qui oblige à des processus de raffinage supplémentaires pour réduire la teneur en soufre du pétrole. Ci-dessous quelques caractéristiques des principaux pétroles.

<i>Nom du pétrole</i>	<i>Gravité API</i>	<i>Teneur en soufre (% du poids total)</i>	<i>Appellation</i>
Brent	38	0,4	Léger doux
West Texas			
Intermediate (WTI)	36,4	0,48	Léger doux
Dubaï	31	2,00	Moyen sulfuré
West Texas Sour	30,2	1,5	Moyen sulfuré

(WTS)

Alaska North Slope (ANS)	24,8	1,04	Moyen sulfuré
-----------------------------	------	------	---------------

3. Caractéristiques du pétrole brut

A la sortie du puits, le pétrole brut est un liquide noir au reflet tantôt jaunâtre, tantôt verdâtre, généralement plus léger que l'eau. On distingue généralement trois (03) grandes familles d'hydrocarbures entrant dans la composition des pétroles bruts :

1. Les hydrocarbures paraffiniques (saturés ou alcanes) qui ont pour formule générale : C_nH_{2n+2} . Les hydrocarbures de cette famille Correspondent à des associations des molécules de carbones disposées en chaîne saturée, c'est-à-dire avec une liaison simple entre chaque atome de carbone ;
2. Les hydrocarbures naphténiques (saturés cycliques) qui ont pour formule générale : C_nH_{2n} . Les hydrocarbures de cette famille sont constitués par des atomes de carbones disposés en cycle dans lesquels, ne figurent pas de double liaison, on les appelle encore les cyclo paraffines ;
3. Les hydrocarbures aromatiques (ou benzéniques) : ils comportent tous dans leur structure de noyau benzénique constitué d'un cycle de six atomes de carbones avec trois doubles liaisons alternées.

D'autre part, les pétroles bruts peuvent être :

1. **TBTS** (très basse teneur en soufre),
2. **BTS** (basse teneur en soufre),
3. **MTS** (moyenne teneur en soufre),
4. **HTS** (haute teneur en soufre),
5. **THTS** (très haute teneur en soufre).

6. RAFFINAGE DU PETROLE BRUT

1. Introduction

Le raffinage du pétrole brut est une opération industrielle permettant d'obtenir une gamme de produits pétroliers selon des normes bien spécifiques. Cette

opération nécessite la mise en œuvre de plusieurs procédés ; Cependant, ce qui retient notre attention n'est autre que celui de la distillation atmosphérique.

2. Description des différentes étapes du processus du raffinage

1. Réception du brut :

Le pétrole brut est soutiré dans le tanker et transporté dans les bacs de stockage afin de subir une décantation. Ensuite, il est envoyé à la filtration à travers une pompe.

2. Premier train d'échange :

Après la filtration et le dessalage, le brut est préchauffé dans les échangeurs à des températures variantes de 110 à 150°C suivant l'installation et la nature du brut à traiter.

3. Dessalage du pétrole brut :

Le dessalage du pétrole brut à pour but d'éliminer les sels minéraux et d'autres impuretés présentes dans ce dernier afin d'éviter leurs dépôts dans les tubes de fours et des corrosions acides en tête des colonnes de fractionnement. Même s'il a été préalablement dessalé sur le champ de production, le pétrole brut a recueilli au cours de son transport maritime des chlorures de sodium, de magnésium et de calcium d'une dizaine de grammes à plusieurs kilogrammes par tonne, suivant son origine, qu'on dissout en y injectant de 7 à 8 pourcent d'eau douce et en formant une émulsion chaude; Cette émulsion s'écoule dans un récipient cylindrique horizontal où elle est soumise à l'action d'un champ électrostatique, qui favorise l'agglomération des gouttes d'eau chargées de sels et leur séparation par décantation.

Généralement on effectue les analyses de contrôle suivantes :

1. Brut : Teneur en eaux et sels sur le brut à l'entrée et la sortie du dessaleur
2. Eaux : Teneur en sels et pH de l'eau de purge.

La comparaison de salinité et la teneur en eau sur le brut entrée et sortie dessaleur donne des renseignements utiles sur l'efficacité du dessaleur et sur celle de la décantation de l'eau.

D'où l'efficacité est égale à :

3. Teneur en sels initial du brut

4. Teneur en sels dans le brut initial moins teneur en sels du brut sortie de dessaleur divisé par la teneur en sels dans le brut le tous multiplier par 100

$$EFF = \frac{\text{teneur en sels du brut initiales} - \text{teneur en sels du brut sortie dessaleur}}{\text{teneur en sels du brut initial}} \times 100$$

De même, l'injection des additifs complètent l'action du dessalage pour la protection des équipements ;

La soude (**Na OH**) injecté dans le brut (5PPm poids/ brut) à la sortie du dessalage permet de neutraliser les sels hydrolysables résiduels (**CaCl2**), pour donner du chlorure de sodium (**NaCl**) stable.

L'ammoniac (**NH3**) en tête de la colonne de distillation atmosphérique pour neutraliser l'hydrogène chloreux (**HCl**), comme il est très soluble dans l'eau, il est exigé que la neutralisation ait lieu avant l'apparition des premières gouttes d'eau.

On vérifie la neutralisation en suivant le pH des eaux de tête de colonne de la distillation atmosphérique. En pratique, il faut régler l'injection d'ammoniac pour obtenir un pH variant entre **5,5** et **6**;

Enfin, on injecte les inhibiteurs de corrosion à raison de **2 à 3Ppm** poids dans les lignes de vapeur de tête de la colonne de la distillation atmosphérique pour jouer trois (3) rôles :

1. Contrôler le pH de l'eau en tête ;
2. Neutraliser les espèces corrosives (chlore, soufre) ;
3. Former un film protecteur à la surface du métal.

4. Deuxième train d'échange :

A la sortie du dessaleur, le brut traverse un deuxième train d'échangeurs où sa température est portée aux environ de 250°C.

5. Four :

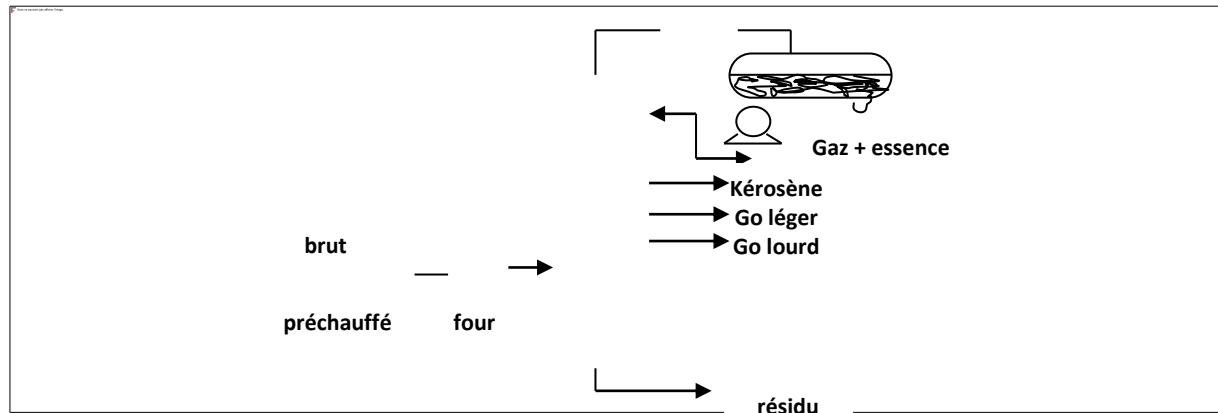
Avant d'entrer dans la colonne de distillation et après passage dans le deuxième train, le brut entre dans un four où sa température est portée à environ 360°C.

6. Colonne de fractionnement :

A la sortie du four, le brut entre par la ligne de transfert dans la colonne de fractionnement. A son entrée dans la colonne (vers le bas), la charge se sépare par vaporisation brutale ou flash ; Cette détente brutale fait évaporer en vapeur la fraction légère du brut contenant des composants légers qui montent dans la partie supérieure de la colonne, appelée « **zone de rectification** ». Une deuxième fraction, plus lourde, se condense sous forme de liquide et descend dans la partie inférieure de la colonne dite « **zone d'épuisement** ».

7. COLONNE DE DISTILLATION ATMOSPHERIQUE

1. Présentation de l'unité de distillation atmosphérique



L'unité est conçue pour fractionner le pétrole brut en 5 coupes :

2. Coupe de tête (gaz+ essence)
3. Kérosène
4. Go léger
5. Go lourd
6. Résidu

Cette unité se compose principalement :

7. D'un train de préchauffage dans lequel est inclus un dessaleur
8. D'un four
9. D'une colonne de 54 plateaux fins comportant :

1. 04 soutirages latéraux (kérosène, Go léger, Go lourd, distillat qui sont dirigés vers 04 strippers (1 avec rebouillage et 3 à vapeur d'eau)
 2. 03 reflux circulants, au niveau kérosène (RCM), au niveau tête (RCS) et au niveau Go lourd (RCI)
10. d'un ballon de tête qui reçoit les vapeurs condensées dans des aéro-réfrigérants
 11. de réfrigérants des produits avant leur sortie de l'unité
 12. d'un circuit d'eau de dessalage

Le fractionnement ou distillation du pétrole brut se fait dans la colonne de distillation atmosphérique où l'on distingue 3 zones :

13. la section rectification où se font les soutirages latéraux (04)
14. le fond de tour ou section de stripping de résidu ou zone d'épuisement

1. Zone d'expansion (zone de flash)

Le pétrole brut pénètre dans la zone d'expansion (appelée aussi zone de flash) sous la forme d'émulsion liquide, vapeur. La séparation qui s'effectue alors est une séparation par détente (ou par flash) à la température de transfert et à la pression de la zone d'expansion.

Ce qui veut dire que dans les vapeurs montant dans la section de rectification, il y a des fractions lourdes qui normalement doivent être soutirées avec le résidu au fond de tour.

De même le liquide qui descend en fond de tour contient des fractions légères qui apparaissent aux produits supérieurs.

Pour améliorer le fractionnement il faut :

2. Rétrograder les fractions lourdes des vapeurs en les condensant ;
3. Éliminer les fractions légères du liquide en les vaporisant

La première de ces opérations se fait par le reflux interne à zone d'expansion, la seconde par le stripping du résidu en fond de tour.

Le débit des vapeurs montant dans la zone de rectification doit être au moins égal à la somme des soutirages latéraux et du distillat de tête.

Pour avoir une rétrogradation des fractions lourdes de la vapeur, il faut avoir un reflux à la zone d'expansion. Ce reflux est alimenté par l'excédent de liquide des reflux des plateaux supérieurs.

On est bien entendu limité par le débit de vapeur montant de la zone d'expansion et traversant la colonne (il y a une vitesse de vapeur à ne pas dépasser si l'on veut garder un bon fractionnement).

4. Section de rectification

Cette zone reçoit les vapeurs montant de la zone de flash. Ces vapeurs contiennent des produits lourds qu'il faudra renvoyer au fond de la colonne. De cette zone on effectue :

5. Le soutirage du produit de tête. ce soutirage est effectué à l'état vapeur (température de rosée) ;
6. Les soutirages kérósène, Go léger, Go lourds et distillat ;
7. Les reflux circulant (supérieur, moyen, inférieur).

NB : Cette zone de rectification peut disposer également d'un reflux froid en tête de colonne, sommet de tour : la température de sommet de tour est réglée par le reflux externe ou reflux de tête.

Il existe deux types de reflux, à savoir le reflux circulant et le reflux froid.

Le reflux froid : Ce reflux est constitué par une partie de distillat de tête condensée et refroidie, il est à une température inférieure au point d'ébullition du

distillat. Ce type de reflux n'est utilisé qu'en période de démarrage ou en cas de perte du reflux circulant (dérégagements, incidents).

Le reflux froid génère un reflux interne plus important que le reflux circulant puisqu'il prend une partie importante des vapeurs de tête pour son échauffement jusqu'à son point d'ébullition une partie des vapeurs pour sa vaporisation.

Le produit renvoyé au sommet de la colonne au niveau du premier plateau est différent du distillat de tête.

Il est plus lourd et théoriquement le reflux circulant de tête n'est pas revaporisé au sommet de tour comme l'est le reflux froid.

Le reflux circulant : Il pénètre dans la colonne à une température inférieure à celle du sommet. Ce reflux descend du 1^{er} plateau de soutirage où il est à nouveau retiré de la colonne. Ce reflux circulant est donc simplement réchauffé dans la colonne et retire donc moins de chaleur que le reflux froid.

La quantité de chaleur de ce reflux et l'écart de température entre la température de retour à la colonne.

Ce reflux interne engendré par le reflux circulant supérieur descend dans la colonne de plateau et il change de composition par échange avec les vapeurs ascendantes :

8. à chaque plateau des fractions lourdes de vapeur sont condensées et des fractions légères du reflux interne sont revaporisées.
9. Le reflux interne devient de plus en plus lourd au fur et à mesure qu'il descend dans la colonne et inversement les vapeurs sont de plus en plus légères quand elles s'élèvent dans la colonne.

De plus ce reflux interne se mélange au retour de reflux circulant et moyen au plateau n°39.

Le reflux interne issus du RCS (reflux circulant supérieur) descend dans la colonne et est partiellement vaporisé entre le plateau n°54 et le plateau n°39, s'alourdit à nouveau au plateau n°39 par l'appoint du reflux du RCM (reflux circulant moyen). Au plateau n°35, on soutire une partie de ce reflux interne pour, d'une part, prélever le kérósène et d'autre part constituer le RCM.

NB : Il s'agit ici du fonctionnement d'une colonne de distillation atmosphérique contenant 54 plateaux rencontrés à la SONARA (Société Nationale de Raffinage du Cameroun).

Reflux intermédiaire : Ce sont des reflux circulants dont les soutirages sont faits à mi-colonne (au plateau n°35 pour le RCM et au plateau n°13 pour le RCI (reflux circulant inférieur) et dont les retours se font quelques plateaux au-dessus.

Les reflux circulants intermédiaires permettent :

10. De soutirer de la colonne une certaine quantité de chauffage de rebouilleurs ;
11. De déduire le débit des vapeurs dans la zone supérieure de la colonne donc de diminuer aussi le reflux de tête.

Soutirages latéraux : A la température du plateau de soutirage le produit est théoriquement à sa température d'ébullition sous la pression au niveau de ce plateau, il est en équilibre avec la vapeur de ce plateau qui est à son point de rosée. Si l'on fait varier la température ou la pression, la température du produit soutiré change.

Par exemple :

12. Si la température augmente, plus de fractions légères sont vaporisées et le soutirage « s'alourdit ».
13. Si la pression augmente, plus de fractions lourdes de vapeur sont condensées et le soutirage devient plus « léger ».

Stripping : Le produit soutiré contient des fractions légères (en particulier pour avoir une bonne inflammabilité).

On utilise pour le Go léger et le Go lourd, comme pour le fond de tour, le procédé de revaporisation à la vapeur. L'injection de la vapeur se fait dans des colonnes séparées (une par produit), la vapeur d'eau et les hydrocarbures légers revaporisés retournent dans la colonne au-dessus du soutirage.

NB : Pour le soutirage de kérosène, au lieu d'utiliser la vapeur d'eau, on se sert d'un rebouilleur.

14. Fond de tour

Cette partie de la colonne est aussi appelée zone d'épuisement ; cette zone reçoit d'une part le « liquide » de la charge et les fractions lourdes de la zone de rectification ; ce liquide issu de la charge descendant en fond de tour contient des fractions légères qui seront vaporisées par injection de vapeur de stripping en fond de la colonne.

Remarque : Au fur et à mesure que les hydrocarbures vaporisés s'élèvent dans la tour, ils vont être graduellement condensés lorsqu'ils atteindront la zone des températures inférieures à leur point d'ébullition respectif. L'excédent de ces condensats constituera un reflux interne. Sur chaque plateau on aura donc un liquide constitué d'un mélange de quelques hydrocarbures qui sera en équilibre physique avec une vapeur de constitution partiellement identique.

Au fait du gradient de température, les vapeurs hydrocarbures s'allègeront de plus en plus et nous n'aurons plus au sommet que les hydrocarbures les plus légers du pétrole brut.

On appelle point de coupe la température d'ébullition qui marque la frontière entre deux coupes pétrolières adjacentes.

Comme la relation entre rendements et température d'ébullition est donné par la courbe de distillation TBP (True Boiling Point) d'un pétrole brut. On voit que les points de coupe vont, sur un pétrole brut, déterminer les rendements obtenus qui, sur un brut donné, vont déterminer les points de coupe réalisés. Changer un rendement revient donc alors à changer un point de coupe et inversement.

La courbe TBP du brut KOLE permet, à partir des rendements obtenus de retrouver les points de coupe correspondant à la marche étudiée.

15. Schéma de principe

CHAPITRE II : L'HYDROTRAITEMENT DES ESSENCES

1. GENERALITES SUR LES HYDROTRAITEMENTS

1. Les impuretés à éliminer

Les principales impuretés à éliminer sont, selon les cas, les composés sulfurés, azotés, oxygénés, les métaux et les hydrocarbures insaturés tels que les dioléfines, oléfines et aromatiques.

Les unités d'hydroraffinage se justifient par la présence en quantité parfois importante de ces impuretés dans les coupes pétrolières et par les nombreux inconvénients qui sont liés à cette présence.

2. Les composés sulfurés s'y trouvent sous forme d'hydrogène sulfuré, mercaptans, sulfure, composés thiophéniques. Ils sont source de pollution atmosphérique par leurs produits de combustion SO_2 et SO_3 de corrosion (H_2S , RSH , SO_3 ...). Ils ont souvent une odeur désagréable (H_2S , mercaptans), ils diminuent la susceptibilité au plomb des essences et sont des poisons de certains catalyseurs.
3. Les composés azotés sont présents dans une proportion beaucoup plus faible que les produits sulfurés. La teneur en azote est habituellement 10 à 100 fois plus faible que la teneur en soufre. L'inconvénient principal de l'azote est de se transformer dans les unités de traitement catalytique à l'hydrogène en ammoniac NH_3 qui empoisonne, de part sa nature basique, la fonction acide du catalyseur. (Reformage catalytique, hydrocraquage).
4. Les composés oxygénés sont le plus souvent des phénols ou des acides naphténiques corrosifs.

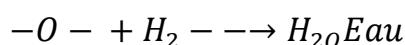
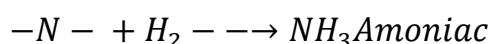
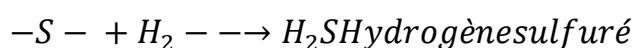
5. Les composés contenant des métaux : arsenic, plomb, cuivre, nickel, sodium, vanadium même en faible quantité sont fréquemment des poisons redoutables des catalyseurs.
6. Les composés insaturés posent souvent des problèmes de stabilité. Les oléfines et surtout les dioléfines sont susceptibles de donner des gommes dans les essences.
7. Les oléfines dans les coupes gazoles sont néfastes à l'indice de cétane. Les aromatiques trop riches en carbone ne sont pas souhaitées dans les carburéacteurs car ils dégradent leur point de fumée ...

L'opération de purification des coupes pétrolières par hydroraffinage peut avoir des objectifs variés. Il peut s'agir en effet par exemple :

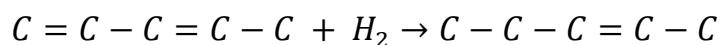
8. Du respect d'une spécification de produit commercial par exemple la teneur en soufre du gazole moteur et du fuel domestique.
9. De la purification d'une charge avant traitement sur un catalyseur sensible à divers poisons comme l'exige par exemple le catalyseur de reformage catalytique.
10. De l'amélioration simultanée de plusieurs caractéristiques d'une base pétrolière : stabilité, gommes, teneur en soufre, couleur, ...

11. Principes des procédés

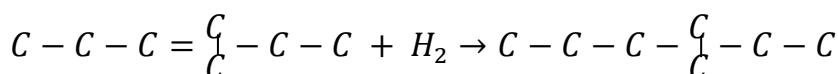
1. **Les réactions chimiques d'élimination des impuretés**
2. Soufre, azote, oxygène sont éliminés par combinaison avec l'hydrogène sur le catalyseur sous forme de produits volatils qui peuvent être séparés facilement de la charge à traiter.



3. Les composés contenant des atomes métalliques sont convertis et les métaux restent sur le catalyseur qui agit comme un véritable piège à métaux.
 4. Les composés insaturés sont hydrogénés si les conditions le permettent. On peut ainsi :
 1. Hydrogénier les dioléfines en oléfines



- ## 2. Hydrogénation des oléfines en paraffines



5. Les catalyseurs d'hydroraffinage

Les catalyseurs d'hydroraffinage sont constitués par une alumine poreuse sur laquelle sont déposés des oxydes métalliques. Ceux-ci se transforment rapidement dans l'unité en marche en sulfures métalliques qui sont les espèces chimiques actives favorisant les transformations recherchées.

Les métaux des oxydes utilisés diffèrent selon le type de réactions principales recherchées. Ils sont généralement utilisés par couple : on emploie ainsi :

6. Le colbat et le molybdène pour la désulfuration. Les oxydes correspondant confèrent une couleur bleue à ce type de catalyseur.

Ces catalyseurs se présentent généralement sous la forme d'extrudés de

Ces catalyseurs se présentent généralement sous la forme d'extrudes de 2 à 3 mm de diamètre. Les quantités à mettre en œuvre dépendent de la difficulté des réactions à obtenir. Elles sont ainsi beaucoup plus grandes en désulfuration, pour les charges lourdes que pour les charges légères.

Le principal poison de ces catalyseurs est le coke qui ne manque pas de se déposer progressivement à leur surface. Comme dans le cas du reformage catalytique, il faut donc prévoir régulièrement des régénéérations permettant d'éliminer ce coke par brûlage contrôlé.

8. Mise en œuvre des procédés

Le schéma de procédé d'une unité d'hydroraffinage est relativement simple comme le montre celui figurant ci-après.

La charge est mélangée au gaz riche en hydrogène puis portée à la température de réaction par des échangeurs de chaleur puis par un four.

Elle passe ensuite dans le réacteur, à l'état vapeur s'il s'agit d'une coupe légère, en mélange liquide vapeur s'il s'agit d'une coupe lourde. L'exothermicité des réactions provoquent une élévation de température et il peut être nécessaire pour certains cas de prévoir un « quench » avec un fluide froid pour refroidir le mélange.

A la sortie du réacteur, le mélange obtenu est refroidi puis séparé ce qui permet d'obtenir :

9. Un gaz acide riche en H_2S
10. Des produits légers qui résultent de la décomposition des impuretés. L'élimination du soufre de l'azote, etc... conduit en effet à une destruction de nombreuses molécules lourdes et à la production de fractions plus légères
11. Un produit hydroraffiné de même volatilité que la charge mais aux caractéristiques améliorées. Il possède en général une densité plus faible pour les raisons évoquées ci-dessus.

Si nécessaire, on peut séparer le réacteur en 2 par un quench pour calmer les températures.

12. Principales utilisations du procédé en raffinerie

13. Hydrotraitements des coupes légères

Il concerne généralement la coupe de tête de la distillation atmosphérique. Il a pour but de désulfurer les gaz de pétrole liquéfiés et l'essence légère et d'éliminer les poisons du catalyseur de reformage catalytique qui sont présents dans l'essence lourde.

14. Hydrodésulfuration des coupes kérósène et gazole

Il s'agit là de l'utilisation la plus importante du procédé dans les raffineries françaises. Elle fait l'objet d'une étude détaillée dans ce qui suit.

15. Hydrodésulfuration des distillats

Pour abaisser leur teneur en soufre, azote, métaux avant traitement dans une installation de conversion, ou pour abaisser la teneur en soufre du « pool » fuel.

16. Hydrotraitements des coupes lourdes (résidus, résidu atmosphérique)

Avant traitement dans une installation de conversion.

17. Hydrodésulfuration des huiles de base

Pour améliorer leurs caractéristiques de teneur en soufre, de couleur, de stabilité.

18. Hydrogénéation des essences de vapocraqueur

Pour les stabiliser et les rendre incorporables au pool essence de la raffinerie.

19. LES PRINCIPAUX PROCEDES INDUSTRIELS D'HYDROTRAITEMENT

Il existe un grand nombre de procédés d'hydroraffinage ou d'hydrotraitements qui sont tous basés sur le même principe, mais qui dans leur réalisation présentent des différences notables. En effet, la nature des charges traitées, les réactions à promouvoir, imposent des conditions opératoires très variées, des catalyseurs spécifiques, des appareillages et schémas de procédés différents dans chaque cas.

Toutefois, on peut dégager les règles générales suivantes :

20. Les conditions opératoires sont plus sévères avec l'augmentation :
 1. Des températures de distillation de la charge ;
 2. De la teneur en impureté.
21. L'élimination de l'azote nécessite des conditions opératoires plus sévères que l'élimination du soufre ;
22. Les réactions de saturation des aromatiques par l'hydrogène exigent des pressions élevées ;
23. Les hydrogénations sélectives s'effectuent à des températures peu élevées sur des catalyseurs spécifiques.

Les principaux procédés d'hydroraffinage utilisés dans l'industrie du raffinage sont présentés ci-dessous.

1. Traitement des coupes légères de distillation

Ce procédé s'applique, soit à la totalité de la coupe de tête de la distillation atmosphérique, soit à la coupe essence lourde destinée au reformage catalytique. Selon les raffineries, il est appelé HDT, prétraitement, hydrofiner, etc... Ses caractéristiques générales sont les suivantes :

2. **Objectif**: satisfaire les spécifications demandées sur la charge du reformage catalytique à savoir :
 1. Désulfuration
 2. Élimination de l'azote et de l'oxygène
 3. Élimination des métaux
3. **Catalyseur utilisé**: sulfures de Colbat et de Molybdène sur alumine
4. **Traitement relativement aisé**, la teneur en soufre résiduaire est inférieure à 1ppm poids.

5. Conditions opératoires

	Essence de distillation
Température °C réacteur	325-350
Pression bars	20-30
V.V.H.	5-8
Consommation d'H ₂ Nm ³ /m ³ de charge liquide	7-15

En général, ces unités fonctionnent en « ONCE-THROUGH », c'est-à-dire, sans recyclage du gaz riche en hydrogène comme dans le schéma ci-dessous, représentant un hydrotraitemet d'essence lourde de distillation.

Les conditions opératoires de cette unité sont plus sévères si l'on traite en mélange avec les essences de distillation de faibles quantités d'essence de viscoréduction. En effet, ces dernières contiennent de plus fortes teneurs en impuretés, composés azoté et composés insaturés en particulier.

L'hydrogénéation des hydrocarbures insaturés entraîne une consommation d'hydrogène accrue et une augmentation parallèle de l'exothermicité de la réaction.

6. LES REACTIONS CHIMIQUES D'HYDROTRAITEMENT

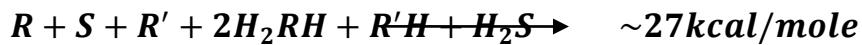
1. Les réactions d'hydrodésulfuration

Principales réactions chimiques de désulfuration

2. Mercaptans



3. Sulfures



4. Disulfures



5. Dérivés du thiophène

1. Les réactions d'hydrodésulfuration sont exothermiques

Exemple de quantité de chaleur dégagée

Mercaptans	12,5 kcal/mole
Sulfure	27 kcal/mole
Disulfure	50 kcal/mole
Thiophène	65 kcal/mole

2. Taux de transformation à l'équilibre

Les réactions de désulfuration sont complètes quelle que soit la pression dans la zone de température (300-400°C). Cependant les réactions deviennent équilibrées à plus haute température. Ceci est d'autant plus notable que

l'exothermicité de la réaction est élevée (exemple pour le thiophène à 550°C, le taux de transformation à l'équilibre est voisin de 0,5).

Conclusion : Ceci signifie, dans la pratique, que dans la zone de travail des hydroraffinages, il n'y a pas de limitation à l'élimination complète du soufre. La limite de la désulfuration n'est plus qu'un problème de vitesse de réaction.

3. Vitesse de réaction

Les mercaptans, sulfures et disulfures réagissent rapidement avec l'hydrogène pour conduire aux hydrocarbures correspondants. La détection de mercaptans sortie HDT est anormale et signale un problème.

Ces réactions sont plus lentes pour le thiophène et ses dérivés. Ces composés sont présents dans les coupes lourdes (Go légers et Go lourds) qui seront donc plus difficiles à désulfurer.

Les vitesses de désulfuration seront augmentées par :

4. Une élévation de la température,

5. Une élévation de la pression (en particulier la pression partielle d'hydrogène) surtout pour les composés thiophéniques,

6. un catalyseur à base de Colbat et de Molybdène déposé sur l'alumine.

7. Consommation d'hydrogène

Composé sulfuré	Moles d'H ₂ consommées par mole de composé sulfuré	Moles H ₂ consommées par atome de S éliminé
Mercaptans	1	1
Sulfure	2	2
Disulfure	3	1,5
Thiophène	4	4

L'idée $1H_2$ pour enlever $1S$ et donner H_2S est donc fausse.

Pour les coupes de distillation directe (straight-run) lorsque le point initial de distillation de la coupe traitée augmentera, la consommation d'hydrogène sera plus élevée pour les raisons suivantes :

8. Augmentation de la teneur en soufre de la coupe
9. Composés thiophéniques et benzothiophéniques présents dans les coupes lourdes.

Exemples :

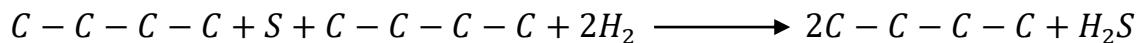
Coupe de distillation	Consommation d'hydrogène pur	
	Nm³/tonne de charge	Kg/tonne de charge
NAPHTA Straight-run	$5 \text{ à } 10 \times \frac{2}{22,4}$	0,446 à 0,892
KERO Straight-run	10 à 15	
GAZOLE Straight-run	20 à 60	

On rappelle que la production d'hydrogène pur d'une unité de reformage catalytique est de 10 à 20 Kg/t de charge ou de 110 à 220 Nm³/tonne de charge reforming. Le débit de gazole à traiter est en général beaucoup plus important que la charge du reforming. D'autre part, nous n'avons pris ici en compte que la consommation chimique.

10. Production de légers - rendement volume

La désulfuration de certains composés sulfurés conduit à la formation d'hydrocarbures légers.

Exemple :



Di-nbutyl sulfure	Butane
$t_{eb} = 188,8^\circ C$	$t_{eb} = 0,5$
$d_4^{15} = 0,843$	$d_4^{15} = 0,585$

Parallèlement, l'élimination des composés sulfurés à forte densité conduit à une diminution importante de la densité de la coupe traitée (cela est vrai surtout pour les charges gasoils dont la densité peut perdre 5 à 30 points).

Cette diminution de densité compense généralement les pertes par formation de légers, aussi le rendement volume est en général de 100%.

Exemple :

	Charge				Produit				Rendement volume
	T/h	d_4^{15}	m ³ à 15°C	%S masse	T/h	d_4^{15}	m ³ à 15°C	%S masse	
KERO	63,2	0,796	79,4	0,31	63,0	0,793	79,4	0,1	~100%
GAZOLE	67,6	0,849	79,6	1,49	64,6	0,840	76,9	0,16	96,6%

11. Taux de désulfuration

On appelle taux de désulfuration le rapport de la masse de soufre éliminé à la masse de soufre contenue dans la charge.

Si on appelle :

12. **S** le % masse de souffre dans la charge

13. **ΔS** la variation du % masse de soufre entre charge et produit désulfuré, on a la relation approximative suivante :

$$\text{Tauxdedésulfuration} = \frac{\Delta S}{S}$$

Application :

14. Déterminons le taux de désulfuration du GAZOLE cité au paragraphe précédent.

Massé de soufre contenue dans la charge = 1007 Kg

Massé de soufre contenue dans le produit = 103 Kg

Massé de soufre éliminé = 904 Kg

$$\text{Tauxdedésulfuration} = \frac{\text{massedesoufre éliminée}}{\text{massedesoufre dans la charge}} = \frac{904}{1007} = 89,8\%$$

15. Détermination approximative du taux de désulfuration :

$S = \%$ masse de soufre dans la charge = 1,49

$\Delta S =$ variation du $\%$ masse de souffre entre la charge et le produit désulfuré =
1,49 – 0,16 = 1,33

$$Taux de désulfuration \simeq \frac{\Delta S}{S} = 89,3\%$$

Conclusion : Le résultat de la formule approchée est non seulement près de la réalité mais également conservatif. C'est ce calcul qu'on utilise en pratique.

16. Les taux de désulfuration atteints industriellement varient de 95 % et plus pour les coupes légères à 90% et plus pour les gazoles.

17. Les réactions d'élimination de l'azote et de l'oxygène

Exemples :

1. Ces réactions sont exothermiques

2. Elles sont complètes dans les conditions de température et de PPH_2 habituellement pratiquées.

On remarque toutefois que l'élimination de l'azote sous forme d'ammoniac dans les molécules cycliques (pyrrole par exemple) constitue l'étape finale d'une série de réactions consécutives comportant en particulier une étape d'hydrogénéation

du cycle insaturé. Dans les essences craquées, il y a beaucoup de ces composés azotés.

3. Vitesse des réactions

18. Elles sont nettement moins rapides que les réactions de désulfuration, particulièrement dans des composés azotés lourds.
19. Dans des conditions identiques, pour une charge donnée, le taux de déazotation sera plus faible que le taux de désulfuration.
20. Les vitesses de réaction sont augmentées par :
 1. Une élévation de température
 2. Une élévation de la pression. D'une manière pratique, on constate que chaque fois que l'élimination de l'azote est une nécessité impérieuse, il est nécessaire d'opérer à une pression partielle d'hydrogène supérieure à celle qui aurait été employée pour simplement désulfurer ; ceci afin d'accélérer l'étape particulièrement lente d'hydrogénéation des cycles azotés insaturés.
 3. La présence d'un catalyseur Co-Mo sur alumine ou mieux Ni-Mo sur alumine qui en raison de son activité hydrogénante plus marquée est plus spécialement adapté à la déazotation.

21. Les réactions d'hydrogénéation des hydrocarbures insaturés

1. Ces réactions sont assez fortement exothermiques

Environ + 30 kcal/mole pour les oléfines
+ 50 kcal/moles pour les aromatiques

Il en résulte une élévation de température qui peut nécessiter un quench sur les charges très oléfiniques.

Les unités d'hydrogénéation (désaromatisation du white spirit par exemple), comportent un quench.

2. Taux de transformation à l'équilibre

Exemples (voir figure)

22. Influence de la température sur le taux de transformation :

Taux de transformation à l'équilibre			
	$t = 350 \text{ } ^\circ\text{C}$	$t = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$	
Dioléfines \rightleftharpoons oléfine	98%		96%
Oléfine \rightleftharpoons paraffine	94%		88%
aromatique \rightleftharpoons naphtène	75%		20%

Pour ces réactions, le taux de transformation à l'équilibre est augmenté par :

23. Une diminution de la température (réaction exothermiques)
24. Une augmentation de la pression (réaction se faisant avec une diminution du nombre de moles)
25. Une augmentation de la pression partielle d'hydrogène (réactions consommatrices d'hydrogène).

Lorsqu'on veut hydrogénier des aromatiques, il faut opérer à des pressions partielles d'hydrogène élevée pour déplacer l'équilibre, c'est-à-dire à des pressions réacteur et des débits de recyclage importants.

CHAPITRE III : LE REFORMAGE CATALYTIQUE

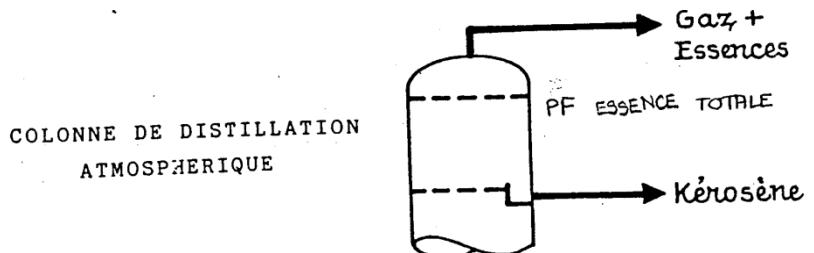
1. CARACTERISTIQUES DES CHARGES DE L'UNITE DE REFORMAGE CATALYTIQUE

1. Origine des charges de reformage catalytique

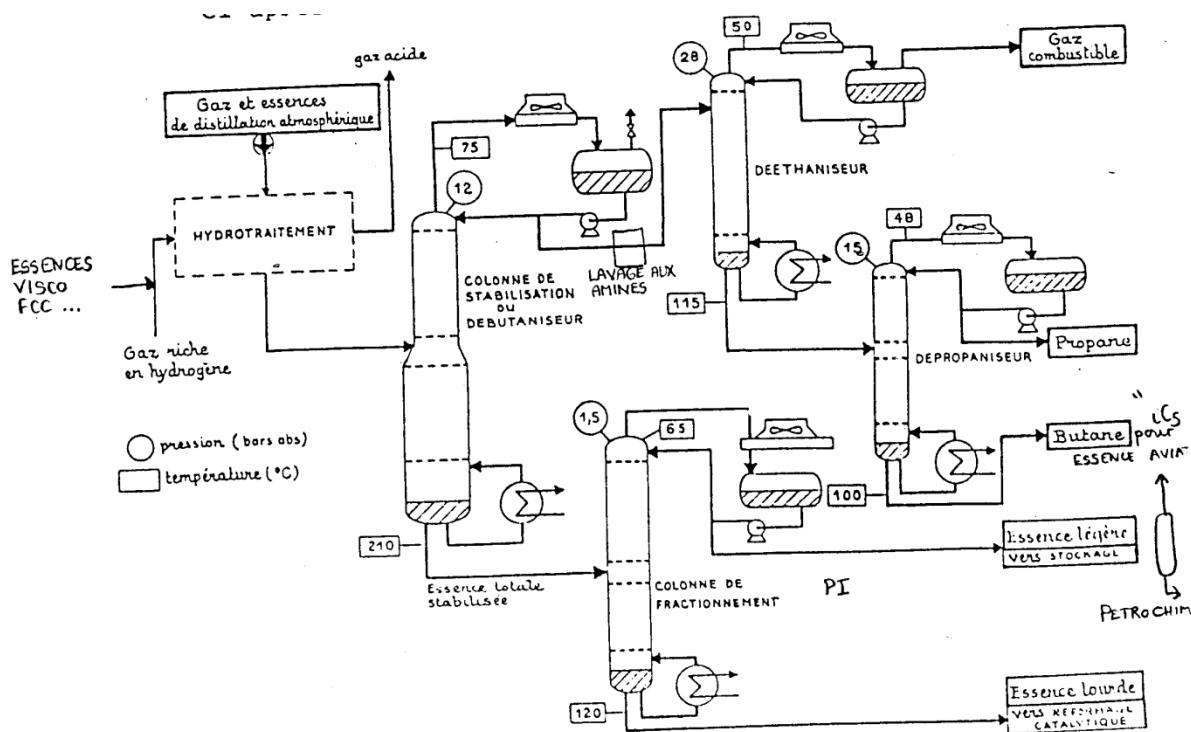
Les charges des unités de reformage catalytique sont essentiellement constituées par des essences lourdes « ou NAPHTA » provenant du fractionnement initial des pétroles bruts. Ces essences lourdes contiennent des hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone dans la molécule est compris généralement entre 6 et 10 (de C₆ à C₁₀).

Il existe de très nombreux schémas d'élaboration de ces charges. On donne ci-après 2 exemples parmi les plus représentatifs.

Exemple 1 : La colonne de distillation atmosphérique qui réalise la première séparation de pétrole brut sépare en tête la coupe « gaz + essence ». Le soutirage latéral supérieur permet d'obtenir la coupe « kérósène ».



La coupe « gaz + essence » subit le plus souvent un hydrotraitements catalytique préalable et est ensuite séparée dans plusieurs colonnes de distillation comme figuré ci-après.



On obtient par la volatilité décroissante :

2. Du gaz combustible
3. Une coupe propane
4. Une coupe butane
5. Une coupe « essence légère »
6. Une coupe « essence lourde »

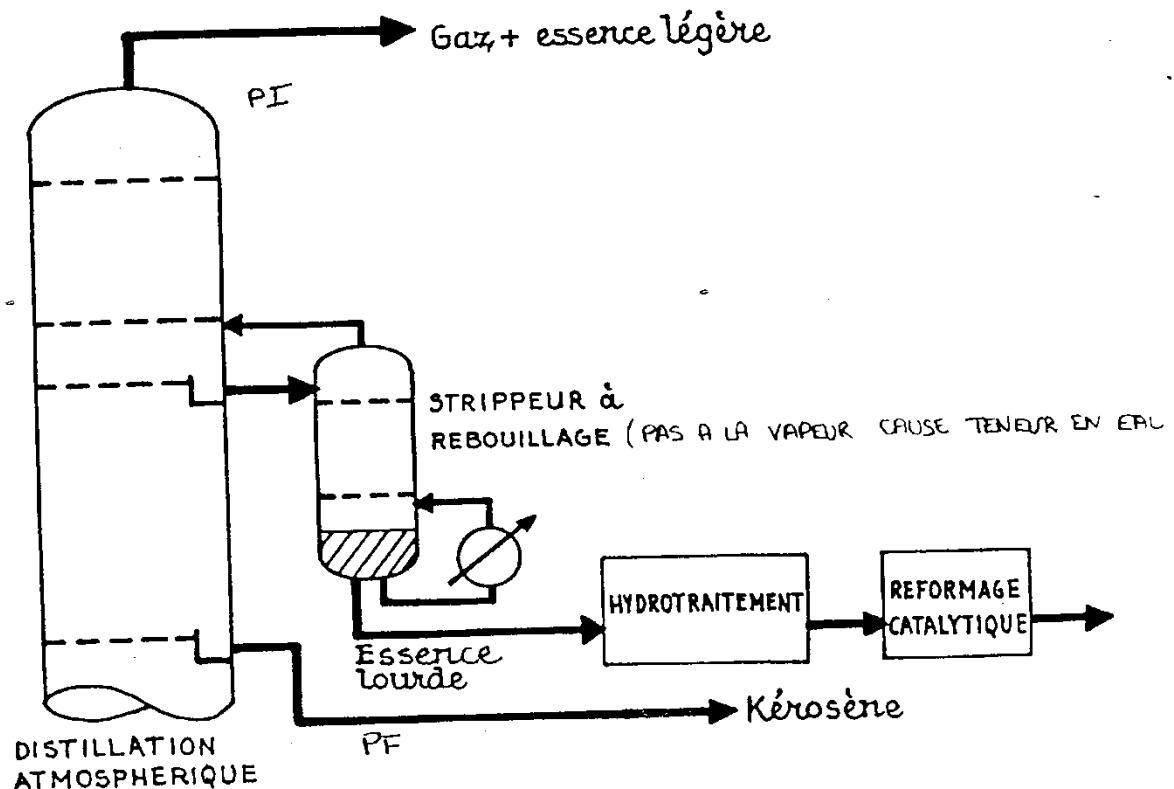
Le constituant le plus volatil de l'essence légère est l'isopentane (t_{eb} normale = 27,8°C) que l'on cherche parfois à isoler dans une colonne supplémentaire : le désisopentaniseur. La coupe isopentane ainsi obtenue constitue en raison de son indice d'octane élevé, une excellente base pour la constitution du super carburant.

Dans un tel schéma, l'essence lourde ayant été hydrotraitée en même temps que la coupe de tête de la distillation atmosphérique, peut être directement utilisée en charge de reformage catalytique. Si cet hydrotraitement n'existe pas, il est nécessaire alors de faire subir à l'essence lourde un hydrotraitement particulier. Ce dernier est le plus souvent intégré à l'unité de reformage catalytique.

Exemple 2 :

L'essence lourde est obtenue en premier soutirage latéral de la colonne de distillation atmosphérique.

Ex : SIR.



L'essence lourde doit dans ce cas être hydrotraitée avant d'être chargée au reformage catalytique.

Les raffineries équipées d'une unité d'hydrocraquage de distillat sont amenées à traiter au reformage catalytique en plus de l'essence lourde de distillation, l'essence lourde provenant de l'hydrocraquage. Cette dernière ne présente pas, en effet, un indice d'octane suffisant pour être directement incorporée aux carburants auto.

Si l'essence lourde d'hydrocraquage se caractérise par une très faible teneur en impuretés, il n'est pas de même des essences provenant des unités de conversion thermique des résidus (viscoréduction-cokéfaction). Ces essences très fortement insaturées et contenant d'importantes quantités d'impuretés devront être très soigneusement hydrotraitées soit en mélange avec les essences de distillation directe, soit dans une unité d'hydrotraitement particulière.

7. Densité de la charge

La densité de la charge liquide à 15°C peut varier entre 0,710 et 0,780 mais elle est le plus souvent comprise entre 0,720 et 0,750.

Elle dépend bien entendu de l'intervalle de distillation de la charge mais surtout de sa nature chimique. A intervalles de distillation comparables une charge de nature paraffinique aura une densité plus faible qu'une charge de nature naphténique.

Remarque :

Si la densité de la charge est mesurée à une température (t) différente de 15°C, on détermine la valeur de la densité à 15°C (d_{15}) de la façon suivante : il suffit de corriger la valeur de la densité à t (d_t) en utilisant la relation $d_{15} = d_t + 0,0008 (t - 15)$.

Exemple : que vaut la d_{15} d'une charge dont la densité à 35°C vaut 0,730 :

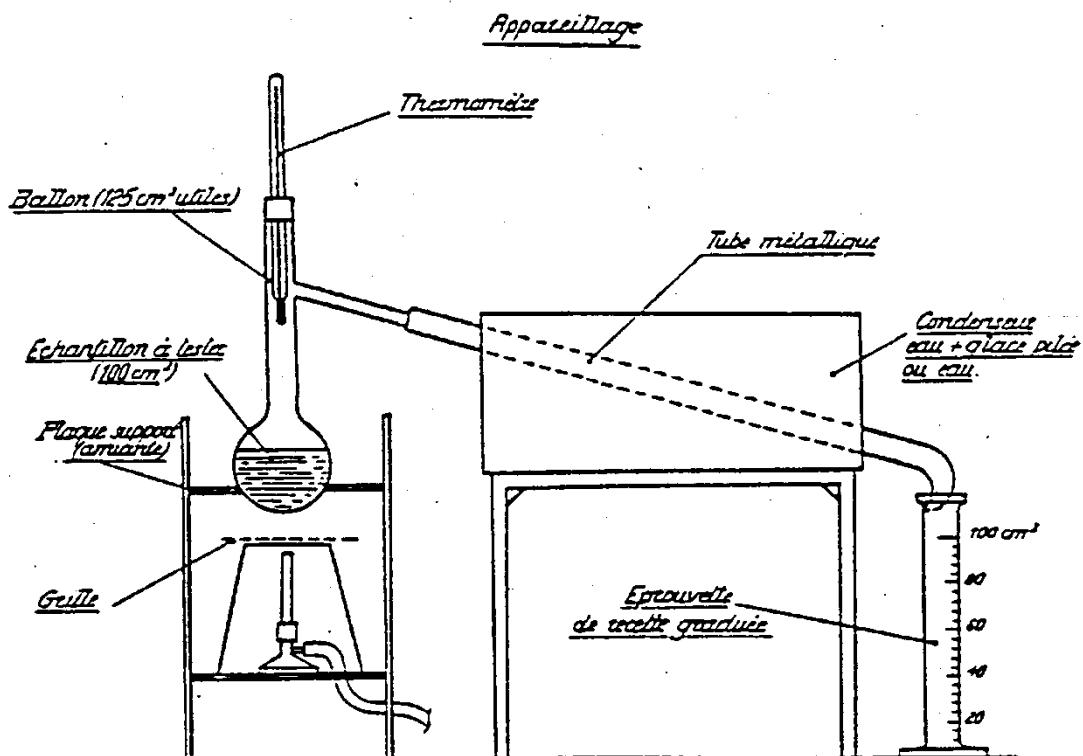
$$d_{15} = 0,730 + 0,0008 \times 20$$

$$d_{15} = 0,746$$

8. Distillation ASTM

1. Description de l'essai

L'appareillage est représenté sur le schéma ci-après. Il faut noter qu'aujourd'hui cet essai est généralement réalisé à l'aide d'appareils automatiques.



Principe du mode opératoire

Il peut varier légèrement en fonction de la nature du produit auquel on fait subir l'essai :

2. On mesure une prise d'essai de 100 ml dans une éprouvette graduée que l'on transvase dans le ballon de distillation.
3. On place ensuite le thermomètre monté sur un bouchon de liège qu'on enfonce dans le col de manière à obtenir une bonne étanchéité.
4. L'appareillage étant en place, et en particulier la température du bain du condenseur étant adaptée au produit (eau ou eau + glace) on peut commencer à chauffer.
5. Le temps entre le début du chauffage et l'apparition de la première goutte de liquide dans la recette doit être de 5 à 10 mm ou 5 à 15 mm selon le produit. On note à ce moment la température qui est dite Point Initial.
6. On règle ensuite le chauffage pour l'augmentation du volume de distillat soit en accord avec la norme. Parallèlement on note les températures correspondant aux volumes condensés suivant 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, et 95 ml.
7. Le chauffage continuant, la température s'élève puis décroît bien qu'il reste généralement un peu de produit dans le ballon.
8. La température maximale relevée au cours de l'essai est appelée Point Final.
9. Dans certains cas, on note le Point Sec qui est la température relevée au moment de la vaporisation de la dernière goutte de liquide au fond du ballon de distillation.
10. Dans le cas où l'on détermine un point final, et qu'il reste un résidu dans le ballon, on mesure en général ce Volume de Résidu à l'aide d'une petite éprouvette.

11. Généralement la somme des volumes de condensat et de résidu n'est pas égale aux 100 ml introduits au départ.

La différence fait apparaître une perte qui correspond aux fractions les plus légères du produit qui ne se sont pas condensées.

12. Résultats de l'essai

On s'intéresse généralement à des températures particulières dont les définitions sont rappelées ci-dessous :

13. **Température de point initial (PI)** qui correspond à l'apparition de la première goutte de liquide ;
14. **Température de point final (PF)** température maximale relevée au cours de l'essai.
15. **Température de la courbe de distillation ASTM**

On porte sur un graphique les températures notées en fonction des volumes distillés qui représentent la somme des volumes condensés et des pertes.

On parle alors de % en volume distillé, pertes comprises.

16. Signification des résultats

La distillation ASTM d'un produit pétrolier correspond à sa vaporisation sous la pression atmosphérique. Les températures obtenues dans l'essai sont donc en relation directe avec les températures d'ébullition normales des constituants du

produit. Celles-ci sont obtenues par une distillation plus sélective appelée distillation TBP.

Sur la figure ci-après sont représentées les courbes de distillation ASTM et TBP (Trus Boiling Point) d'une même essence lourde.

On constate ainsi que cette essence constituée de composés ayant des points d'ébullition compris entre 57°C et 180°C (intervalle TBP) possède :

17. Un point initial ASTM de 86°C
18. Un point final ASTM de 165°C

Il faut remarquer que le PI ASTM d'une coupe est toujours supérieur au PI TBP de même que le PF ASTM est toujours inférieur au PF TBP.

19. Distillation ASTM de la charge

20. Point initial ASTM

La transformation d'hydrocarbures à bas indice d'octane en composés à haut indice d'octane qui est recherchée dans l'unité n'est obtenue valablement qu'à partir d'hydrocarbures susceptibles de se transformer en aromatiques.

C'est pourquoi la charge ne doit pas contenir d'hydrocarbures en C5 qui ne peuvent s'aromatiser et dont l'isomérisation n'est pas notable dans les conditions du reformage.

Les paraffines en C6 sont aussi rarement utilisées car leur transformation en benzène est difficile (sauf dans les unités de reformage fonctionnant à basse pression).

Par contre les naphtènes en C6 (cyclohexane et méthyle cyclopentane) peuvent être recherchés afin d'accroître le potentiel d'aromatisation de la charge.

Ces différentes considérations apparaissent dans le schéma ci-après et font que la limite inférieure du point initial ASTM est située généralement vers 80°C.

21. La vitesse de cokage du catalyseur augmente très vite avec l'élévation du point final de la charge.

En effet, les hydrocarbures lourdes (polyaromatiques et polynaphténiques) sont promoteurs de réactions conduisant à la formation de coke.

Aux USA où la demande en essence est très élevée et où mes spécifications des carburants sont différentes des spécifications européennes, on utilise des charges dont les points finaux atteignent 190 voire même 210°C.

22. Composition chimique

23. Exceptionnellement, la composition chimique d'une charge peut être obtenue de façon détaillée par une analyse chromatographique particulière permettant d'accéder à la répartition entre les grandes familles d'hydrocarbures d'une part et au nombre d'atomes de carbone de

molécules d'autre part. le tableau ci-dessous présente l'analyse obtenue à partir d'une essence lourde de brut Arabe léger.

$$d_{15} = 0,737$$

% poids	ASTM P	PI = 92°C PF = 115°C			A	TOTAL
		Paraffines	Naphtènes	Aromatiques		
C_5		-	-	-	-	-
C_6		5,49	2,30	0,41	8,20	
C_7		16,83	5,20	3,18	25,81	
C_8		21,38	8,27	6,80	36,45	
C_9		17,26	5,95	3,08	26,29	
C_{10+}		2,59	0,63	-	3,22	
TOTAL		63,55	22,95	13,47	99,97	

Analyse obtenue par chromatographie PACKARD-BECKER 411

24. Indice d'octane de la charge

L'indice d'octane est une moyenne directement liée à la composition chimique. Compte tenu de leur faible teneur en aromatique, les essences lourdes de distillation possèdent de très faibles indices d'octane généralement compris entre 30 et 50.

25. Teneur en impuretés de la charge

Les essences lourdes contiennent des composés susceptibles d'empoisonner le catalyseur de reformage. Il s'agit :

26. Des composés soufrés
27. Des composés azotés
28. Des composés oxygénés dont l'eau

29. Des composés chlorés
30. Des métaux (plomb, cuivre, ...)
31. Des métalloïdes (arsenic, ...)

L'hydrotraitemet préalable a pour rôle de ramener les teneurs en impuretés diverses à des valeurs compatibles avec exigences du catalyseur de reformage. Celles-ci sont relativement sévères de l'ordre du ppm masse pour le soufre et l'azote et du ppb masse pour les métaux.

Par ailleurs, les hydrocarbures insaturés, oléfines ou dioléfines, provenant d'essence de craquage thermique doivent être éliminés par hydrogénéation sous peine de provoquer un cokage extrêmement rapide du catalyseur de reformage.

32. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE QUELQUES HYDROCARBURES COMPOSANT LES ESSENCES

(Voir planche)

33. LE REFORMAT

1. Généralités

C'est la production essentielle de l'unité de reformage catalytique.

Le rendement en reformat est généralement compris entre 65 et 85% poids par rapport à la charge. Il dépend :

2. De l'origine de la charge
3. De la nature et de l'état du catalyseur
4. Des conditions opératoires qui fixent la sévérité de traitement pour obtenir la caractéristique essentielle du reformat, c'est-à-dire son indice d'octane.

En effet, en faisant varier la sévérité du reformage catalytique il sera possible d'ajuster les indices d'octane du supercarburant et de l'essence auto-fabriqué par la raffinerie par mélange des différentes bases pour carburant qui peuvent être selon les cas :

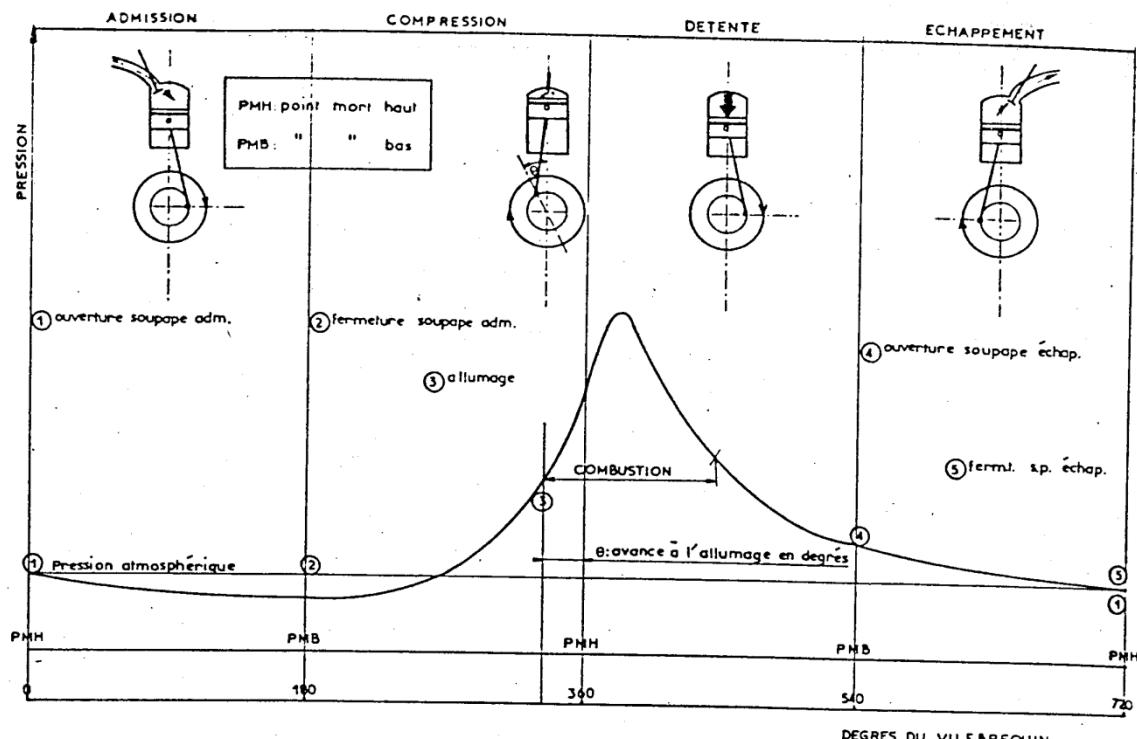
5. Les essences légères de distillation,
6. La coupe isopentane
7. Les essences légères et lourdes de craquage catalytique,
8. Les alkylats,
9. Les essences produites par un craquage à la vapeur,
10. Les essences d'isomérisation, ...
11. Les essences lourdes ...

12. L'indice d'octane

L'indice d'octane est une propriété essentielle des carburants auto. Elle caractérise l'aptitude de carburant à brûler correctement dans un moteur à allumage commandé. (Le problème ne se pose pas pour les moteurs diesel où il y a auto inflammation). Pour un moteur donné, l'apparition d'un fonctionnement anormal lié au carburant se traduit par un bruit métallique appelé cliquetis et par un échauffement du moteur.

1. Le cliquetis et ses conséquences

Le principe du cycle d'un moteur à quatre temps et l'évolution de pression dans la chambre sont rappelés sur le schéma ci-après.



2. Le reformage, source d'aromatiques dans la pétrochimie

Les reformats constituent, avec les essences de craquage à la vapeur, les principales sources de production d'hydrocarbures aromatiques.

Le tableau ci-dessous donne les rendements d'une unité de reformage fonctionnant à haute sévérité en vue de produire des aromatiques.

Charge : essence lourde

84 – 165°C (PI-PF ASTM)

$d_4^{15} = 0,732$

PNA % volume : 62/30/B

Reformat : rendement 80,7 % poids

I.O. clair : 98

Rendement % poids sur charge

Benzène	8,4
Toluène	21,4
C₈ aromatiques	23,4
C₉⁺ aromatiques	11,9
Total aromatiques	65,1

Note : voir les spécifications jointes :

3. Supercarburant
4. Essence auto
5. Gaz de pétrole liquéfié

6. PROCEDES INDUSTRIELS

1. Schéma de l'installation

2. Procédés

L'unité de reformage catalytique présentée ici est une installation classique semi-régénérative. Les schémas de l'unité figurent en annexe : la planche n°1 fournit les conditions de fonctionnement et la planche n°2 les principales régulations.

La charge essence lourde provient directement du fond de stripeur du prétraitement. Mise en pression par la pompe de charge P101, elle est mélangée au gaz riche en hydrogène recyclé par le compresseur centrifuge K101 puis préchauffée dans les échangeurs E101 par les effluents de la section réactionnelle. Celle-ci comporte 3 réacteurs en série R101, R102, R103 précédés chacun d'un four F101, F102, F103, qui permettent d'atteindre les températures d'entrée réacteur souhaitées.

Après refroidissement dans les E101 et dans l'aérocondenseur EA101, les effluents de la section réactionnelle sont séparés d'abord par flash dans le ballon B101 puis par distillation dans la colonne de stabilisation C101.

La phase vapeur du ballon B101 est un gaz riche en hydrogène dont une partie est recyclée avec la charge par l'intermédiaire de compresseur de recyclage K101, l'excédent est une production nette de l'unité qui alimente les unités consommatrices d'hydrogène.

La colonne C101 fournit :

3. En tête, un produit gazeux et un produit liquide distillé en aval dans des colonnes de séparation de gaz,
4. En fond, l'essence à haut indice d'octane ou reformat.

5. Produit - Bilan matière

Caractéristiques de la charge

6. Brut d'origine Kirkuk
7. Densité à 15°C = 0,743

8. Distillation ASTM

% vol distillé	PI	10	30	50	70	90	PF
Température °C		80	106	120	127	134	148

9. Composition chimique

	% volume
P	61,1
N	29,3
A	9,6

$$N + 2 A = \dots$$

$$K_{UOP} = \dots$$

10. Teneur en impuretés :

1. Soufre <1 ppm masse
2. Azote <1 ppm masse
3. Eau # 4 ppm masse
4. Métaux : traces non dosables

11. Détermination de la masse molaire de la charge :

1. Calcul de la t_{mav}
 2. Pente S (en °C%) =
 3. T_v (en 0C) =
 4. Correction (en °C) =
 5. t_{mav} (en °C) =
- d'où masse molaire = Kg/Kmole
- K_{UOP} =

12. Analyse des conditions de fonctionnement de l'unité

1. Température de la section réactionnelle

Les températures entrée réacteur sont les variables de l'opération de reformage. Compte tenu des variations de température dans les réacteurs, il est nécessaire de définir une température moyenne de réaction afin de mieux caractériser les conditions du reformage. Il existe plusieurs définitions possibles de cette température moyenne souvent appelée **température moyenne pondérée** (TMP) qui prend en compte :

2. Les températures entrée-sortie de chaque réaction,
3. La répartition du catalyseur dans les réacteurs.

Calcul de la TMP dans le cas de l'unité type

	R101	R102	R103	TOTAL
Masse de catalyseur en tonne	3	7,5	19,5	30
%masse de catalyseur	10	25	65	100
t entrée réacteur °C	501	501	501	
t sortie réacteur °C	449	482	492	
Δt Entrée-sortie

On peut définir la TMP de la façon suivante :

$$\begin{aligned} TMP = & \left(\frac{\% \text{ massedecata}}{100} \times \frac{t_{\text{entrée}} + t_{\text{sortie}}}{2} \right)_{1\text{er réacteur}} \\ & + \left(\frac{\% \text{ massedecata}}{100} \times \frac{t_{\text{entrée}} + t_{\text{sortie}}}{2} \right)_{2\text{er réacteur}} \\ & + \left(\frac{\% \text{ massedecata}}{100} \times \frac{t_{\text{entrée}} + t_{\text{sortie}}}{2} \right)_{3\text{er réacteur}} \end{aligned}$$

$$TMP = \left(\frac{\dots}{100} \times \frac{\dots}{2} \right) + \left(\frac{\dots}{100} \times \frac{\dots}{2} \right) + \left(\frac{\dots}{100} \times \frac{\dots}{2} \right)$$

$$TMP = \dots + \dots + \dots$$

$$TMP = \dots \text{ } ^\circ\text{C}$$

4. Taux de recyclage

5. Définition

$$\text{taux de recyclage} = \frac{\text{débit d'hydrogène pur recyclé en Kmoles/h}}{\text{débit de charge en Kmoles/h}} = \frac{H_2}{HC}$$

6. Signification :

Il s'agit d'un rapport molaire qui exprime le nombre de molécules d'hydrogène pur qui accompagne chaque molécule d'hydrocarbure de la charge à l'entrée de la section réactionnelle. Sa valeur est généralement comprise entre 4 et 8. Elle correspond à une protection du catalyseur contre les réactions chimiques conduisant à la formation de coke et dont le développement est ralenti par la présence d'hydrogène.

La valeur de $\frac{H_2}{HC}$ doit être maintenue à la valeur donnée pour assurer une durée de cycle correcte et s'ajuste au moyen du débit de recyclage de gaz riche en hydrogène.

7. Calcul du $\frac{H_2}{HC}$

Débit molaire d'hydrogène	Débit de gaz recyclé en Kg/h	= Kg/h
	Poids en H2 du gaz recyclé	= %
	Débit d'hydrogène recyclé en Kg/h	= Kg/h
	Débit d'hydrogène en Kmoles/h	= Kmoles/h
Débit molaire de charge	Débit de charge en Kg/h	= Kg/h
	Masse molaire moyenne de la charge	=
	Débit de charge en Kmoles/h	= Kmoles/h

$$\frac{H_2}{HC} = \frac{\dots \dots \dots \dots \dots}{\dots \dots \dots \dots \dots} = \dots \dots \dots \dots \dots$$

8. Etablissement d'une formule pratique

Le rapport $\frac{H_2}{HC}$ peut être obtenu directement à partir de la formule pratique donnée ci-dessous :

$$\frac{H_2}{HC} = \frac{\text{débitgazrecyclé (Kg/h)}}{100 \times 29} \times \frac{\%H_2\text{molaire}}{dschilling} \times \frac{PHcharge}{\text{débitcharge (Kg/h)}}$$

$$\text{Soit } \frac{H_2}{HC} = \frac{\dots \dots \dots}{100 \times 29} \times \frac{\dots \dots \dots}{\dots \dots \dots} \times \frac{\dots \dots \dots}{\dots \dots \dots} = \dots \dots \dots \dots \dots$$

9. En pratique, pour maintenir la valeur de $\frac{H_2}{HC}$ en fonction des caractéristiques du gaz et de la charge, il faut établir un débit de gaz de recyclage déterminé à l'aide de la formule ci-dessous :

$$\text{débitdegazrecyclé} \frac{Kg}{h} = 2900 \times \frac{H_2}{HC} \times \frac{dschilling}{\%H_2\text{molaire}} \times \frac{\text{débitdecharge} kg/h}{PHcharge}$$

10. LES REACTIONS CHIMIQUE DU REFORMAGE

1. Introduction

Une réaction chimique ne peut se faire que si les conditions opératoires : température, pression, condensation des produits, y sont propices. Pour des conditions opératoires appropriées, la réaction ne se fera pas obligatoirement totalement même si l'on n'fixe pas de limite de temps. Dans ce cas, on atteint un état d'équilibre correspondant à la transformation d'une partie du produit de départ. On peut d'ailleurs modifier ce taux de transformation par le jeu des conditions opératoires.

Dans le cas du reformage catalytique, la plupart des réactions sont limitées par un état d'équilibre. Les taux de transformation observés sont quelquefois différents des taux de conversion à l'équilibre, ce qui montre que les réactions n'ont pas le

temps d'atteindre leur équilibre : un nouveau facteur est alors à prendre en compte, il s'agit de la vitesse des transformations.

Dans ce qui suit, on s'intéresse aux caractéristiques des réactions tant en ce qui concerne l'état d'équilibre que l'aspect vitesse des transformations.

2. Les principales réactions chimiques de transformation des hydrocarbures dans le reformage catalytique

1. Généralités

Les transformations chimiques qui se déroulent dans les réacteurs du reformage catalytique sont très nombreuses et complexes. On peut toutefois faire ressortir les réactions prépondérantes dans le procédé qui sont les suivantes :

2. Formation d'aromatiques à partir de naphtènes : déshydrogénération
3. Formation d'aromatiques à partir des paraffines : déshydrocyclisation
4. Isomérisation des paraffines et des naphtènes cyclopentaniques
5. Hydrocraquage des paraffines et des naphtènes
6. Formation de coke

L'étude qui suit a pour but d'analyser, dans un premier temps, chacune des réactions en mettant en évidence ses principales caractéristiques afin, dans un deuxième temps, d'analyser globalement l'effet des variables de fonctionnement de l'unité sur les transformations.

7. Formation d'aromatiques à partir de naphtènes : déshydrogénération

Exemple :

8. Réaction très endothermique :

9. Taux de transformation à l'équilibre : (figure 1)

480°C	35 bars	480°C	18 bars	500 °C	35 bars

10. Formation d'aromatiques à partir de paraffines : déshydrocyclisation

11. Réaction très endothermique :

12. Taux de transformation à l'équilibre (figure 2 et 3)

480°C	35 bars H ₂ /HC = 4	480°C	35 bars H ₂ /HC = 10	480°C	18 bars H ₂ /HC = 10	500 °C	18 bars H ₂ /HC = 10

13. Isomérisation des paraffines et des naphtènes cyclopentaniques

Exemple :

14. Réactions légèrement exothermiques :

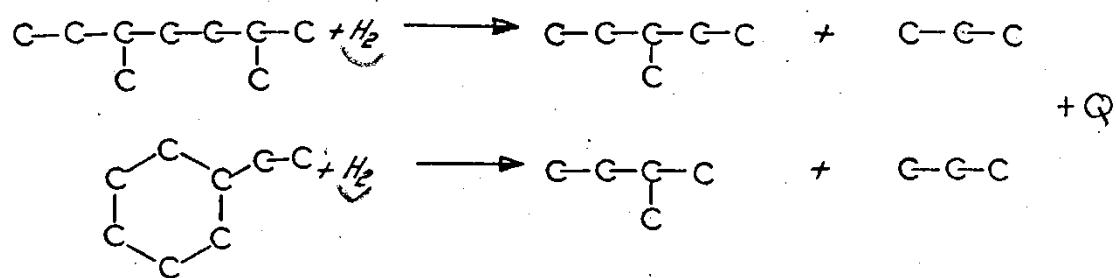
Q1 =

Q2 =

15. Taux de transformation à l'équilibre : (figure 4)

16. Hydrocraquage des paraffines et des naphtènes

Exemple :



17. Réactions exothermiques :

18. Taux de transformation :

CHAPITRE IV : HYDRODESULFURATION

1. GENERALITES

Le procédé d'hydrodésulfuration a pour but d'abaisser la teneur en soufre, azote, métaux avant traitement dans une installation de conversion. En outre, ce procédé est généralement lié à la nature du brut à savoir : MTS (Moyenne Teneur en Soufre), THTS (Très Haute Teneur en Soufre) dont la teneur en soufre dépasse la spécification, c'est-à-dire supérieure à 0,5% poids.

Ce procédé, dans le cas d'espèce, aura pour rôle d'abaisser la teneur en soufre du « pool », fuel, gasoil et kérósène.

2. LE PROBLEME DU SOUFFRE DANS LES GAZOLES

Gazole moteur et fuel domestique qui sont les principaux produits su marché pétrolier français, sont constitués en majeure parties à partir des coupes gazoles et kérósènes obtenues dans la distillation initiale du pétrole brut. Quand elles sont issues de bruts MTS ou HTS ces coupes ont des teneurs en soufre incompatibles avec la spécification qui est passée en avril 1980 de 0,5% à 0,3% masse de soufre au maximum.

Le tableau ci-dessous montre la relation entre la teneur du brut et celle de la coupe gazole.

	Origine	Brut		Coupe gazole	
		d_4^{15}	%S	d_4^{15}	%S
BTS	HASSI MESSAOUD	0,802	0,14	0,845	0,14
	NIGERIAN MEDIUM	0,897	0,28	0,885	0,2
MTS	ARABIAN LIGHT	0,854	1,75	0,860	1,3
	KUWAIT	0,870	2,5	0,857	1,7
HTS	KIRKUK	0,845	1,95	0,840	1,2

Comme l'approvisionnement français est constitué pour les 4/5 environ de bruts MTS et HTS, on conçoit que la désulfuration des coupes gazoles est une opération essentielle du raffinage.

Par ailleurs, certaines unités de conversion fournissent des coupes gazoles d'assez mauvaise qualité que l'on utilise prioritairement comme diluant des fiouls lourds mais que l'on peut aussi être amenés à incorporer au « pool » gazole. On donne ci-dessous les caractéristiques d'un gazole provenant du craquage catalytique et plus connu sous l'appellation L.C.O (Light Cycle Oil).

Gazole de craquage	$d_4^{15} = 0,920$
	ASTM : 164 – 361°C
	%S 2,8

A la teneur en soufre qui est généralement très élevée pour ces produits, il faut ajouter la présence en quantité notable d'oléfines, défavorables à l'indice de cétane, que l'on peut hydrogénérer en paraffines dans l'unité. Cette opération supplémentaire amène beaucoup plus d'exothermicité dans les réactions chimiques, ce qui conduit en général à traiter ces gazoles de craquage en mélange avec les gazoles de distillation.

Pour obtenir un « pool » gazole possédant une teneur en soufre moyenne inférieure à 0,3%, on procède à la désulfuration poussée d'une fraction seulement des coupes gazoles. On traite alors préférentiellement les coupes à forte teneur en soufre sur lesquelles on pratique des taux de désulfuration relativement élevés. Le taux de désulfuration est défini comme le rapport du débit de soufre éliminé au débit de soufre initial et il est sensiblement égal à la variation du % soufre ($\Delta\%S$) rapportée au % soufre initial.

$$\text{Taux de désulfuration} \simeq \frac{\Delta\%S}{\%S_{initial}}$$

En hydrodésulfuration de gazole on vise en général des taux de désulfuration compris entre 75 et 90%. Une valeur de 75% correspond par exemple à un abaissement de la teneur en soufre de 1,2% à 0,3%.

Compte tenu de cette politique il est nécessaire de passer environ 75% des coupes gazoles en charge de l'unité d'hydrosulfuration. Cela représente donc des capacités de traitement importantes qui classent des unités en deuxième position sur le plan capacité après celles de distillation du brut.

SOUFRE

Pollution atmosphérique après combustion dégageant :

SO_2 : toxine pour les végétaux et les animaux, max admissible 5ppm en volume dans l'air

SO_3 : pluies acides par formation d'acide sulfurique au contact de l'humidité de l'air.

Corrosion : par les acides de condensation des fumées. Corrosion du matériel, impossibilité de récupérer l'énergie.

Odeur désagréable des mercaptans.

Poison des catalyseurs

Voir planche N°4 dans « les principaux constituants des produits pétroliers

Différents composés sulfurés.

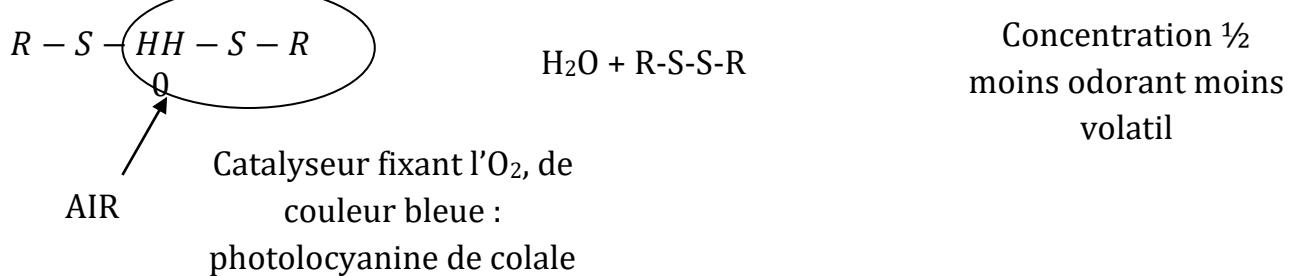
H_2S pour l'éliminer si on en produit de grandes quantités, le transformer en soufre élémentaire par des procédés Klau.

Quota journalier RN : 50 t/j sous forme de SO_2

Mercaptans : on veut un « Doctor test » négatif. Test au plombite de sodium $\text{N}_2\text{O}_2\text{PbO}_2$. Par exemple pour contrôler la bonne marche d'un stripeur. Détecte $\text{RSH} > 4\text{ppm}$.

NB : En cas de Doctor test positif, vérifier qu'il n'y a pas d'humidité chargée en mercaptans dans le produit.

Procédé MEROX Oxydation des mercaptans dans le produit pétrolier



C'est un procédé de "Sweetening" mais pas de désulfuration.

CHAPITRE V : LA DISTILLATION SOUS-VIDE HYDROCRAQUAGE

1. LE PROCEDE D'HYDROCRAQUAGE DES DISTILLATS

2. Principe

Le but du complexe d'hydrocraquage est de prélever une partie des hydrocarbures qui, normalement iraient au pool fuel, pour les transformer en produits blancs (essence, kérósène, gasoil). Cette transformation se fait par craquage de molécules lourdes pour donner des hydrocarbures légers et consomme de l'hydrogène.

Ce principe explique l'architecture du complexe :

3. Prélèvement de la charge à craquer : distillation sous vide (U 85) ;
4. Craquage catalytique (U 87)
5. Fabrication d'hydrogène (U 86)

1. Les réactions mises en jeu

1. l'hydrocraquing consiste à mettre en contact à pression et température contrôlées, des hydrocarbures lourds (gasoil sous vide) et un gaz riche en hydrogène (gaz de recycle). Le catalyseur a pour but de promouvoir sélectivement les réactions intéressantes telles que :
2. Craquage et isomérisation des paraffines lourdes.

Exemple : $n - C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow n - C_5H_{12} + H_2 + i - C_5H_{12} + H_2$

3. dealkylation des naphtènes et des aromatiques, puis isomérisation des chaînes alkylées.

Exemple : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + H_2 \rightarrow H_2 + i - C_4H_{10}$

4. hydrodecyclisation des naphtènes

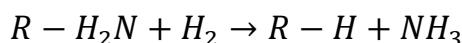
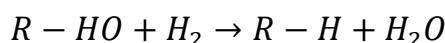
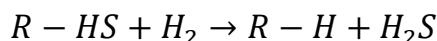
Exemple : $\dots \dots \dots \dots \dots + H_2 \rightarrow C_6H_{14}$

5. Hydrogénéation des oléfines et des aromatiques

Exemple : $C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n} + 2$

Toutes ces réactions sont exothermiques.

6. Parallèlement, les molécules sulfurées, azotées et oxygénées sont hydrogénées.



7. On voit que les réactions principales doivent être contrôlées pour :

8. Limiter le craquage et éviter d'aller jusqu'à la formation de carbone ;

9. Limiter l'hydrogénéation qui conduit à des paraffines saturées n'ayant plus de bonnes propriétés commerciales (ex : indice d'octane des essences, teneur en aromatique des kérosènes) ;

Le rôle du bailleur de Licence est de choisir un système catalytique et des conditions opératoires qui permettent de remplir ces objectifs.

10. La formation de carbone résulte de la composition par cracking de molécules lourdes. Plus la molécule est déficiente en H_2 (c'est à dire plus elle est aromatique) plus elle aura tendance à coker. Plus la température est élevée, plus les réactions de cokage sont favorisées. Pour limiter le

cokage il faut donc maintenir une pression d'hydrogène élevée et opérer à la température minimale compatible avec le procédé.

1. Le catalyseur de cracking

1. Il s'agit d'un catalyseur bifonctionnel (hydrogénant et craquant). – Le caractère hydrogénant est apporté par des métaux (NiMo) actifs sous forme sulfurée – La fonction craquante vient du rapport (zéolithe). L'art du fabricant de catalyseur consiste à équilibrer ces deux fonctions pour donner au catalyseur la sélectivité recherchée.
2. Les réactions parasites de cokage limitent la teneur maximale admissible en précurseurs de coke dans la charge que l'on essaie de caractériser par le Carbone Conradson.
3. Le catalyseur est très sensible à l'azote organique et la charge doit donc être traitée avant de rentrer dans le réacteur de cracking. C'est l'objet du prétraitement. On appelle azote organique l'azote associé à des molécules d'hydrocarbure constitutives de la charge (ex : pyridine) par différence avec l'azote entrant dans la composition de l'ammoniac.

1. Le catalyseur de prétraitement

1. Sa fonction première est de convertir les atomes d'azote organique contenue dans le gasoil de charge en ammoniaque. Le catalyseur est à base de Nickel Molybdène sur un support alumine.
2. Parallèlement, les conditions opératoires et le catalyseur favorisent l'hydrogénéation du soufre et de l'oxygène contenu dans la charge (convertis en H_2S et H_2O). Ces réactions sont totales.
3. Le catalyseur de prétraitement est sensible au CO qui doit donc être éliminé du gaz d'appoint. Les métaux présents dans le gasoil de charge sont un poison du catalyseur et leur concentration doit être limitée à 3 ppm maxi. En outre, le catalyseur joue un rôle de filtre et le premier lit recueille toutes les particules solides amenées par la charge qui s'y accumulent et entraînent une augmentation progressive de la perte de charge. Pour réduire cet encrassement, on filtre la charge venant du stockage.

1. Vieillissement des catalyseurs

Les polluants contenus dans la charge ont pour effet de déactiver progressivement les catalyseurs soit par action directe (blocage de sites actifs) soit par l'action du coke dont ils favorisent la formation et qui vient obturer les pores du catalyseur et en diminuer les températures de réaction.

Deux butées à ces augmentations progressives :

4. les limites métallurgiques
5. la sécurité de l'installation (risque d'emballement de température)

Le vieillissement des catalyseurs par déactivation détermine en général la durée du cycle. Un catalyseur déactivé peut être régénéré pour retrouver au moins partiellement son activité initiale.

1. MISE EN ŒUVRE DU PROCEDE

1. Introduction

Le procédé va consister à mettre en contact la charge de gasoil sous vide avec un gaz riche en hydrogène sur les catalyseurs de prétraitement puis de cracking dans les conditions de température et de pression requises par le bailleur de licence (Union Oil). La partie de l'unité où se déroule le cracking proprement dit s'appelle la boucle réactionnelle. Il faut ensuite séparer par distillation les différents hydrocarbures issus du cracking pour constituer les bases des produits commerciaux. Ceci se fait dans la section fractionnement.

2. Notion de recyclage liquide

La sévérité de l'hydrocracking est caractérisée par le point final du produit le plus lourd exporté de l'unité. Plus le point final est bas, plus les opérations sont sévères et plus les catalyseurs vont vieillir vite.

On a vu que le but de l'hydrocraqueur était de détruire du fuel pour en faire des produits blancs (gasoil, kérosène, essence).

Pour craquer « directement » le gasoil sous vide en produits dont le plus lourd serait un gasoil commercial, il faudrait mettre en jeu des pressions trop élevées pour être industriellement mises en œuvre de façon à maintenir une durée de vie acceptable pour le catalyseur.

On a donc deux solutions :

3. Produire au fractionnement une huile lourde non convertie que l'on renvoie au pool fuel oil- c'est ce qu'on appelle une marche once-through. Il n'y a alors que conversion partielle de la charge en produit blanc.
4. Recycler cette huile non convertie vers la section réactionnelle jusqu'à extinction. On obtient alors la conversion totale. Cette solution exige un catalyseur plus robuste que les opérations once-trough. La proportion d'huile non convertie renvoyée vers la section réactionnelle fixe ce qu'on appelle le taux de conversion par passe. Plus le débit recyclé est faible, plus la conversion par passe est élevée, plus la sévérité du cracking sera élevée. Le recycle étant libre de composés azotés peut être réinjecté directement dans le réacteur de cracking.

5. Utilité du gaz de recycle

On a vu que les réactions d'hydrocracking consommaient de l'hydrogène et dégageaient de la chaleur.

6. De façon à maintenir la pression dans l'unité, il faut donc faire un appoint continu d'hydrogène dans la boucle réactionnelle. Pour minimiser cet appoint en réduisant les pertes d'hydrogène au niveau du fractionnement, ont refroidi dans un ballon (87B02) dont on contrôle la pression (et par là, celle de l'unité entière) en agissant sur le débit d'injection d'hydrogène.
7. Les réactions étant exothermiques, la température des produits augmente de plus en plus rapidement pendant que le système réagit. Cette augmentation de température doit être soigneusement contrôlée pour :
 1. Éviter de dépasser les limites métallurgiques des réacteurs ;
 2. Maintenir un taux d'accroissement des températures au cours du temps convenable.

C'est là la deuxième fonction du gaz de recycle : il élimine la chaleur produite dans les réacteurs de prétraitement et de cracking pour permettre d'en contrôler les températures.

8. Boucle réactionnelle

1. Description

Si la pression partielle d'hydrogène dans les réacteurs est trop faible, on risque de coquer le catalyseur. Le minimum fixé par union oil est de 140 bars environ ce qui correspond à une pression totale de l'ordre de 160 bars au ballon séparateur neuf.

La température nécessaire pour obtenir une conversion totale vers le gasoil dépend surtout de l'âge du catalyseur (à point final du gasoil constant). En début de cycle, elle est de l'ordre de 375°C.

La charge (gasoil sous-vide) et l'hydrogène vont donc devoir être portés à ces conditions de température et de pression avant d'entrer dans les réacteurs.

Dès lors les différents équipements qui constituent la boucle réactionnelle s'emboitent logiquement de la façon suivante :

2. Pompe de charge pour amener le gasoil à la pression désirée sous contrôle de débit ;
3. Compresseur d'appoint pour l'hydrogène du PSA ;
4. Échangeurs de récupération de chaleur à la sortie du réacteur de cracking pour préchauffer charge et hydrogène ;
5. Fours permettant de contrôler l'appoint d'énergie nécessaire pour arriver aux températures désirées sur R01 et R02 ;
6. Ballon séparateur HP pour permettre de minimiser l'appoint d'hydrogène ;
7. aérorefrigérant final sur l'effluent pour augmenter la pureté du gaz de recycle ;
8. Pompes de recycle pour reprendre les hydrocarbures non convertis au fractionnement et les amener à la pression d'injection à l'entrée de R02 sous contrôle de débit.

9. Remarques

10. Les fours 87 FO1 et FO2 n'apportent qu'une partie très faible des calories nécessaires pour amener les charges aux conditions de réaction. L'essentiel est récupéré sur le train d'échange.

Exemple : cas de design. Nigéria : chaleur à fournir à l'hydrogène et au gasoil pour arriver aux conditions de début de cycle 23 millions Kcal/h. récupération sur échangeurs : 22,4 millions Kcal/h. apporté par 87 FO1 et FO2 : 0,6 millions Kcal/h.

En revanche, toute modification dans les conditions d'exploitation de l'unité (température aux réacteurs, encrassement des échangeurs, température de l'huile recyclé, débitrépercute sur ces fours. C'est pourquoi on les surdimensionne largement.

11. De façon à améliorer la fiabilité de l'unité on a doublé les pompes de charge et de recycle et même triplé les compresseurs d'appoint. En revanche, le compresseur de recycle est seul (machine fiable à investissement lourd et mise en service d'un secours éventuel très délicate).
12. A température ambiante, H₂S et NH₃ contenus dans l'effluent du réacteur de cracking se combinent pour former un sel (NH₄HS). Les conditions requises sont remplies dans l'aérorefrigérant final 87 EA01 qui doit donc être protégé pour éviter que des dépôts de sels ne viennent en boucher les tubes. C'est la fonction de l'eau de rinçage injectée par les pompes 87 PO2 A et B.

13. Section fractionnement

1. Description

L'effluent du réacteur de cracking est flashé dans le ballon séparateur BP puis préchauffé sur le terrain d'échange HP avant d'être envoyé au débutaniseur 87 CO1.

Le rôle de débutaniseur est d'éliminer les gaz non flashés au séparateur BP et en particulier de stripier tout l'H₂S du fond de colonne.

Les gaz produits en tête sont traités dans le dépropaniseur 87 CO2 pour être séparés en fuel gaz acide (vers U88) et en butane vers le stockage.

Le fond 87 CO1 est envoyé vers la tour de fractionnement principale 87 CO3 où l'on produit, à pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, naphta et kérósène qui sont stripés dans 87 CO4 et CO5 avant d'être envoyés au stockage.

Le fond CO6 constitue la partie non convertie de la charge et est recyclé vers 87 RO2 via 87 B15 (ballon de recycle).

2. Remarques

3. Les gaz acides produits au ballon séparateur BP (87 BO3) en tête CO1 et CO2, sont envoyés vers l'unité d'amine où ils sont traités pour en retirer l'H₂S. les gaz lavés constituent l'essentiel de la charge A de l'unité 86. Leur teneur en H₂S très élevée (de 10 à 30% selon les charges) rendent très dangereuses les manipulations exceptionnelles ou de routine telles que purges, prises d'échantillon, interventions d'entretien, etc...
4. La surveillance du niveau dans le ballon de recycle 87 B15 permet de contrôler que la température au réacteur de cracking conduit à une conversion compatible avec les débits de soutirages recherchés. Si le niveau du 87 B15 monte, c'est que la conversion est trop faible. On peut alors pousser les températures au RO2 pour augmenter la conversion et stabiliser le niveau du B15. Toute modification de la conversion se répercute finalement sur le B15 mais après que tout le fractionnement aura réagi. Ceci entraîne un temps de réponse assez long. C'est pourquoi on utilise aussi la densité du fond de 87 CO1 comme indicateur rapide de l'évolution de la conversion.
5. Lorsque le débutaniseur 87 CO1 fonctionne bien, la charge de 87 CO3 est débarrassée de tout H₂S et les produits soutirés sont désulfurés. En conséquence, le naphta peut être envoyé directement en charge du reforming catalytique (teneur maximale en soufre : 1 ppm). De même le kérósène est directement aux spécifications commerciales.

Il faut noter que pour limiter la formation de mercaptans qui risqueraient de poser des problèmes de qualité de RO2, un lit de catalyseur les transforme en H₂S.

1. BASES DE DESIGN

1. Qualité de la charge

La protection des catalyseurs et l'obtention des performances désirées (rendement et qualité des produits) nécessitent que la charge de l'unité respecte certaines spécifications qui sont listées ci-dessous :

2. Densité : 0,92 min

0,93 max

3. ASTM 10% : 391°C min

404°C max

50% : 445°C min

478°C max

90% : 507°C min

551°C max

FF : 578°C max

4. Souffre : 0,25% min

2,85% max

5. Azote : 1700 ppm ma

6. Carbone Conradson : 0,3% max

7. Métaux (Cu + Ni + V) 3 ppm max

Le but de ces limites est surtout de prévenir un cokage excessif des catalyseurs et donc une dégradation accélérée des performances.

La charge pourra venir soit du stockage, soit de l'unité 85. Si elle vient uniquement du stockage la capacité nominale de l'unité ne pourra être atteinte en raison de problèmes de préchauffage de la charge.

8. Hydrogène d'appoint

Le cas normal de fonctionnement prévoit un appoint d'hydrogène depuis le PSA. Cet hydrogène est à 99,9% de pureté.

Un cas a été étudié en alternative pour permettre à l'unité de fonctionner dans l'ensemble U86-U90. On est alors alimenté en gaz de platforming à 80% de pureté.

9. Cas d'étude et objectifs de production

L'unité a été conçue pour maximiser la production de kérósène et de gasoil. Cet objectif a fixé le schéma de procédé et le type des catalyseurs.

Les équipements (échangeurs, fours, pompes, réacteurs, instruments ...) ont ensuite été dimensionnés en fonction des simulations qui ont été faites sur trois charges d'étude (gasoil sous vide d'origine Basra, Nigéria et Iran léger). Dans chacun de ces cas, on a envisagé les conditions de début et de fin de cycle.

Le cas annexe du fonctionnement d'hydrogène de reforming a été simulé.

10. Rendements

A titre indicatif, les rendements théoriques suivants ont été obtenus dans le cas d'un gasoil sous vide.

Exemple : Nigéria

Charge (%pds)	Début de cycle	Fin de cycle
Gasoil sous vide	100,00	100,00
Appoint H ₂	3,2	3,3
Total	103,2	103,3

Produits (% pds)

Gaz acide	3,5	4,7
Butane	4,9	6,9
Essence légère	12,7	15,1
Naphta	22,1	23,6
Kéro	31,4	29,4
Gasoil	27,7	22,7

Les produits obtenus sont définis comme suit :

11. Butane : selon spécif. Commerciale
12. Essence légère/naphta : Pt de coupe =82°C
13. Naphta/kérosène : point de coupe environ 135°C
Compatible avec un PT de flash du
kéro de 41°C
14. Kérosène/gasoil : point de coupe 221°C compatible
avec un rendement maxi en gasoil
15. Point final du gasoil : ajusté pour respecter un point de
trouble de -1°C

Remarque : La souplesse de fractionnement permet, dans une certaine mesure, de modifier ces rendements en agissant sur les points de coupe pour s'adapter aux demandes particulières du BdF.

16. Conditions opératoires

1. Section réactionnelle

2. Débit de charge : 86,2 m³/h
3. Débit recycle : 46,7 m³/h
4. H₂/HC entrée R01 : 758 Nm³/h
5. H₂/HC entrée R02 : 1178 Nm³/h

6. Pression au séparateur HP : 160 bars

ΔP (bars)	Début de cycle	Fin de cycle
RO1	3,1	5,2
Dont 1 ^{er} lit	1	2,8
RO2	2,1	3,9
Dont 1 ^{er} lit	0,6	1,7

7. Températures

Dans le cas Nigéria :

T (°C)	Début de cycle	Fin de cycle
RO1 entrée lit 1	362	387
Sortie lit 1	389	414
Entrée lit 2	366	391
Sortie lit 2	389	414
RO2 entrée lit 1	377	397
Sortie lit 1	393	412
Entrée lit 2	377	397
Sortie lit 2	393	412
Entrée lit 2	377	397
Sortie lit 2	393	412

8. Section

fractionnement

Les indications ci-dessous concernent le cas Nigeria :

9. Débutaniseur (87 C01)

Pression en tête : 17 bars

Température alimentation : 224°C

Température fond : 282°C

Température tête : 86°C

10. Dépropaniseur (87 CO2)

Pression en tête : 17 bars

Température tête : 45 °C

11. Fractionnement principal (87 CO3)

Pression en tête : 0,20 bars

Température alimentation : 248°C

Température tête : 65 °C

Température soutirage naphta : 112°C

Température soutirage kéro : 164°C

Température fond : 325°C

12. Colonne sous vide (87 CO6)

Pression zone de flash : 0,23 bars abs

Température fond : 358°C

13. Stripeur d'eau (87 CO7)

Température ballon de tête : 93°C

Pression ballon de tête : 0,83 bars