

Cokéfaction : (Cokéfaction retardée):

La cokéfaction est un procédé de craquage thermique non catalytique basé sur le concept de « rejet de carbone ». Les éléments pauvres en hydrogène les plus lourds de la charge (asphaltènes et résines) sont rejetés comme du coke contenant essentiellement les métaux, les cendres et une quantité importante de soufre et d'azote de la charge :

- La quantité de soufre retirée provenant des produits liquides est comprise entre 40 et 75 % dans l'unité de cokéfaction, selon le carbone Conradson de la charge
- La quantité d'azote retirée provenant des produits liquides est supérieure à 50 % dans l'unité de cokéfaction.

1- Type de charges :

Les unités de cokéfaction retardée sont généralement alimentées par des résidus lourds, tels que :

- résidu sous vide;
- résidu de craquage catalytique (*decant oil* ou *slurry*);
- résidu de viscoréduction ou goudron de craquage thermique;
- asphalte ou extraits d'huiles lubrifiantes.

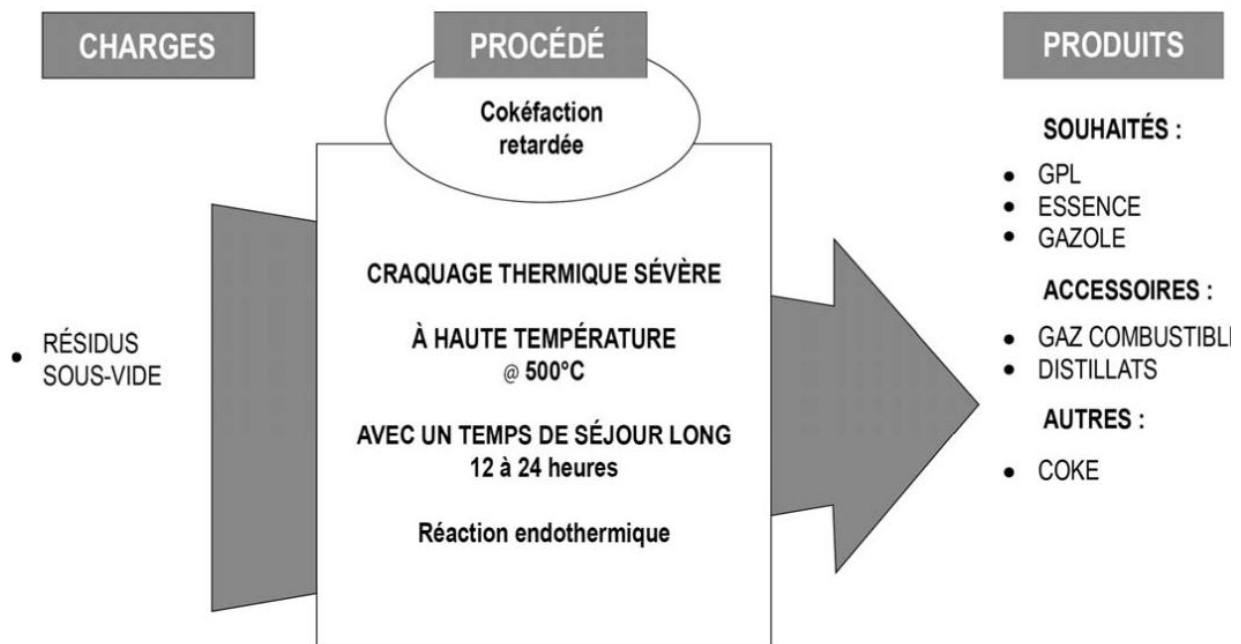
2- Composition de l'unité de cokéfaction :

Elle se compose des éléments suivants :

- Réaction avec le four ou les fours et réservoirs à coke
- Le fractionnateur et l'usine à gaz pour séparer le gaz du GPL
- Dégazage de la récupération des hydrocarbures ou purge
- Séparation et manipulation du coke
- Calcination du coke (parfois)

Les données de rendement représentatives de cokéfaction des résidus sous vide sont :

- 10-13 % masse gaz
- 60-70 % du niveau du total des produits liquides
- 20-35 % masse du coke de pétrole brut



3- Description et fonctionnement du procédé :

Avec le procédé de cokéfaction retardée, les résidus lourds sont pompés depuis le fond de la **tour combinée** qui agit comme un accumulateur pour la charge, et sont envoyés vers le four de cokéfaction ainsi qu'un fractionnateur de produit.

Les résidus de la tour combinée sont pompés vers le **four de cokéfaction** où le craquage thermique est réalisé à 480-500°C. Des temps de séjour courts ainsi qu'une vitesse de masse élevée (augmentée par l'injection de vapeur au niveau de l'entrée du four) sont nécessaires pour minimiser le dépôt de coke dans les conduites du four.

Le flux de sortie du four se dirige vers un **réservoir à coke** à flux ascendant où la réaction du craquage endothermique est achevée. Du coke se dépose dans le réservoir (hauteur comprise entre 20 et 37 m, diamètre compris entre 6 et 9,1 m) à une température comprise entre 425 et 450 °C et

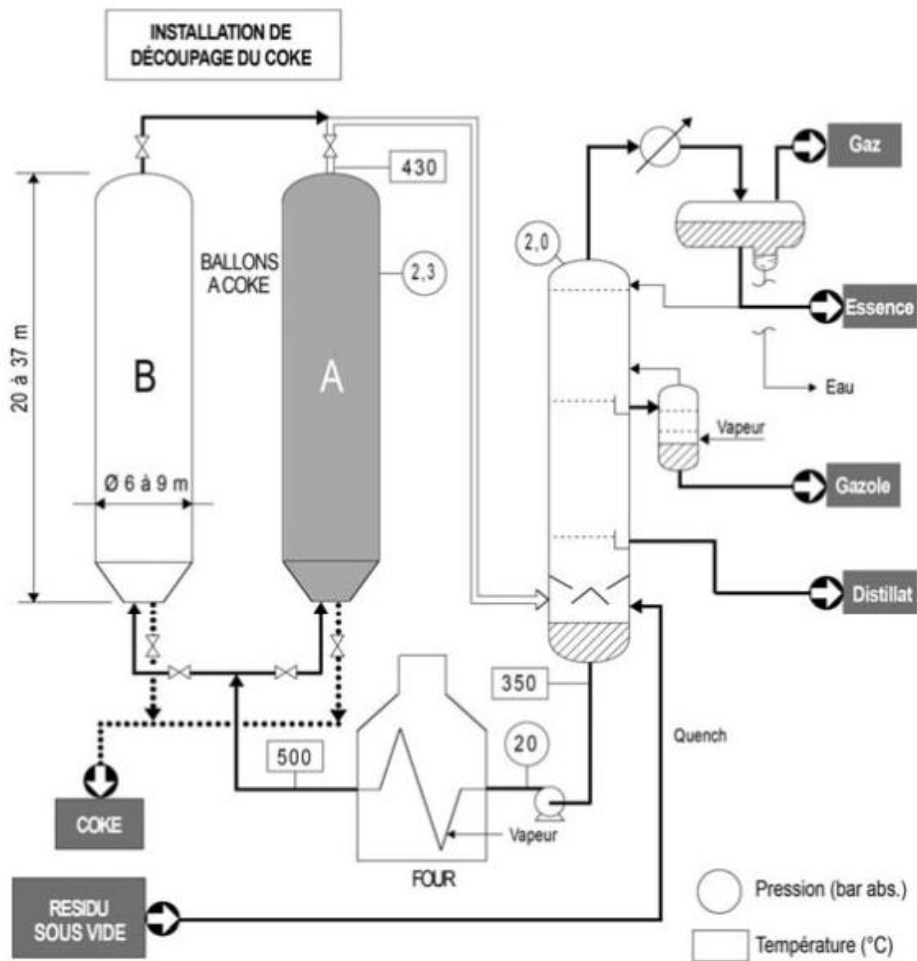
une pression comprise entre 4 et 8 bar (uniquement dans les produits de coke de grande qualité. Normalement, pour le coke combustible, la pression est comprise entre 1 et 2 bar) pendant que les vapeurs sont envoyées vers la tour combinée pour être séparées en différents flux de produits puis recyclées.

La partie supérieure de la **tour combinée** sert à séparer les produits craqués de l'unité de cokéfaction.

La vapeur provenant de la partie supérieure de la tour combinée est condensée avec une partie du naphta liquide revenu dans la tour comme un reflux pendant que la vapeur non condensée est envoyée vers les coupes légères.

Le procédé de cokéfaction retardée utilise **deux réservoirs à coke** qui fonctionnent avec des cycles successifs de 24 à 48 heures permettant ainsi à un réservoir d'être en cycle de cokéfaction pendant que le second est en cours de décokéfaction. Lorsqu'un réservoir à coke est rempli de coke, il est passé à un cycle de décokéfaction et refroidissement et un réservoir de remplacement est placé dans la zone de cokéfaction.

4- Schéma du procédé :



5- Produits :

Gaz : une partie (fuel gaz utilisée comme combustible dans l'unité de cokéfaction) et l'autre constituée de C4 et C3 de nature oléfinique, peut être utilisée, après traitement, comme charge pour l'unité de polymérisation ou alkylation.

Naphtas (léger et lourd) : N. léger pour le pool essence et le N. lourd comme charge pour l'unité de Ref. Cat.

Distillats : léger et lourd. (le Dist. Lourd comme charge à l'unité FCC ou hydrocraquage).

Coke : plusieurs types peuvent être produits. (Coke aciculaire, coke à nid d'abeilles, coke en éponge, coke combustible).

L'unité de cokéfaction retardée est un procédé qui traite les résidus lourds. Elle appartient à la famille des procédés de conversion.

Elle rivalise avec les procédés d'hydrocraquage catalytique. Elle possède les avantages suivants :

- Consomme moins d'hydrogène pour que les produits correspondent aux spécifications commerciales
- N'a pas à gérer de catalyseur solide (fourniture, chargement, déchargement,...)
- Ne nécessite pas de haute pression dans la zone de réaction
- Ne nécessite pas de mise à l'arrêt pour changer ou régénérer le catalyseur
- Demande moins d'investissement

Mais aussi des inconvénients :

- Production importante de coke solide nécessitant d'être déchargée, retirée, stockée, vendue et expédiée
- Un fonctionnement continu par lots avec des groupes de deux réservoirs à coke
- Problèmes liés à la sécurité en raison du changement régulier de réservoirs à coke
- Le risque constant d'obstruction des vannes par le coke pendant le procédé de décokéfaction

Le rendement de résidus sous vide est très différent selon l'origine du pétrole brut.

Hydrocraquage :

Un procédé de craquage catalytique sous pression d'hydrogène. Il permet la conversion de distillats moyens en naphta et gaz de pétrole liquéfier, mais surtout utilisé pour la conversion de DSV du brut (issus directement du brut) ou provenant d'un autre procédé de conversion (viscoréd, cokéf. Cra. Cat.). On obtient des essences, du carburéacteur et du gazole. Il peut être utilisé, aussi, pour la préparation de charges pour le vapocraquage.

1- **Objectif :** Conversion des HC lourds en composés plus valorisables de faible poids moléculaire.

Température (350°C – 430 °C), P d'hydrogène (60-150 bar)

Le catalyseur est bi fonctionnel (fonction acide assure le craquage C-C et la fonction hydrogénante (hydrogéner les composés formés). Catalyseur zéolitique.

Exple : Naphta -----» propane+ butane ;

DSV-----» naphta, carbureacteur, gazole ;

Kerosene-----» naphta

2- **Type de procédés:** l'hydrocraquage existe sous deux formes :

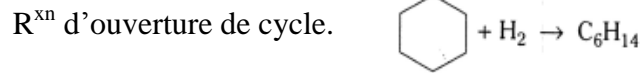
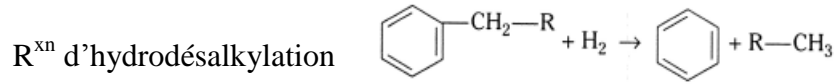
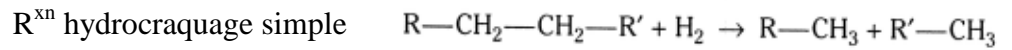
1- Hydrocraquage doux (20 à 40% de taux de conversion, basse pression (60-80 bar)

2- Hydrocraquage conventionnel (70 à 100% TC, distillat lourds à HT pression(100 – 200 bar)

Quelque soit le type de procédé, les réactions mises en jeu sont les mêmes.

3- Type de réactions mise en jeu :

- Réactions d'hydrotraitement (hydrodésulfuration, déazotation, hydrogé. Des aromatiques).
- Réactions d'hydrocraquage : scission de liaison C-C ou réarrangement (hydroisomérisation), généralement se classifie en 03 types :



4- Schéma du procédé :

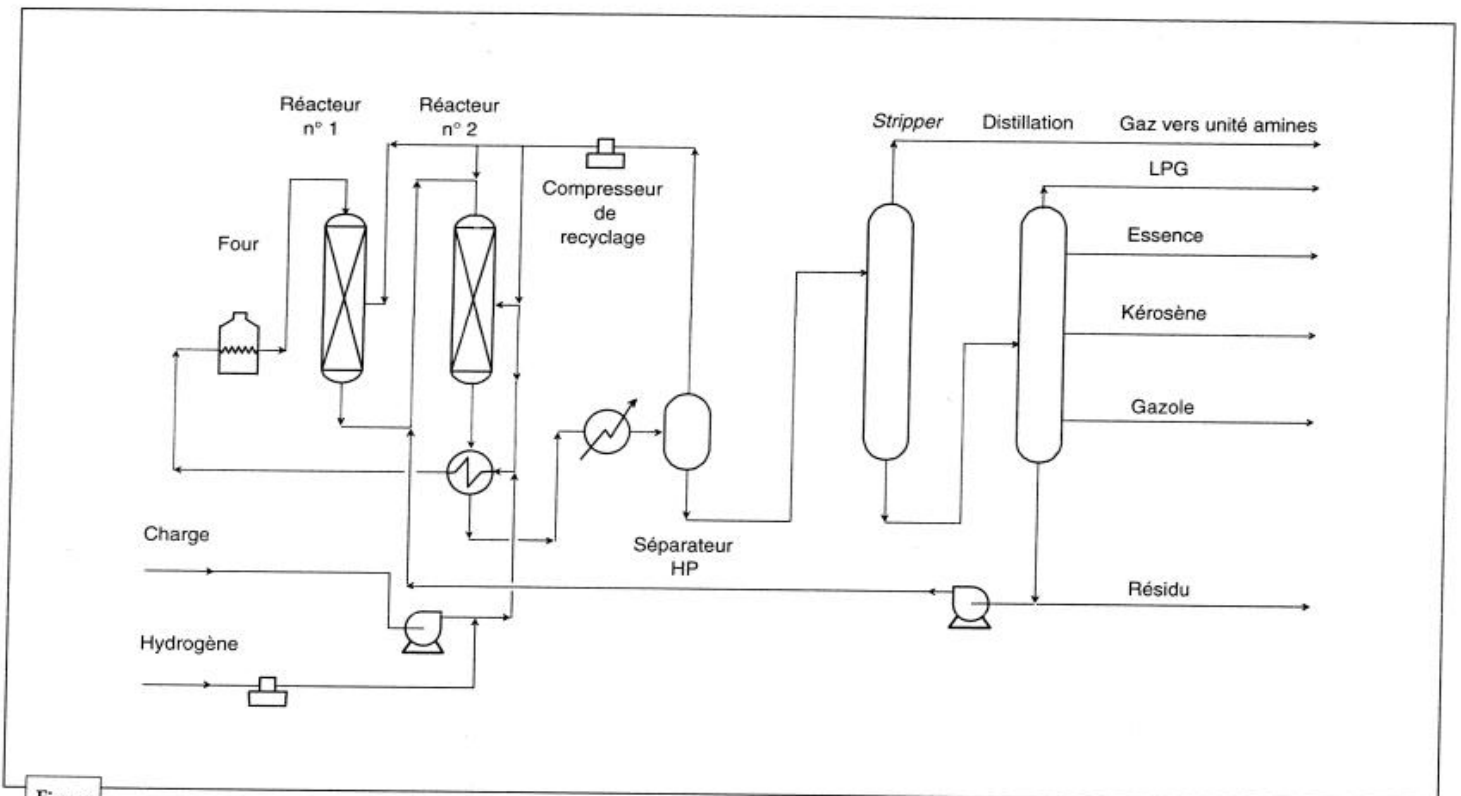


Figure 10.8

Hydrocraquage en une étape.

Chapitre 02

(Craquage thermique, craquage catalytique, reformage catalytique)

Craquage thermique :

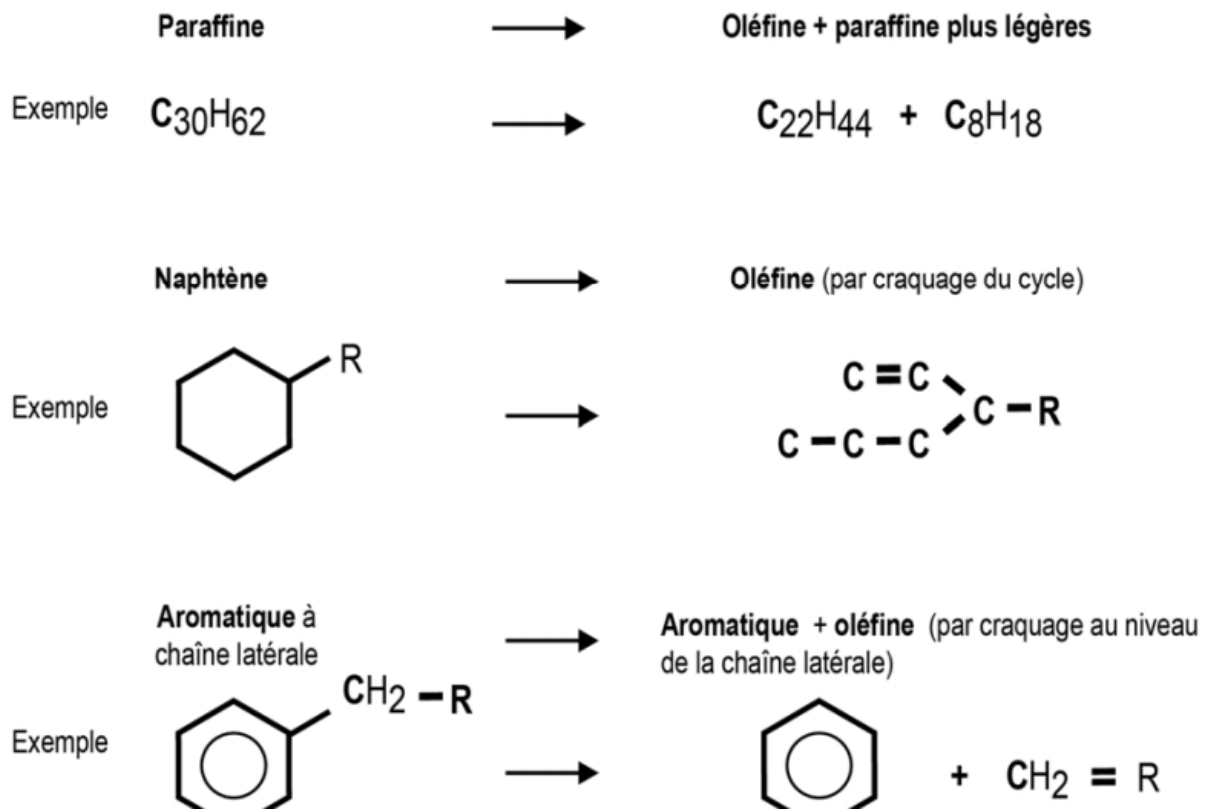
Le craquage thermique est le procédé de transformation des HCs qui met en jeu la température comme agent d'activation. Il est endothermique, et par conséquent, l'organe essentiel dans tous les procédés est le four. Le reste de l'appareillage permet de séparer les produits. Il consiste en la rupture des molécules d'HCs sous la seule influence de température. La gamme des produits est extrêmement variée : gaz léger non saturé, oléfines et polyoléfines, gaz de ville, aromatiques, essences, gasoil, fuel, coke.

_ Le cra. Therm. est caractérisé par la température de craquage (la charge doit être chauffée à plus de 400°C) et le temps de séjour.

1-Reactions de Cra.Ther.

Fondamentalement, deux types de réactions sont impliquées dans le craquage d'hydrocarbures :

- **Les réactions de craquage primaire : la rupture du lien C-C à haute température ; dans ce cas, au moins une des molécules produites est de type oléfinique**
- **Les réactions secondaires : Les molécules générées subissent soit une rupture supplémentaire sur C-C, donnant deux molécules plus légères, ou une combinaison avec d'autres molécules (polymérisation des oléfines, produisant des composés à poids moléculaire élevé)**



2-Description du procédé :

Il comprend (fig. III.5.27) un four du type cabine, horizontal. Un serpentín traverse la zone de convection, puis la zone de radiation. La charge à craquer, pompée dans le serpentín, est portée à une température dont le niveau dépend de sa nature et du degré de conversion qu'on désire lui faire subir : de 460 à 500°C pour les

fuels et bruts réduits, de 480 à 530 pour les gasoils, de 510 à 600 pour les essences. A la sortie du four les produits craqués entrent dans une grande capacité appelée chambre de réaction où ils séjournent une à deux minutes pour compléter la réaction. Ensuite, ils sont détendus dans un séparateur où les résidus sont séparés des autres produits de la réaction. Une tour de détente des résidus achève leur fractionnement et une tour de distillation complète l'installation. Les produits y sont séparés en gaz riches contenant du butane, essence légère non stabilisée, essence lourde et gasoil. Le butane est extrait des gaz riches par un absorbeur dont l'huile pauvre est constituée par une partie de l'essence lourde fractionnée précédemment. L'essence légère est stabilisée dans une autre tour et la coupe butane-propane sortie en tête.

3-Schéma du procédé :

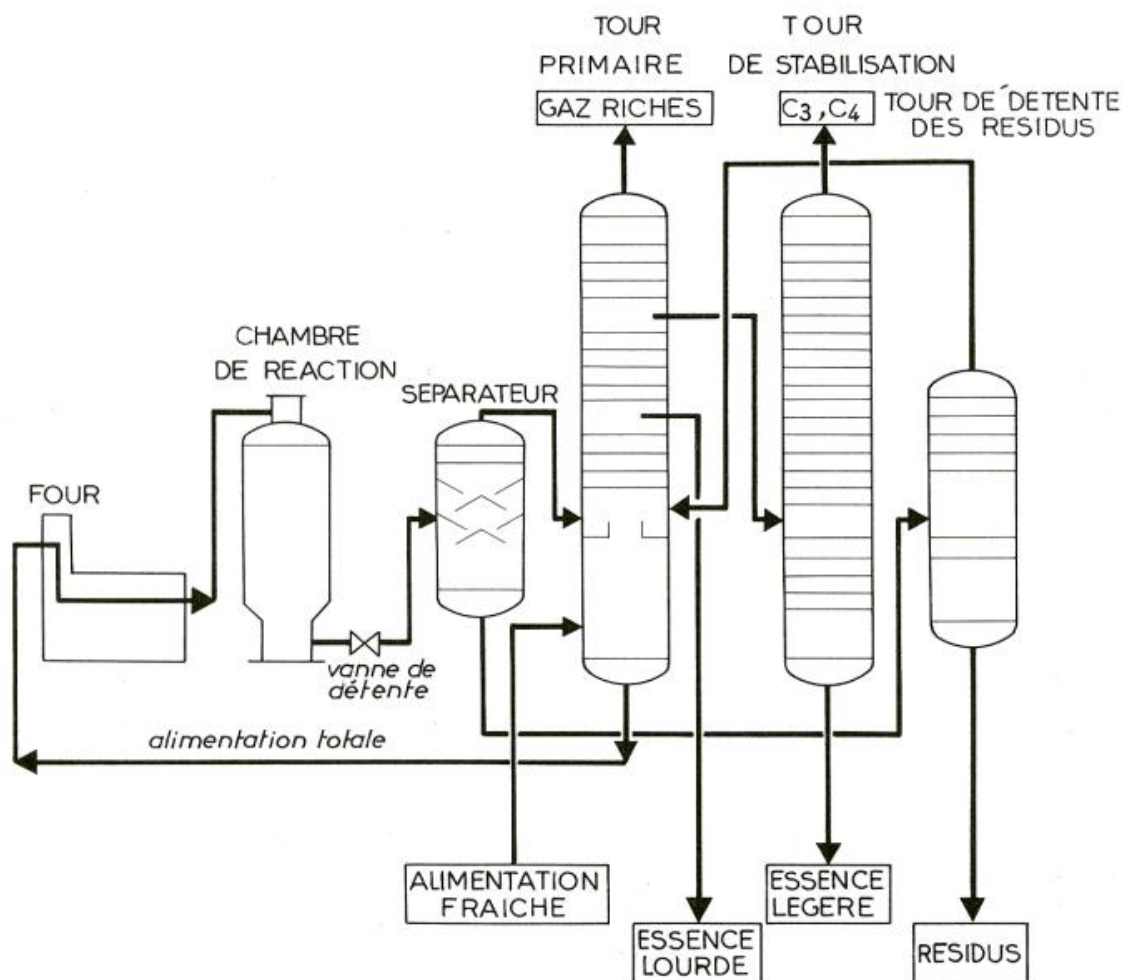


Fig. III.5.27. — Schéma d'une installation classique de craquage thermique.

Craquage catalytique

Le craquage catalytique est une opération qui consiste à fragmenter, sur un catalyseur acide à une température voisine de 500°C à basse pression (voisinage de la pression atmos.), des HCs de masse moléculaires élevées situés dans une fraction distillant au-dessus de 350°C en HCs de masse moléculaire plus faible (essence C₅+ distillant à 200-220°C). Actuellement, c'est le procédé le plus important en termes de tonnage (conversion).

1-charge : DSV (VGO) $P_{\text{ébu}}^{\text{init}}$ entre 350-380°C et $P_{\text{ébu}}^{\text{final}}$ entre 550-560°C

2-types de procédés : 02 types

1-procédé en lit fluidisé (fluid catalytic cracking (FCC));

2-procédé en lit mobile (thermofor catalytic cracking (TCC).

3-constitution du procédé: l'unité FCC se compose de 04 sections :

- 1- Section réactionnelle (réacteur +régénérateur)
- 2- Section de traitement de fumés ;
- 3- Section de gestion du catalyseur ;
- 4- Section de fractionnement des produits.

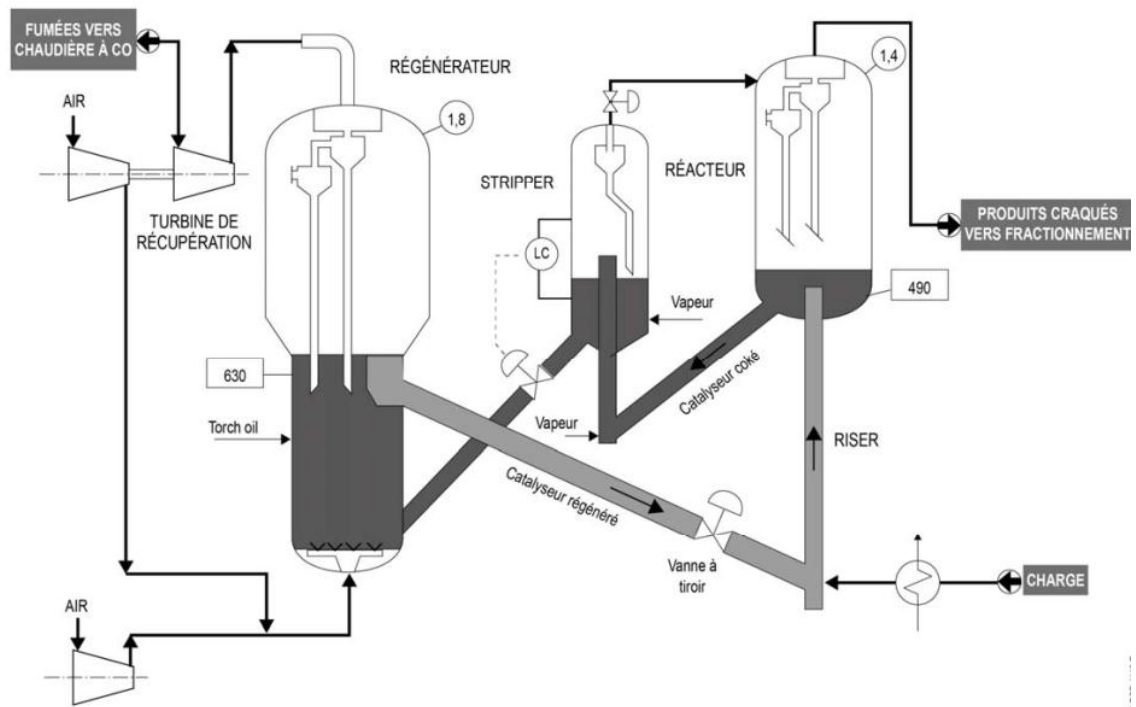
4-produits FCC :

- 1- Gaz (3 à 5%), C₂, H₂S nécessite un traitement.
- 2- Coupe C₃ (5 à 8%) récupération du propylène ;
- 3- Coupe C₄ (6 à 12%) alkylation (MTBE, ETBE) ;
- 4- Essence FCC (45 à 55%) ;
- 5- LCO et HCO (6 à 10%) + combustible en suspension (slurry) ;
- 6- Coke (4 à 6%).

Par valorisation des différentes coupes du FCC on obtient d'autres produits plus importants surtout pour la pétrochimie.

- Récupération du propylène (monomère) pour la production du PP
- Butadiène et isobutadiène (monomères) pour l'industrie des caoutchoucs et plastiques)
- Isooctane pour amélioration de RON et MON de l'essence FCC.
- HCO et LCO comme diluants pour HFO , pétrole lourd.
- Méthanol CH₃OH ou EtOH+ isobutène C₄H₈ (FCC) -----» CH₃ O C₄H₉ (MTBE) ou C₂H₅ O C₄H₈, augmente RON et MON de l'essence FCC

Schéma du procédé : (FCC Shell sur VGO)



Reformage catalytique

Production des aromatiques :

- 1- Procédés **BP-UOP Cyclar** ;
- 2- Procédé **UOP Isomar** ;
- 3- Procédé **UOP Parex**.

Procédé BP-UOP cyclar.

1- Principe :

The Cyclar process converts LPG directly to a liquid aromatics product in a single operation. The reaction is best described as dehydrocyclodimerization and is thermodynamically favored at temperatures above 425°C (800°F). The dehydrogenation of light paraffins

(propane and butanes) to olefins is the rate-limiting step (Fig. 2.4.1). Once formed, the highly reactive olefins oligomerize to form larger intermediates, which then rapidly cyclize to naphthenes. These reactions—dehydrogenation, oligomerization, and cyclization—are all acid-catalyzed. The shape selectivity of the zeolite component of the catalyst also promotes the cyclization reaction and limits the size of the rings formed. The final reaction step is the dehydrogenation of the naphthenes to their corresponding aromatics. This reaction is highly favored at Cyclar operating conditions, and the result is virtually complete conversion of the naphthenes.

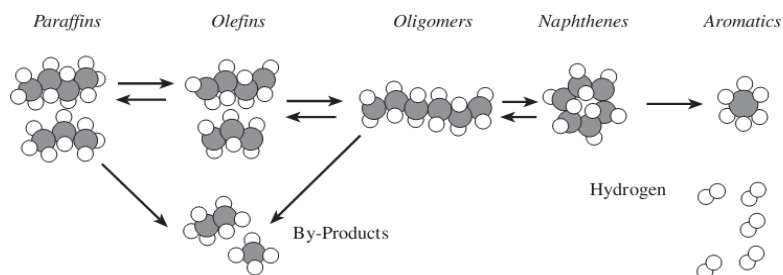


FIGURE 2.4.1 Cyclar reaction mechanism.

2- Fonctionnement et description :

Fresh feed and recycle are combined and heat exchanged against

reactor effluent. The combined feed is then raised to reaction temperature in the charge heater and sent to the reactor section. Four adiabatic, radial-flow reactors are arranged in a vertical stack. Catalyst flows vertically by gravity down the stack, and the charge flows radially across the annular catalyst beds. Between each reactor, the vaporized charge is reheated to reaction temperature in an interheater.

The effluent from the last reactor is split into vapor and liquid products in a product separator. The liquid is sent to a stripper, where light saturates are removed from the C₆+ aromatic product. Vapor from the product separator is compressed and sent to a gas recovery section, typically a cryogenic unit, for separation into a 95 percent pure hydrogen product stream, a fuel gas stream of light saturates, and a recycle stream of unconverted LPG.

3- Schéma du procédé :

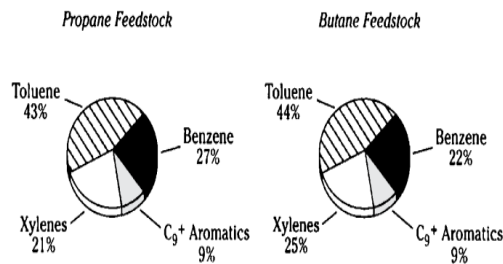
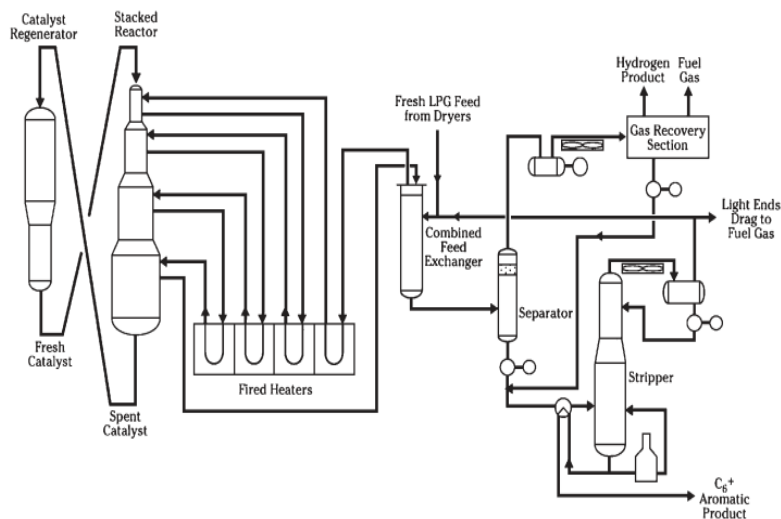


FIGURE 2.4.4 Cyclar aromatic product distribution.

Procédé UOP Isomar

1-Principe :

The UOP Isomar* process is used to maximize the recovery of a particular xylene isomer from a mixture of C_8 aromatic isomers. The Isomar process is most often applied to *para*-xylene recovery, but it can be used to maximize the recovery of *ortho*-xylene or *meta*-xylene. The term *mixed xylenes* is used to describe a mixture of C_8 aromatic isomers containing a near-equilibrium distribution of *para*-xylene, *ortho*-xylene, *meta*-xylene, and ethylbenzene (EB). In the case of *para*-xylene recovery, a mixed-xylenes feed is charged to a UOP Parex* unit where the *para*-xylene isomer is preferentially extracted at 99.9 wt % purity and 97 wt % recovery per pass. The Parex raffinate is almost entirely depleted of *para*-xylene and is then sent to the Isomar unit (Fig. 2.5.1). The Isomar unit reestablishes a near-equilibrium distribution of xylene isomers, essentially creating additional *para*-xylene from the remaining *ortho* and *meta* isomers. Effluent from the Isomar unit is then recycled to the Parex unit for recovery of additional *para*-xylene. In this way, the *ortho* and *meta* isomers and EB are recycled to extinction.

2- Description et Fonctionnement

An Isomar unit is always combined with a recovery unit for one or more xylene isomers. Most often, the Isomar process is combined with the UOP Parex process for *para*-xylene recovery (Fig. 2.5.1). Fresh mixed-xylenes feed to the Parex-Isomar loop is sent to a xylene column, which can be designed either to recover *ortho*-xylene in the bottoms or to simply reject C_9+ aromatic components to meet feed specifications for the Parex unit. The xylene column overhead is then directed to the Parex unit where 99.9 wt % *para*-xylene is produced at 97 wt % recovery per pass. The Parex raffinate from the Parex unit, which contains less than 1 wt % *para*-xylene, is sent to the Isomar unit.

The feed to the Isomar unit is first combined with hydrogen-rich recycle gas and makeup gas to replace the small amount of hydrogen consumed in the Isomar reactor (Fig. 2.5.4). The combined feed is then preheated by exchange with the reactor effluent, vaporized in a fired heater, and raised to reactor operating temperature. The hot feed vapor is then sent to the reactor where it is passed radially through a fixed bed of catalyst. The reactor effluent is cooled by exchange with the combined feed and then sent to the product separator. Hydrogen-rich gas is taken off the top of the product separator and recycled to the reactor. A small portion of the recycle gas is purged to remove accumulated light ends from the recycle gas loop. Liquid from the bottom of the product separator is charged to the deheptanizer column. The C_7- overhead from the deheptanizer is cooled and separated into gas and liquid products. The deheptanizer overhead gas is exported to the fuel gas system. The overhead liquid is recycled to the Platforming unit so that any benzene in this stream may be recovered in the Sulfolane. The C_8+ fraction from the bottom of the deheptanizer is clay-treated, combined with fresh mixed-xylenes feed, and recycled to the xylene column.

3-Schéma du procédé

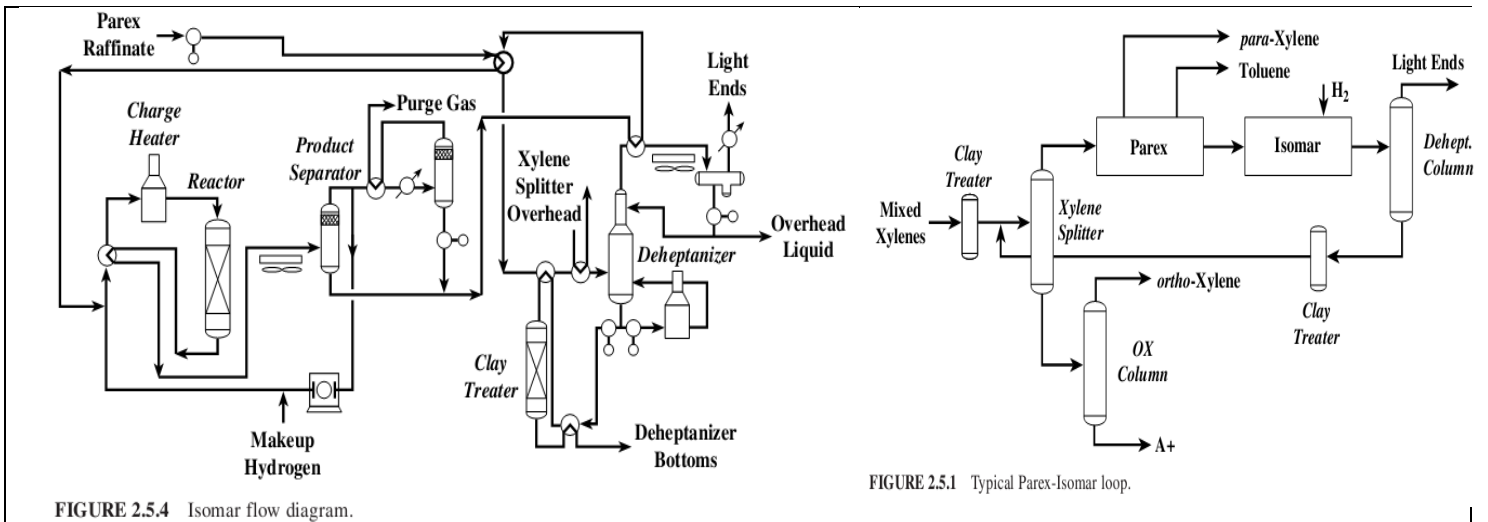


FIGURE 2.5.4 Isomar flow diagram.

FIGURE 2.5.1 Typical Parex-Isomar loop.

Procédé UOP-PAREX

1-Principe :

The UOP Parex* process is an innovative adsorptive separation method for the recovery of *para*-xylene from mixed xylenes. The term *mixed xylenes* refers to a mixture of C₈ aromatic isomers that includes ethylbenzene, *para*-xylene, *meta*-xylene, and *ortho*-xylene. These isomers boil so closely together that separating them by conventional distillation is not practical. The Parex process provides an efficient means of recovering *para*-xylene by using a solid zeolitic adsorbent that is selective for *para*-xylene.

UOP Parex units are designed to recover more than 97 wt % of the *para*-xylene from the feed in a single pass at a product purity of 99.9 wt % or better. The Parex design is energy-efficient, mechanically simple, and highly reliable. On-stream factors for Parex units typically exceed 95 percent.

2-Description et fonctionnement du procédé :

The flow diagram for a typical Parex unit is shown in Fig. 2.6.4. The separation takes place in the adsorbent chambers. Each adsorbent chamber is divided into a number of adsorbent beds. Each bed of adsorbent is supported from below by specialized internals that are designed to produce highly efficient flow distribution. Each internals assembly is connected to the rotary valve by a “bed line.” The internals between each adsorbent bed are used to inject or withdraw liquid from the chamber and simultaneously collect liquid from the bed above and redistribute the liquid over the bed below.

bent beds and 24 bed lines connecting the beds to the rotary valve. Because of practical construction considerations, most Parex units consist of two adsorption chambers in series with 12 beds in each chamber.

The Parex process has four major streams that are distributed to the adsorbent chambers by the rotary valve. These *net* streams include

- *Feed in*: mixed-xylenes feed
- *Dilute extract out*: *para*-xylene product diluted with desorbent
- *Dilute raffinate out*: ethylbenzene, *meta*-xylene, and *ortho*-xylene diluted with desorbent
- *Desorbent in*: recycle desorbent from the fractionation section

3-Schéma du procédé:

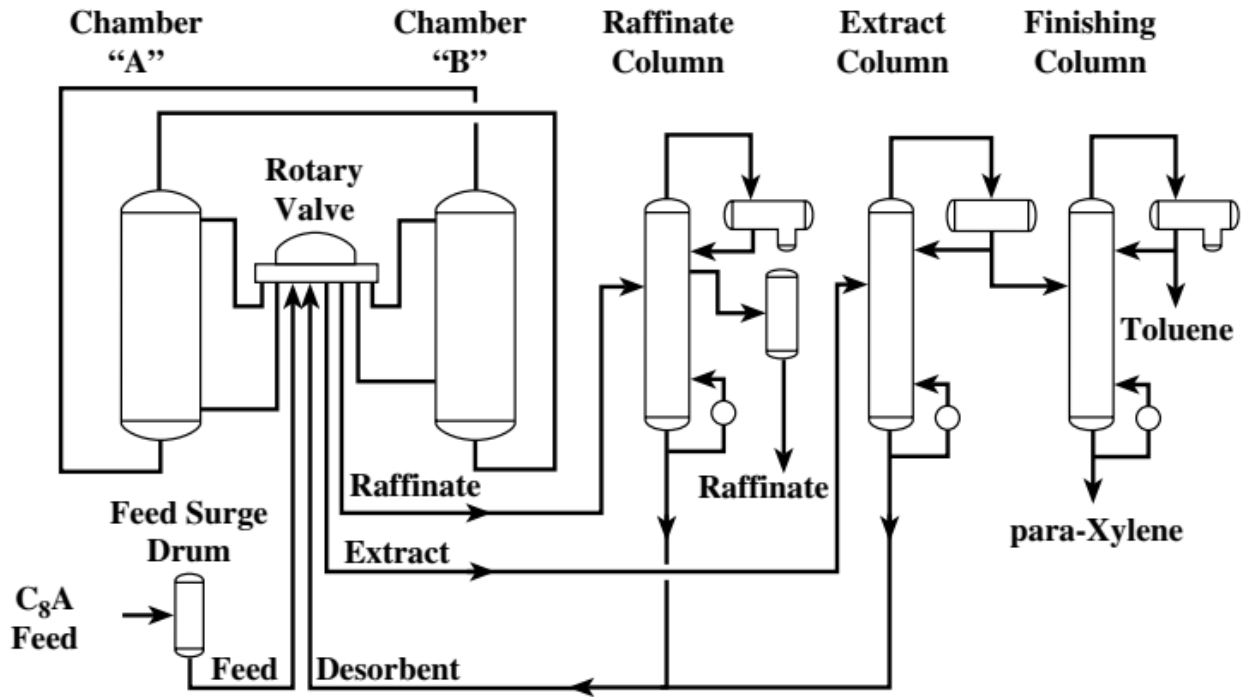


FIGURE 2.6.4 Parex flow diagram.

Chapitre 03

Déshydrogénation :

Procédé UOP Oleflex : (Pour la production des oléfines légères).

C'est un procédé de déshydrogénation catalytique pour produire des oléfines légères à partir de leurs paraffines. Il peut déshydrogéner le propane, l'isobutane, le n-butane ou l'isopentane comme charge (mélangés ou séparément). Ce procédé a été commercialisé à partir de 1990. En 2002 environ 1250000 tonnes/ans de propylène produit et 2800000 tonnes/ans d'isobutylène.

1-Description du procédé :

Le procédé UOP Oleflex se compose de 03 sections

- 1- Section réacteur (3 à 4 réacteurs) la réaction est endothermique donc un four pour chaque réacteur, (charge mono oléfine + hydrogène)
- 2- Section de récupération du produits (effluent refroidi, comprimé et séché afin d'enlever l'eau et l'H₂S)
- 3- Section de régénération du catalyseur (combustion du coke).

2-Schéma du procédé :

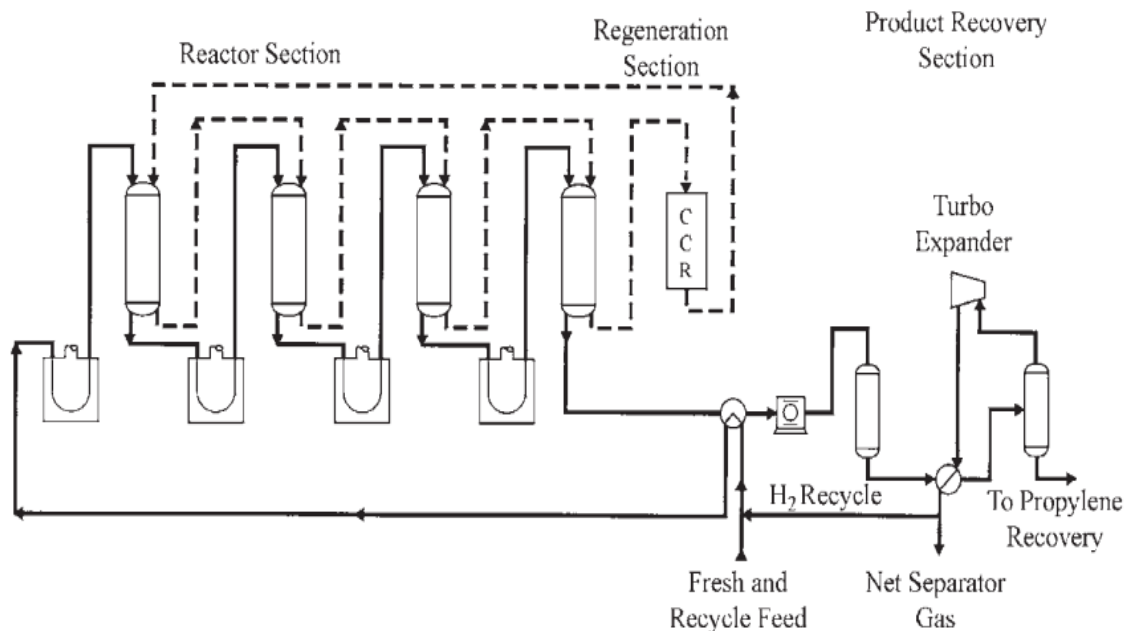


FIGURE 5.1.1 Oleflex process flow.

Références :

- 1- P. Leprice, *Procédés de transformation*, Le raffinage du pétrole, Technip. Paris. (1998).
- 2- M. JJ. Durchon, *Conversion des coupes lourdes*, cours IAP HM. (2015).
- 3- R. A. Mayers, *Handbook of petroleum refining processes*, Mac Graw Hill. (2004).
- 4- P. Wuithier, *le pétrole, raffinage et génie chimique*, tome1, IFP .(1972).