

**Cours de : Production de Matières
Premières et de Monomères**

PMPM (2020/2021)

Semestre 1

Unité d'enseignement	Matières	Crédits	Coefficient	Volume horaire hebdomadaire			Volume Horaire Semestriel (15 semaines)	Travail Complémentaire en Consultation (15 semaines)	Mode d'évaluation	
	Intitulé			Cours	TD	TP			Contrôle Continu	Examen
UE Fondamentale Code : UEF 1.1.1 Crédits : 8 Coefficients : 4	Thermodynamique appliquée	4	2	1h30	1h30		45h00	55h00	40%	60%
	Phénomènes de transfert II	4	2	1h30	1h30		45h00	55h00	40%	60%
UE Fondamentale Code : UEF 1.1.2 Crédits : 10 Coefficients : 5	Chimie du pétrole et du gaz	2	1	1h30			22h30	27h30	100%	
	Procédés de séparation	4	2	1h30	1h30		45h00	55h00	40%	60%
	Production de matières premières et de monomères	4	2	3h00			45h00	55h00		100%
UE Méthodologique Code : UEM 1.1 Crédits : 9 Coefficients : 5	TP chimie du pétrole	4	2			3h00	45h00	55h00	100%	
	TP procédés de séparation	2	1			1h30	22h30	27h30	100%	
	TP Production de matières premières et de monomères	3	2			2h30	37h30	37h30	100%	
UE Découverte Code : UED 1.1 Crédits : 2 Coefficients : 2	Régulation et commande	1	1	1h30			22h30	2h30		100%
	Traitements de Surface	1	1	1h30			22h30	2h30		100%
UE Transversale Code : UET 1.1 Crédits : 1 Coefficients : 1	Anglais technique et terminologie	1	1	1h30			22h30	2h30		100%
Total semestre 1		30	17	13h30	4h30	7h00	375h00	375h00		

Semestre: 1

Unité d'enseignement: UEF 1.1.2

Matière 3: Production de matières première et monomères

VHS: 45h00 (Cours: 3h00) Crédits: 4 Coefficient: 2

Objectifs de l'enseignement:

Le but de cet enseignement est de se familiariser avec les procédés d'obtention des matières premières et des monomères : pyrolyse, craquage thermique et catalytique, reforming, déshydrogénation, alkylation, isomérisation.

Contenu de la matière:

Chapitre 1

Étude des Procédés de séparation et d'obtention des hydrocarbures paraffiniques
Procédés de pyrolyse (steam cracking, visbreaking, pyrolyse avec initiateurs, hydropyrolyse, pyrolyse catalytique)

Chapitre 2.

Craquage thermique craquage catalytique reformage catalytique
(procédés IFP, Isomar, Parex, Cyclar,.).

Chapitre 3.

Procédés de déshydrogénation (obtention de butadiène, isoprène, styrène, etc.),
procédés d'alkylation (isoparaffines, alkylaromatiques).
procédés d'isomérisation (des paraffines et des aromatiques).

Chapitre 1: Procédés de Séparation et de Pyrolyse

1- Procédés de séparation

1-1 Généralité sur le pétrole brut, GN et la pétrochimie.

1- le brut: un mélange d'une très grandes variétés de composés (organiques) purs. Ces fractions sont extrêmement difficile à décrire plus que l'atomes de carbone est élevés.

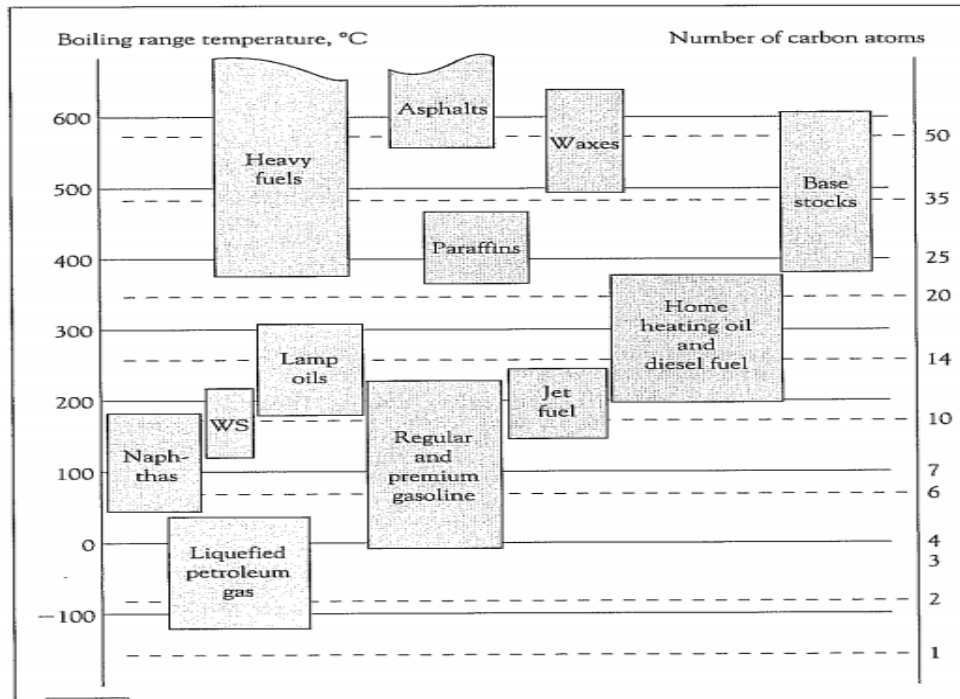


Figure 1.1

Principal petroleum products, their boiling range temperatures and their number of carbon atoms.
(Source: ENSPM-FI).

2- Hydrocarbures (HCs): constitue l'essentiel composé du pétrole, sa molécule ne contient que l'atome de carbone (C) et de l'hydrogène (H).

2-1 Familles chimiques d'HCs:

Un HC est constitué d'atome de C -----» tétravalence
 H-----» monovalence

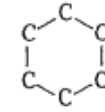
Paraffines 18 à 65% (C_nH_{2n+2}) --- » ane	Linière Parf.norm.	$CH_3-(CH_2)_n-CH_3$
<u>Saturés</u>	Ramifié Isoparf.	$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3$

A- HCs aliphatiques

Insaturés

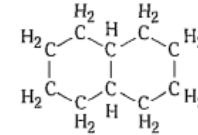
Oléfiniques ou éthyléniques (C_nH_{2n} , C_{2n-2} , C_{2n-4} ..	-Chaîne droite	
	1 (dl)=: Olf.norm;	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$
	2 dl: Diolf;	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$
	3 dl: Acétylène	$C \equiv C$
	-Chaîne ramifiée iso olf.	$CH_3 \diagdown C=CH_2$ $CH_3 \diagup$

Saturés 25 à 90% (naphtènes) C_nH_{2n}



Cyclohexane
 C_6H_{12}

Exple



Décaline
 $C_{10}H_{18}$

B - HCs Cycliques:

Généralement des cycles
(noyaux) de 6 atomes
de carbones

Insaturés jusqu'à 15%

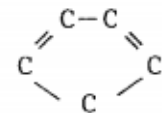
1 dl:

cyclohexène

2 dl:

Cyclopentadiene

C_5H_6



3dl:

Benzene

C_6H_6

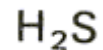


C- Composés non HCs

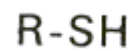
-Composés sulfurés: le soufre (S) peut être présent soit libre soit sous forme de molécules

Crude oil	Origin	Visc. mm ² /s	Asph. wt. %	O wt. %	N wt. %	S wt. %	Ni ppm	V ppm
Hassi Messaoud	Algeria	2.32	0.1	1.93	0.38	< 0.10	< 0.2	< 0.2

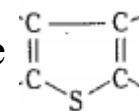
Hydrogène sulfuré



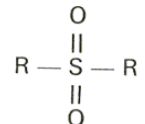
Les mercaptans



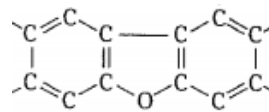
Thiophène



Sulfone



- **Composés oxygénés:** généralement avec des quantités moins que le soufre dans le brut. se présente sous forme de phénols Ar---OH, acides carboxyliques R---COOH , ester R---COO---R' , furane et benzofuranes



- **Composés azotés:** présent dans les fractions de point d'ébullition de plus de 250°C concentré dans les fractions résines et asphaltes
- **Composés organométalliques:** existent dans les fraction lourdes, Nickel et le Vanadium

2-2 Caractéristiques des HCs

Alcanes ou paraffines

- * C₁ à C₄ gazeux
- * C₅ à C₁₇ liquides
- * C₁₈ ---> solides

Totalement **non miscibles à l'eau**

Peu toxiques

Très inflammables, et volatils

Alcènes

- * C₁ à C₅ gazeux
 - * C₆ à C₁₈ liquides
 - * C₁₉ ---> solides.
- Insolubles dans l'eau.

Température d'ébullition un peu plus basse que celles des alcanes

C₂H₄ – Ethylène est le produit le plus important des alcènes non saturé

Très utilisé dans le secteur Pétrochimique

2-3 Classification du pétrole: Elle se fait en fonction de sa densité (d) par rapport à l'eau

- **Pétrole léger** si $d < 0,8$
- **Pétrole lourd** si $d > 1$.

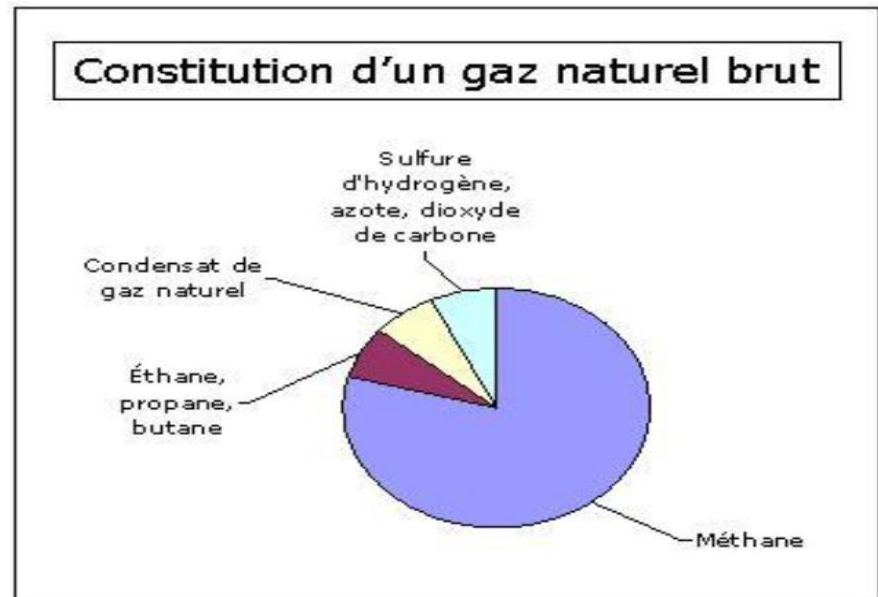
2- Le gaz Naturel: C'est un combustible fossile, composé d'un mélange d'HCs

Caractéristiques

- Incolore, Inodore,
- Contient entre 81 et 97 % de méthane,
- le reste est :
- **Alcane gazeux** : - Ethane
- - Propane
- - Butane
- **Sulfure d'H₂**
- **Azote**
- **CO₂**
- Moins dense que l'air : sa densité est de 0,6 par rapport à l'air et sa masse volumique est d'environ $0,8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Se présente sous sa forme gazeuse au-dessus de $-161 \text{ }^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique,

- Son pouvoir calorifique supérieur
- (PCS) est d'environ $11,5 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$
- Pour des raisons de sécurité
- Un odorisant chimique, à base de tétrahydrothiophène (THT) ou de mercaptan (composé soufré), lui donne une odeur particulière afin de permettre sa détection lors d'une fuite

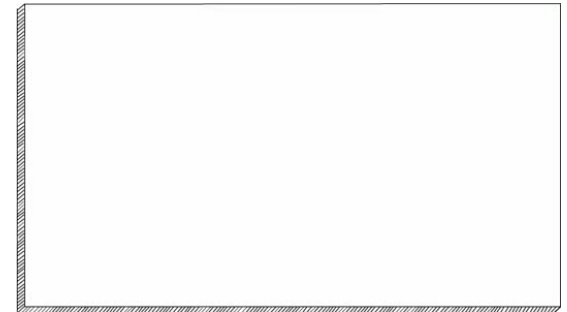
Composition du GN



La Pétrochimie Science qui s'intéresse à l'utilisation des composés chimiques de base issus du pétrole pour fabriquer d'autres composés synthétiques qui peuvent exister ou non dans la nature. Ces fabrications sont, en général, basées sur des réactions chimiques appropriées en présence ou non d'un catalyseur. Ainsi à partir du pétrole on peut fabriquer des matières plastiques de toutes sortes, employées ensuite comme matières premières dans les secteurs de la construction et dans l'industrie électrique, électronique, le textile, l'aéronautique et autres.



Cplx petroch. Arzew



Du bref sur la pétrochimie



Pétroch. En Algérie

Industrie Pétrochimique

- Secteur clé de l'industrie moderne. Il se développe considérablement surtout ces dernières années et permet de fournir des matières intermédiaires qui servent de base à la fabrication de nombreux produits Tels que :

- Plastiques, fibres textiles, adhésifs, détergents, cosmétiques, médicaments, emballage.

Le secteur est aussi un maillon indispensable de l'industrie dans de nombreux domaines d'activités (automobile, construction, informatique, santé..)

La pétrochimie connaît des perspectives nouvelles. Au niveau mondial, la demande croissante des pays asiatiques comme la Chine et l'Inde . Très utiliser donc dans les domaines de l'industrie , l'agriculture et la médecine

Structure de l'industrie pétrochimique: On distingue trois niveaux en pétrochimie:

- Obtention des molécules de base à partir des charges hydrocarbonées (coupes pétrolières ou gaz naturel)

- Transformation des molécules de base en intermédiaires de synthèse qui correspond au façonnage du squelette hydrocarboné et à l'introduction éventuelle des hétéroatomes

- Synthèse du produit final possédant les propriétés physiques et chimiques recherchées

Le développement rapide de l'industrie pétrochimique est dû principalement à l'utilisation comme matières premières des oléfines telles que : l'éthylène et le propylène.

La coupe naphta obtenue à partir de la distillation atmosphérique. Cette fraction peut servir de charge à l'unité de vapocraquage (ou craquage à la vapeur)

Ce type de procédé permet de donner des produits insaturés qui peuvent se transformer en matières plastiques et d'autres produits cosmétiques et pharmaceutiques. En plus du pétrole, le gaz naturel peut également fournir des matières premières, du méthane et de l'éthane pour la pétrochimie

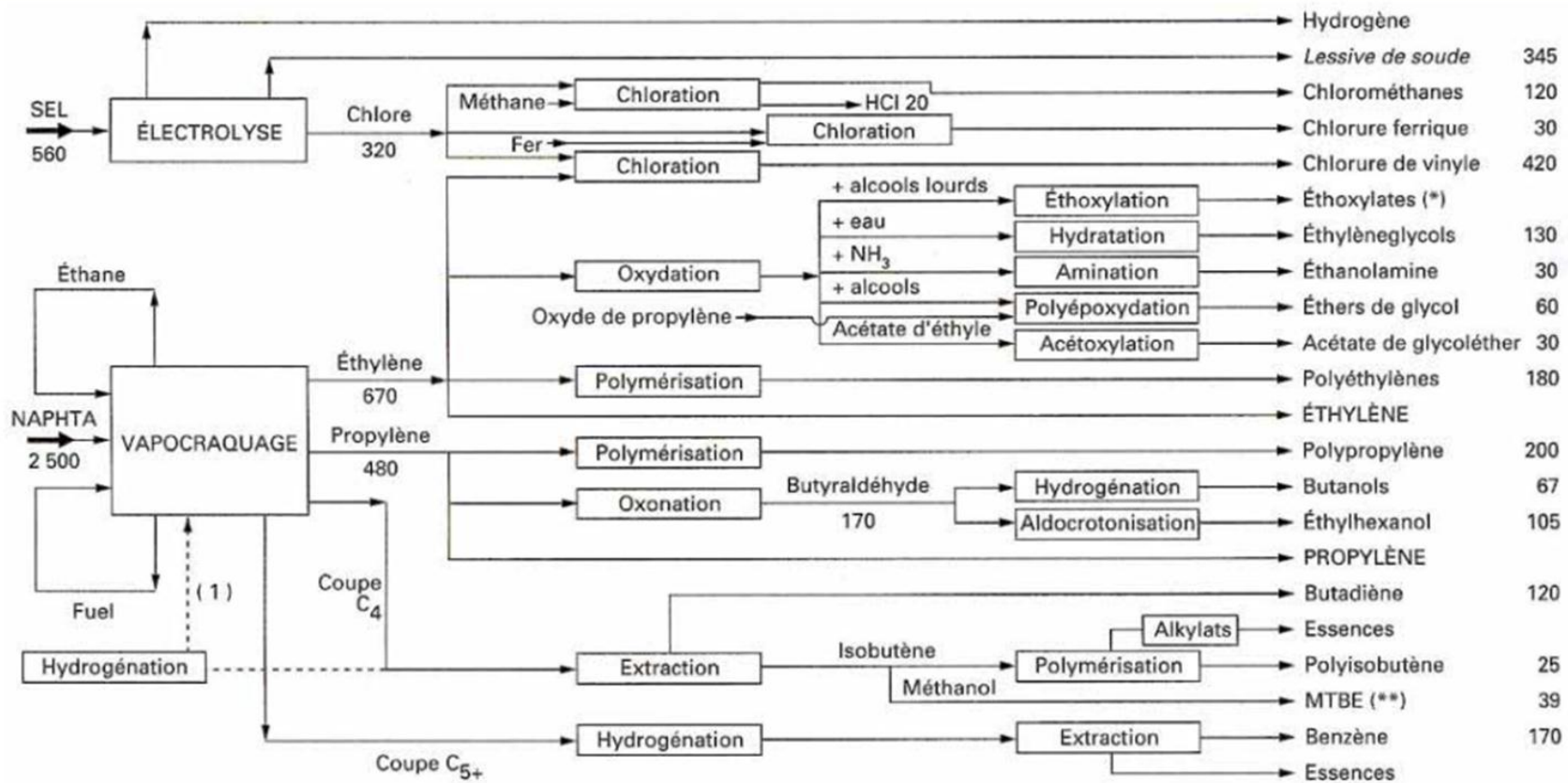
Les produits de la pétrochimie sont regroupés en différentes catégories :

les plastiques, les fibres, les élastomères, les détergents, les solvants et les engrais. Ces produits peuvent être répartis en deux groupes :

- Les produits que l'on utilise pour leurs **propriétés chimiques** tels que les engrais, les détergents, les solvants ;
- Les produits que l'on utilise pour leurs **propriétés mécaniques** tels que les plastiques, les élastomères et les fibres.

★ La pétrochimie est basée principalement sur deux types de procédés :

- le **craquage à la vapeur** qui permet d'obtenir des oléfines
- les **procédés d'extraction** utilisés pour extraire les aromatiques



(*) Éthoxylates : produits résultant de l'addition d'oxyde d'éthylène sur une oléfine (*éthoxylation*)

(**) MTBE = Méthyltertiobutyléther

(1) Recyclage éventuel de l'excès d'isobutadiène ou de butadiène préalablement hydrogénés.

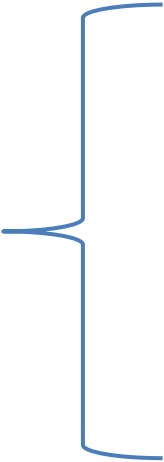
Les chiffres indiqués sont les quantités de produits en kt / an

Exemple d'un complexe pétrochimique centré sur le vapocraquage

Procédés de raffinage

- 1- Procédés de séparation (réduire la charge en fractions primaire)
- 2- Procédés de conversion (génération de nouvelles molécules avec les propriétés adaptables aux conditions d'utilisation)
- 3- Procédés de finitions (généralement par hydrogénation, consiste en élimination des composés indésirables)
- 4- Procédés pour la protection de l'environnement (traitement des effluents et de gaz)

Procédés de séparation (principaux):

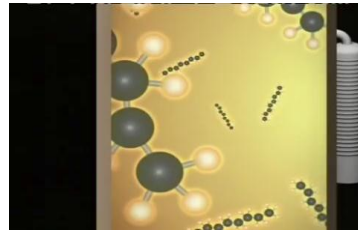
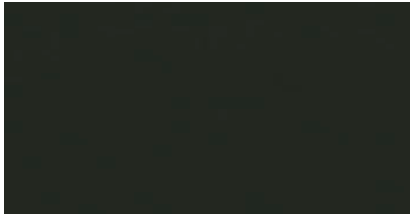
- 
- **Distillation**
 - Absorption
 - Extraction
 - Cristallisation
 - Adsorption

Procédés de séparation:

Distillation (description) :

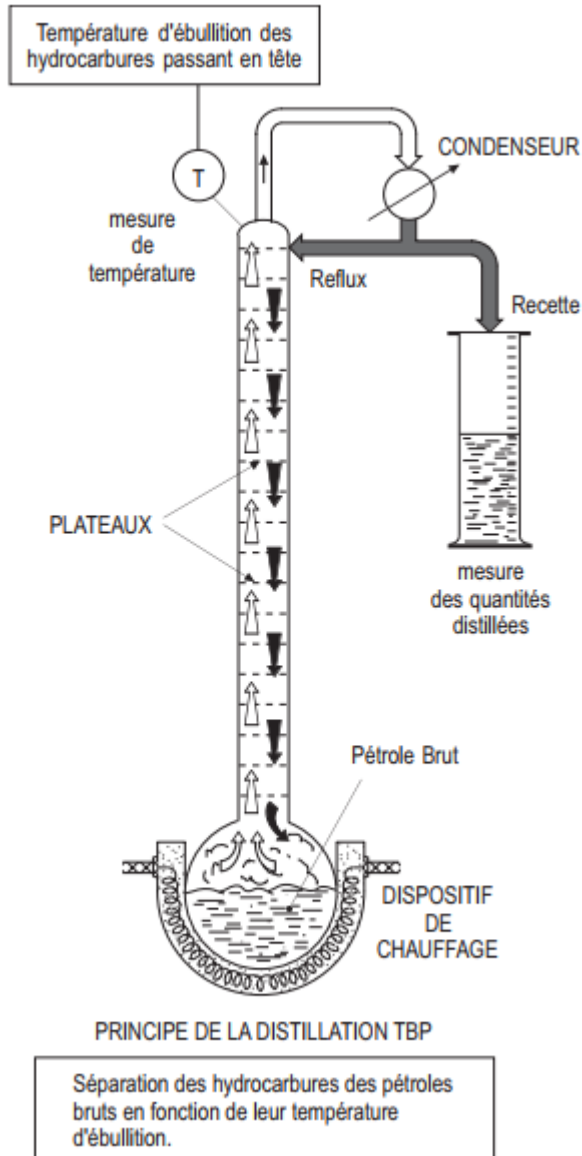
- Une circulation contre-courant entre le liquide et la vapeur est réalisée;
- Reflux liquide externe injecté en tête;
- Vapeur générée par le rebouilleur en bas;
- L'alimentation délimitent les zones de rectification (au dessus) et épuisement (au dessous);
- Les constituants de l'alimentation (charge) sont séparés en fonction de leur volatilité (point d'ébullition);
- Le distillat ou produit de tête est récupéré au ballon de reflux après une condensation partielle ou complète des vapeurs, le résidu ou produit de fond est récupéré sous forme liquide depuis le fond de la colonne;
- Les contacts liquides- vapeur se produisent généralement sur des plateaux ou le long d'un garnissage.

La distillation se fait, généralement à pression atmosphérique (1à 3 bar) suivie d'une autre à pression réduite (50 à 70 mmHg) afin de fractionner le résidu atmosphérique en d'autres produits de valeurs.

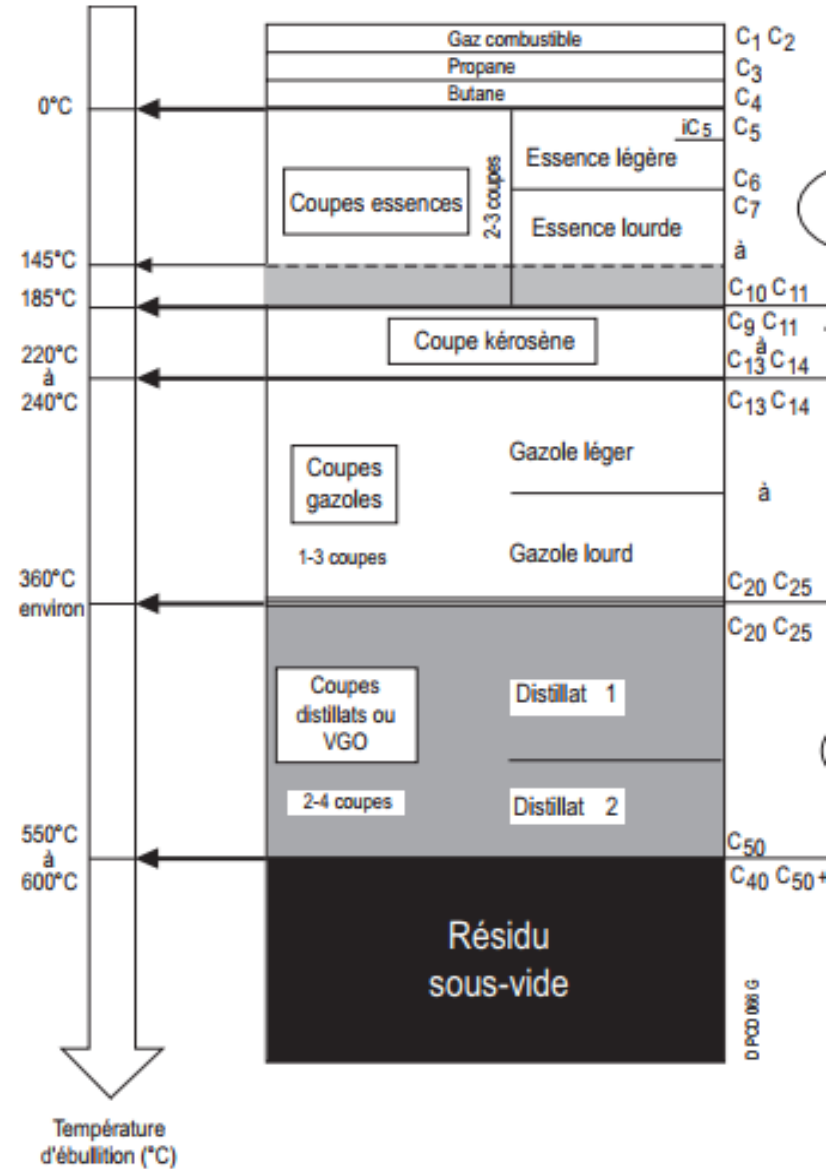


Vidéos descriptifs du procédés de distillation

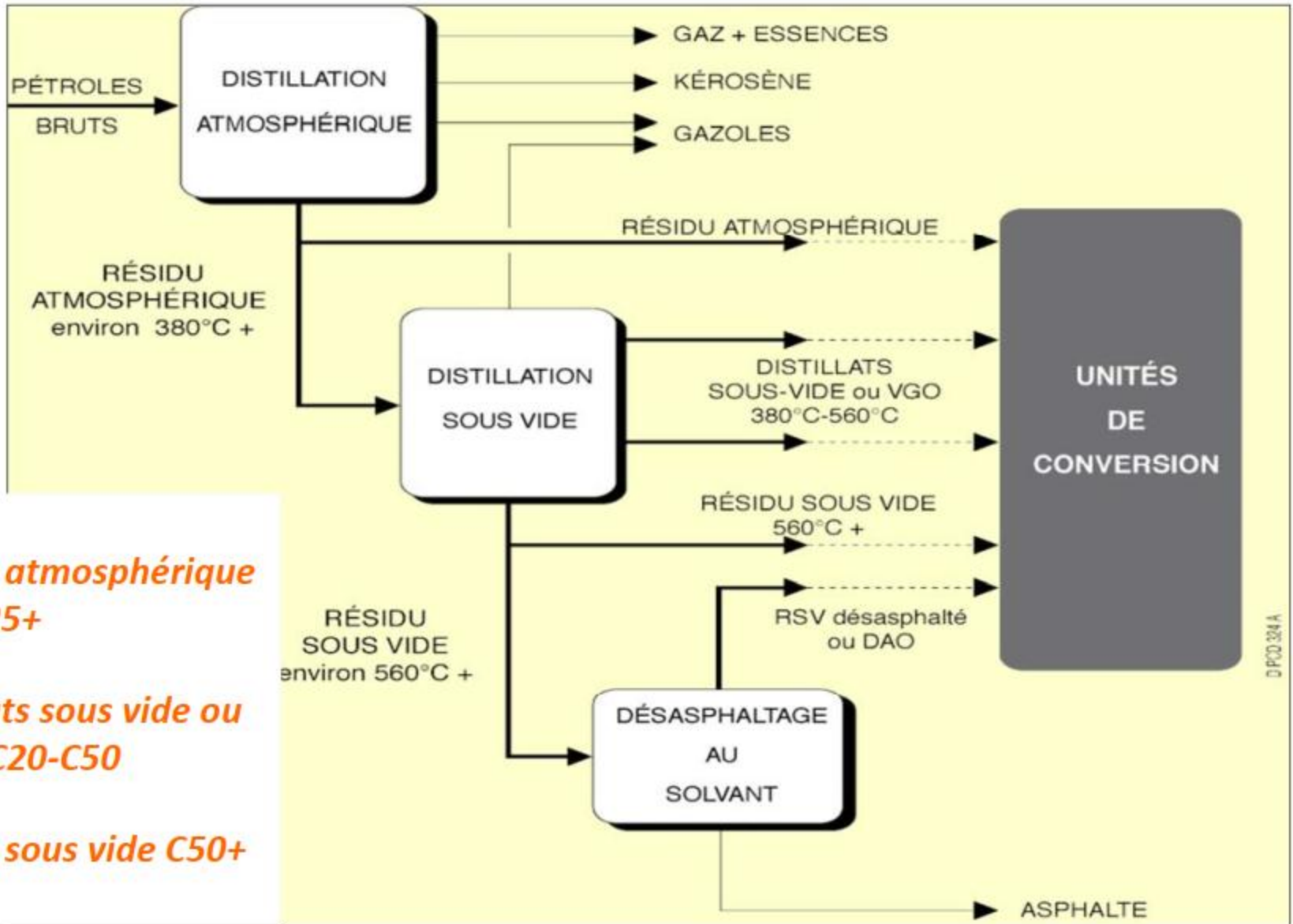
Principe de distillation



Les différentes coupes pétrolières



Conversion des résidus lourds de distillation



- **Résidu atmosphérique C20/C25+**

- **Distillats sous vide ou VGO : C20-C50**

- **Résidu sous vide C50+**

Tours de distillation



Les différentes coupes de la distillation

1 - LA COUPE GAZ COMBUSTIBLE (C₁ - C₂)

Les pétroles bruts contiennent toujours un peu de C₁ et de C₂. Ces hydrocarbures ne correspondent pas à un produit pétrolier commercial. La coupe C₁-C₂ est séparée et elle est utilisée en général comme combustible interne gazeux pour les fours et chaudières de la raffinerie. Elle est aussi appelée coupe "**fuel-gas**".

2 - LES COUPES PROPANE (C₃) ET BUTANE (C₄)

Après d'éventuels traitements d'épuration destinés à éliminer des impuretés gênantes (H₂S-mercaptans-eau), elles servent à constituer les produits **gaz de pétrole liquéfiés (GPL)** : **propane commercial, butane commercial, GPL carburant (GPL-c)**. La coupe butane est également utilisée comme **base carburant** pour ajuster la tension de vapeur des produits commerciaux.

2 - LES COUPES PROPANE (C₃) ET BUTANE (C₄)

Après d'éventuels traitements d'épuration destinés à éliminer des impuretés gênantes (H₂S-mercaptans-eau), elles servent à constituer les produits **gaz de pétrole liquéfiés (GPL)** : **propane commercial, butane commercial, GPL carburant (GPL-c)**. La coupe butane est également utilisée comme **base carburant** pour ajuster la tension de vapeur des produits commerciaux.

3 - LES COUPES ESSENCES (C₅ à C₁₀ - C₁₁)

Elles sont aussi dénommées **naphtas**, et peuvent subir diverses destinations qui sont plus ou moins liées à la **médiocrité de leur indice d'octane**. On distingue ainsi :

- **L'ESSENCE LÉGÈRE** (C₅-C₆ soit 0°C à 80 ou 100°C)

elle peut être vendue comme **naphta pétrochimique** et être utilisée comme charge des **vapocraqueurs (steam cracking)** pour être transformée en éthylène, propylène et autres grands intermédiaires de la pétrochimie.

L'ESSENCE LOURDE (C₇ à C₁₀ / C₁₁ soit 80°C à 180°C environ), d'indice d'octane très bas (RON 20 à 50), mais qui peut être traitée au **reformage catalytique (catalytic reforming)**. Cette unité a pour but essentiel de transformer les hydrocarbures **naphténiques** et **paraffiniques** de l'essence lourde à bas indices d'octane en hydrocarbures **aromatiques** à hauts indices d'octane, et de générer ainsi une excellente base carburant : le **reformat**.

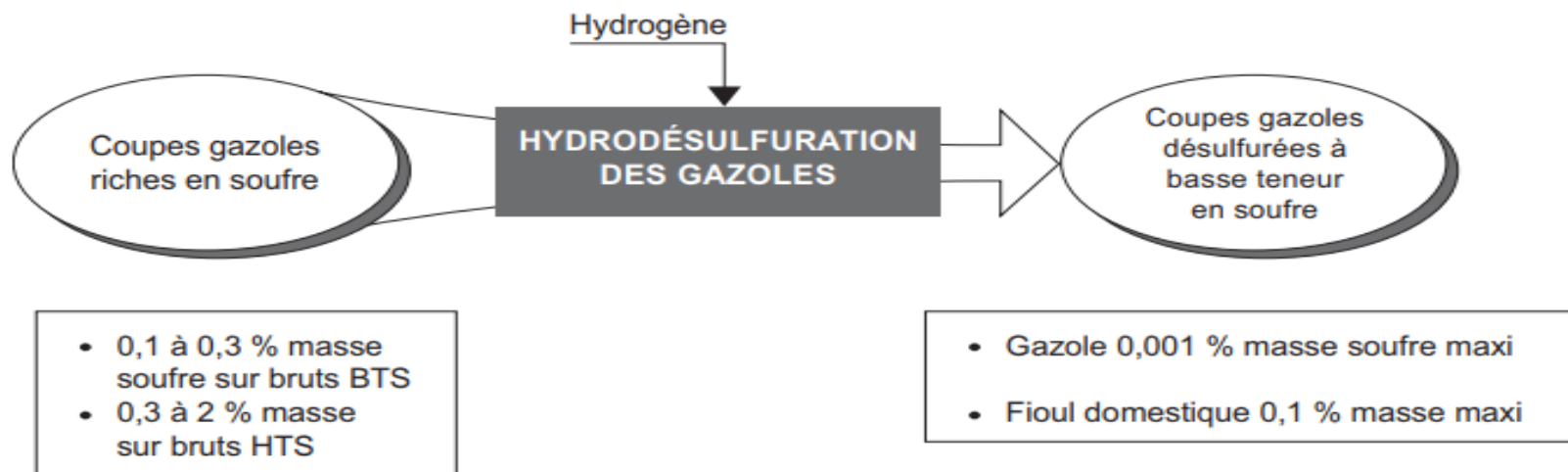
4 - LA COUPE KÉROSÈNE (C₉-C₁₀ à C₁₃-C₁₄)

La coupe kérosène est utilisée pour la fabrication :

- des carburéacteurs, principalement le JET A1
- du gazole et du fioul domestique

5 - LES COUPES GAZOLES (C₁₃-C₁₄ à C₂₀-C₂₅)

Elles sont destinées essentiellement à l'élaboration des **gazoles** et du **fioul domestique**



6 - LES COUPES DISTILLATS (C₂₀-C₂₅ à C₅₀ environ)

Elles correspondent aux fractions les plus légères de la coupe résiduelle 350-380°C+. Elles sont constituées de composés distillables dans une opération sous-vide, à température élevée, ce qui justifie leur appellation de **distillat sous vide** ou **vacuum gasoil**.(V.G.O.)

Ces coupes lourdes se distinguent des fractions résiduelles non distillables par le fait qu'elles contiennent **peu d'asphaltènes et de métaux**.

De ce fait, elles se prêtent plus facilement aux opérations de conversion catalytique.

Leur conversion fait appel essentiellement :

- au **craquage catalytique (FCC)** surtout **producteur d'essences**
- à l'**hydrocraquage** qui génère des coupes **essences, kérosène et gazoles**

7 - LA COUPE RÉSIDU SOUS-VIDE (C₅₀+)

C'est la fraction non distillable du pétrole brut. **Elle est constituée d'hydrocarbures et de composés très lourds non vaporisables à haute température et à pression réduite dans les installations de distillation sous vide**. Cela justifie l'appellation **résidu sous vide** ou « **vacuum residue** » ou encore **fond du baril**. Les rendements en résidu sous vide sont très variables selon les pétroles bruts. Ils sont

Un résidu sous vide est un produit lourd, solide à température ambiante, qui doit être **stocké à plus de 130°C** pour devenir suffisamment fluide afin d'être traité dans les unités de raffinage. Il concentre des hydrocarbures très lourds riches en impuretés comme le soufre, l'azote et l'oxygène et aussi les **asphaltènes et les résines** qui contiennent la majeure partie des métaux (nickel, Vanadium essentiellement) contenus dans les pétroles bruts. Ces métaux compliquent considérablement les traitements de conversion des résidus sur catalyseurs. Cela explique que l'on privilégie pour ce type de charge, les unités de craquage thermique comme le **viscoréducteur** ou le **coker**.

2- Pyrolyse

Processus de décomposition (craquage) des HCs sous l'effet de température (800 °C) et en absence d'oxygène

2-1 Craquage à la vapeur (vapocraquage)(steam cracking):

Le procédé de pyrolyse (vapocraquage), est aujourd'hui le procédé de craquage le plus important et le plus important fournisseur de matières premières pour l'industrie pétrochimique.

Il consiste en la pyrolyse d'hydrocarbures saturés issus du gaz naturel ou du pétrole, en présence de vapeur d'eau. Il produit en premier lieu l'éthylène, mais aussi le propylène et secondairement, selon la charge utilisée, une coupe C4 riche en butadiène et une coupe C5+ (hydrocarbures à cinq carbones ou plus) à forte teneur en aromatiques et plus particulièrement en benzène.

2-2 Caractéristiques des Réactions du Procédé

Les réactions de craquage nécessitent un apport important d'énergie thermique donc un niveau de température élevé. Ces réactions ont lieu dans des fours appelés « fours de pyrolyse ».

Les conditions opératoires du vapocraquage sont les suivantes :

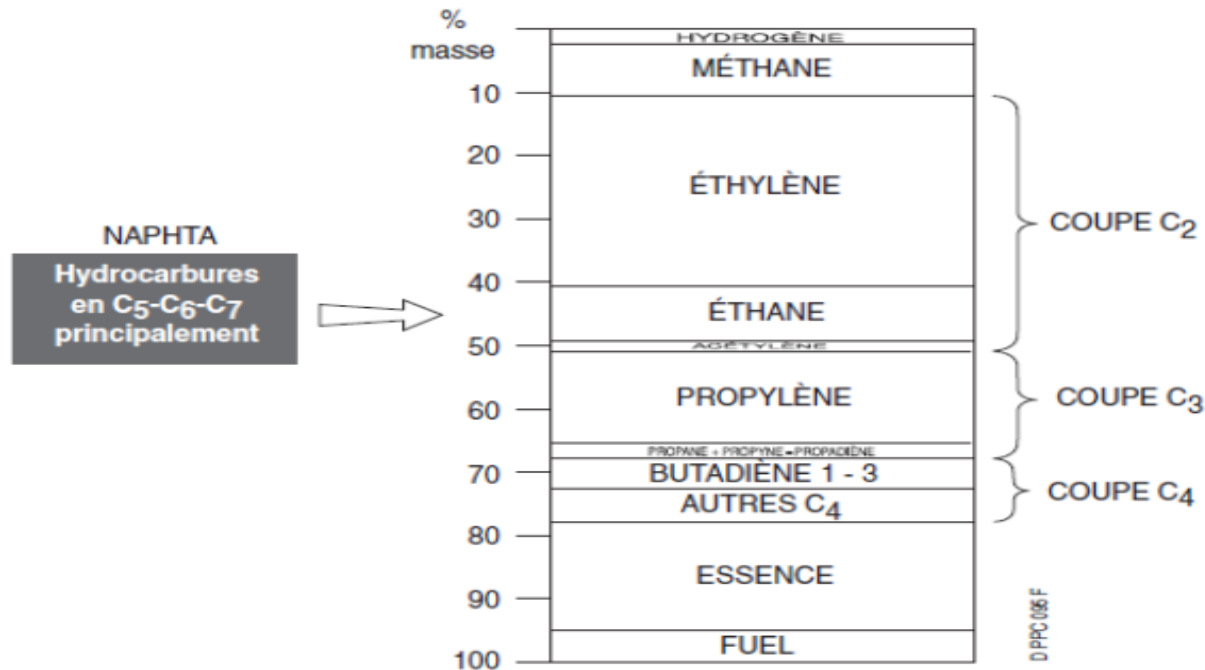
Température : > 800 °C ; Pression : légèrement supérieure à P atm ; Rapport - H₂O/charge = 0,6 t/t ;

Temps de craquage (temps de résidence) : < 1 seconde pour les anciens procédés et quelques millisecondes pour les procédés récents.

2-3 Mise en application du Procédé

Il Consiste à faire passer dans un four tubulaire une charge préalablement mélangée à de la vapeur d'eau portés à haute température pour permettre ainsi de faire le craquage des HCs. Dans cette technique le rôle de la vapeur d'eau est essentiellement d'abaisser la pression partielle des hydrocarbures présents dans le serpentin du four. Cette dilution limite également les réactions parasites conduisant en particulier à des dépôts de coke à l'intérieur des tubes du four. Après une trempe brutale les produits obtenus sont séparés par distillation. On obtient comme produits et avec rendement:

Le schéma ci-dessous représente la gamme des rendements types obtenus à partir de craquage de naphtha.



2-4 Caractéristiques des produits

L'hydrogène peut, après séparation, être utilisé dans des installations d'hydrogénations sélectives des effluents craqués (coupe C₂, coupe C₃, coupe C₄, coupe essence) :

- le **méthane** est un excellent combustible pour les fours de vapocraquage
- la **coupe C₂** représente l'effluent le plus important et contient surtout de l'**éthylène**
- la **coupe C₃** est très riche en **propylène**
- la **coupe C₄** est constituée à peu près pour moitié de **butadiène 1-3**. Elle contient également en proportions notables de l'**isobutène** et du **butène 1**
- la **coupe essence** (C₅ à C₁₀) est très riche en **hydrocarbures aromatiques** et en **dioléfines**. La partie C₆ de cette essence est notamment riche en **benzène** que l'on peut purifier
- le **fuel** très aromatique est un **combustible lourd de médiocre qualité**.

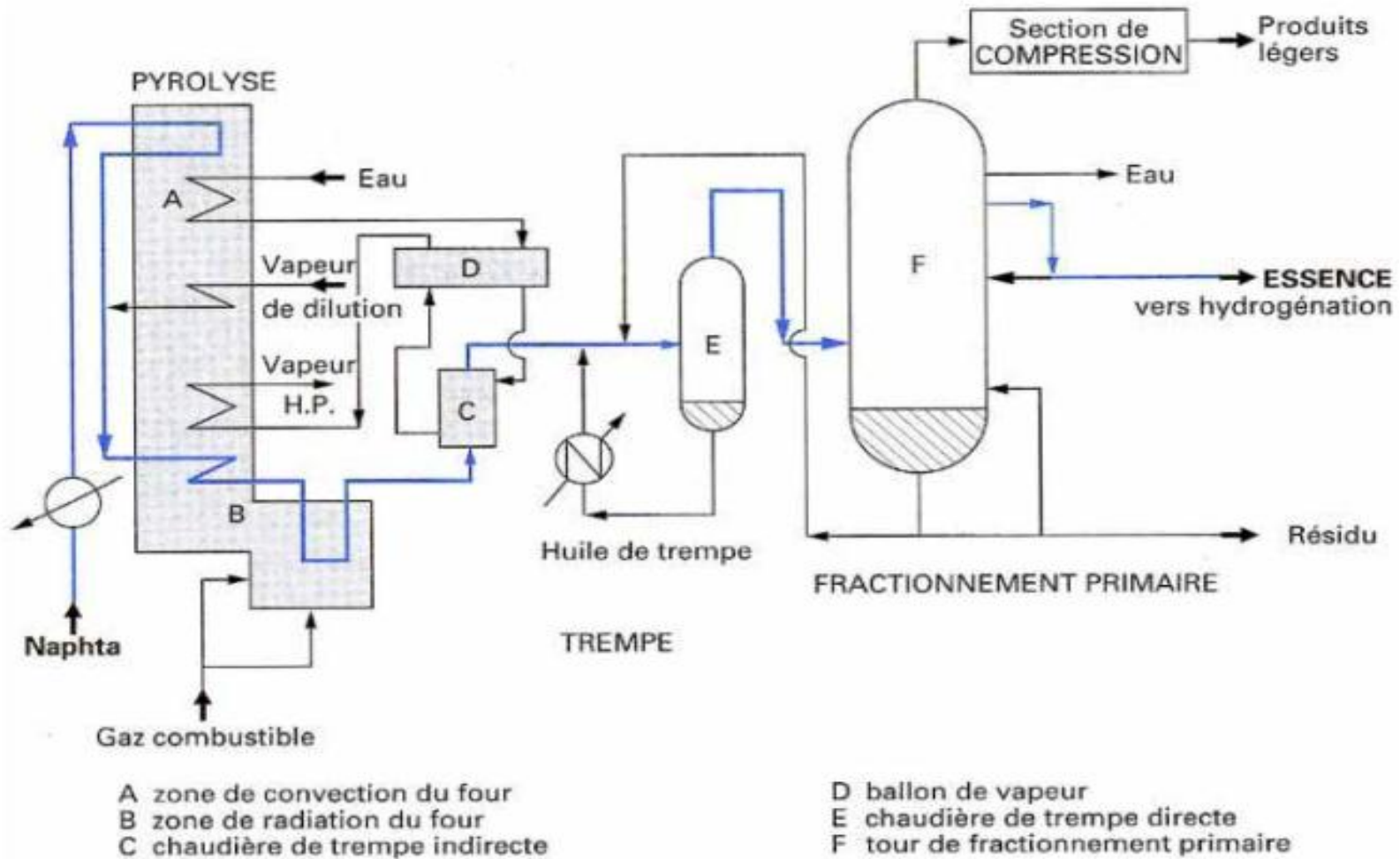
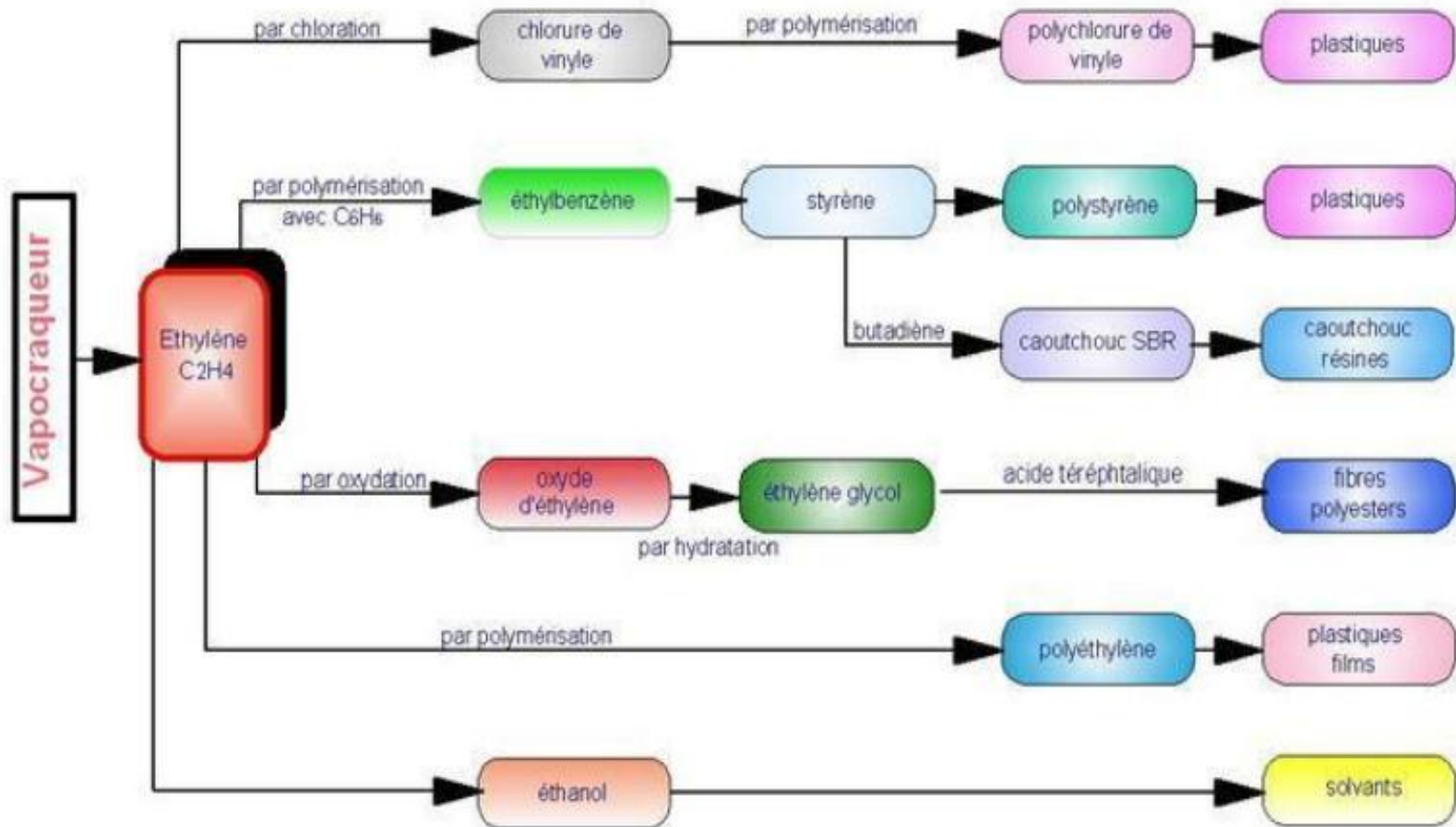


Schéma de la section chaude d'une unité de vapocraquage du naphta

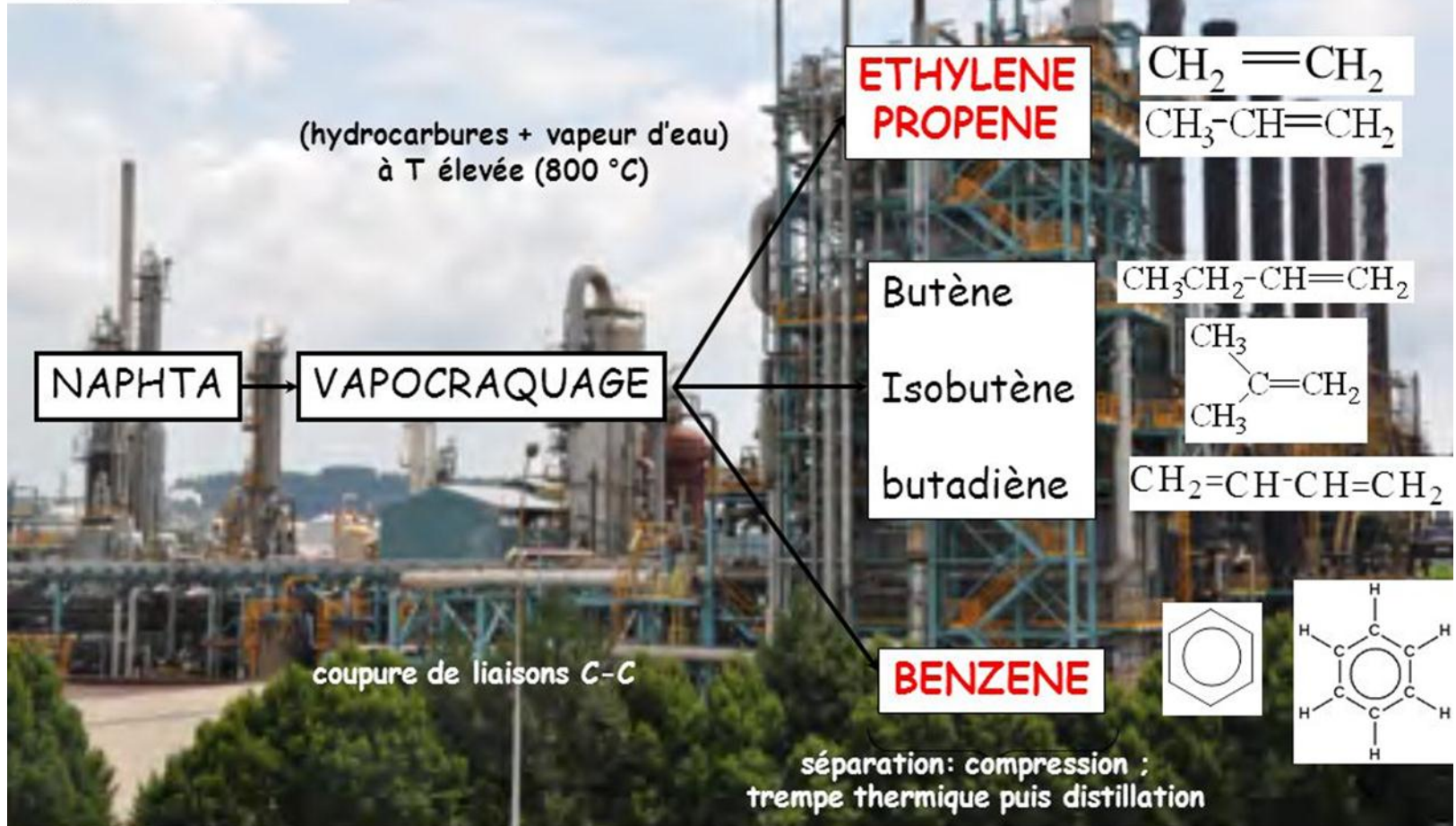
Exemple: industrie de l'éthylène



TRANSFORMATION DE L'ÉTHYLÈNE

1.1 Le vapocraqueur produit les matières premières éthylène;propylène;benzène qui vont permettre d'alimenter les autres unités ou usines du site.

vapocraqueur



3- La viscoréduction

La viscoréduction est un procédé qui fut spécifiquement conçu pour réduire la viscosité des résidus atmosphériques ou sous vide, destinés à être envoyés au Pool de Fiouls Lourds.

Le procédé de viscoréduction est également évalué vis-à-vis des pétroles bruts extra lourds afin de réduire sur place leur viscosité, et de rendre possible leur transport par pipeline.

Ce procédé est utilisé aujourd'hui dans le raffinage et produit jusqu'à 15-20 % d'une coupe pétrolière ayant une volatilité inférieure au gazole sous vide, avec pour résultat une réduction de la production de fioul lourd.

La viscoréduction est un procédé peu coûteux en terme d'investissement.

La viscoréduction est simple et facile à installer à l'extérieur d'une raffinerie.

3-1 Type de la charge

Résidu atmosphérique
Résidu sous vide

3- 2 Conditions opératoires

Température (430-490°C)

Pression (entre 5 et 12 bar selon que le résidu est long ou court)

Taux de conversion (peut atteindre 12%)

3- 3 Types de procédés :

1- Viscoréduction sans chambre de maturation

- Le réacteur est limité aux tubes de chauffage

2- Viscoréduction sans chambre de maturation

Utilisation d'une chambre de maturation pour compléter la conversion déjà engagée dans l'élément chauffant

3-4 Avantages de la chambre de maturation:

Réduction de la consommation du fioul(15%) et abaissement de la température du four (20-30°C)

Augmentation de la durée entre deux décokages

Meilleure sélectivité et réduction du cout.

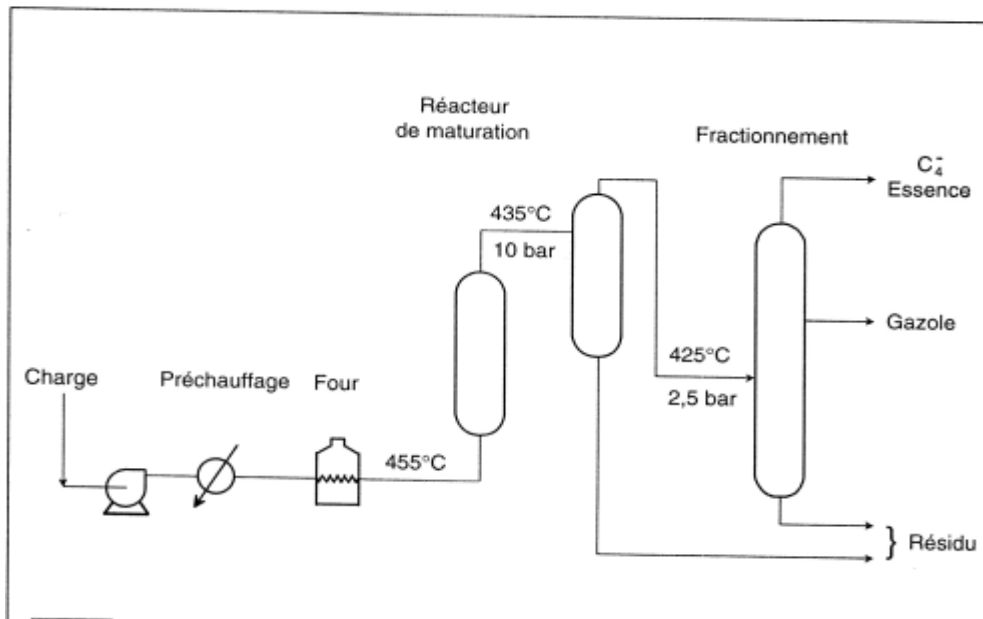


Schéma de principe d'une unité de viscoréduction avec chambre de maturation

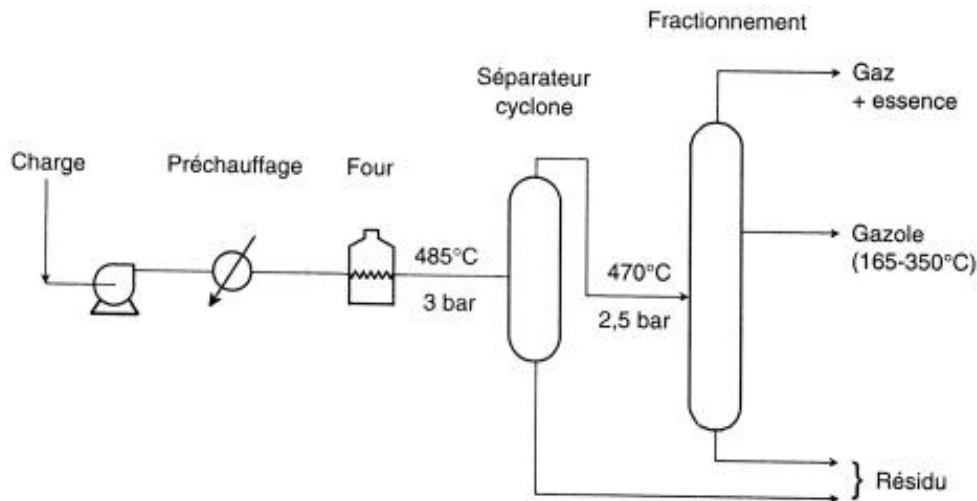
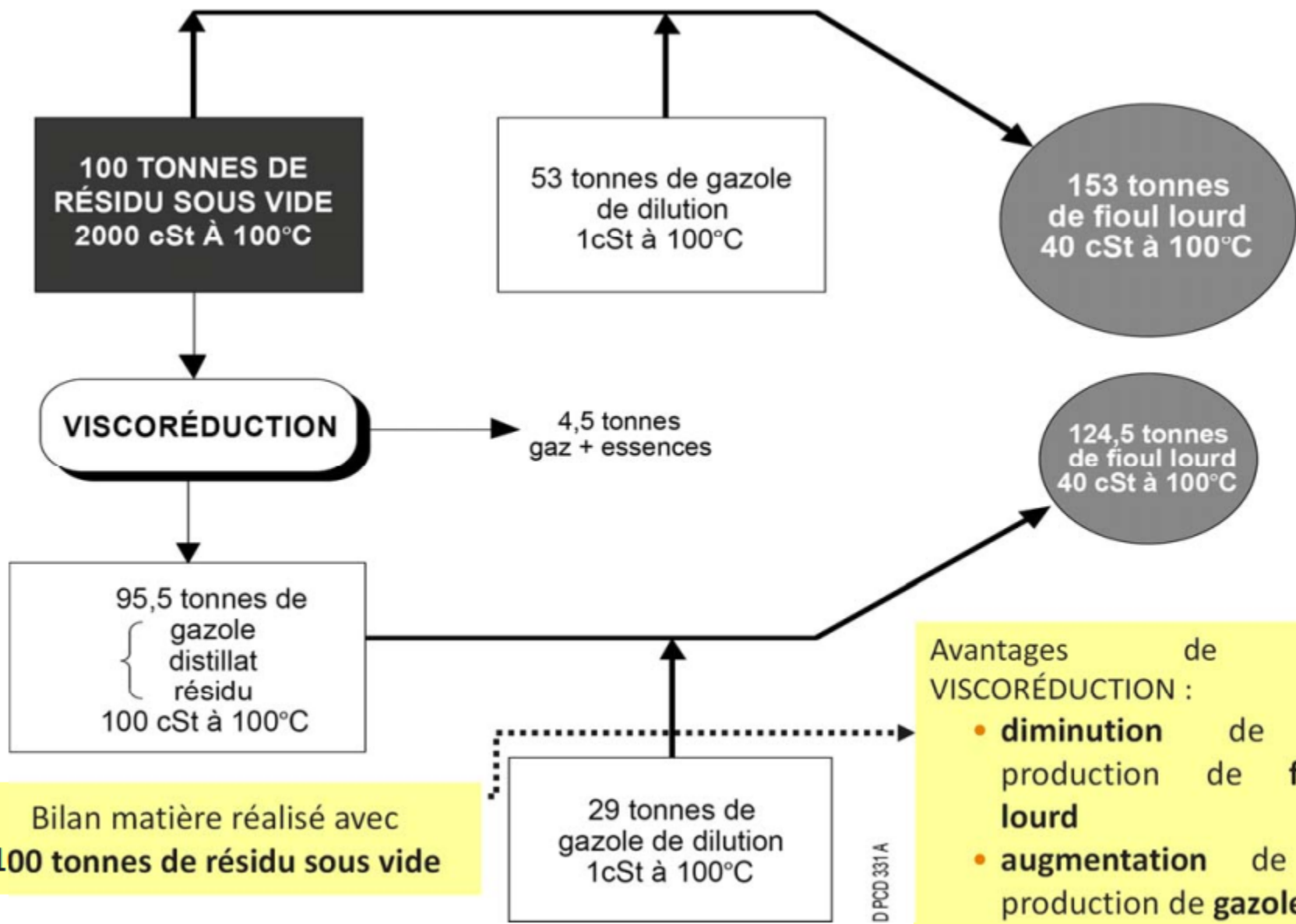


Schéma de principe d'une unité de viscoréduction



Bilan matière réalisé avec
100 tonnes de résidu sous vide

Avantages de la
VISCORÉDUCTION :

- diminution de la production de fioul lourd
- augmentation de la production de gazole

DPCD 331A

3-5 Rendements habituels et destination des produits

1- GAZ : 1 à 3 % masse

Lavage amine pour retirer H₂S et pour récupération de GPL

2 - ESSENCE : 3 à 6 % masse

Naphta HDT et reformage catalytique

3 – GAZOLE Atmosphérique : 8 à 15 % masse

Diesel HDT et mélange avec gazole straight run

4 – GAZOLE sous vide : 10 à 20 % masse (pas toujours recouvré)

**Reste dans le Pool de Fioul, ou charge supplémentaire aux unités FCC
ou hydrotraitements de VGO (Vacuum Gasoil)**

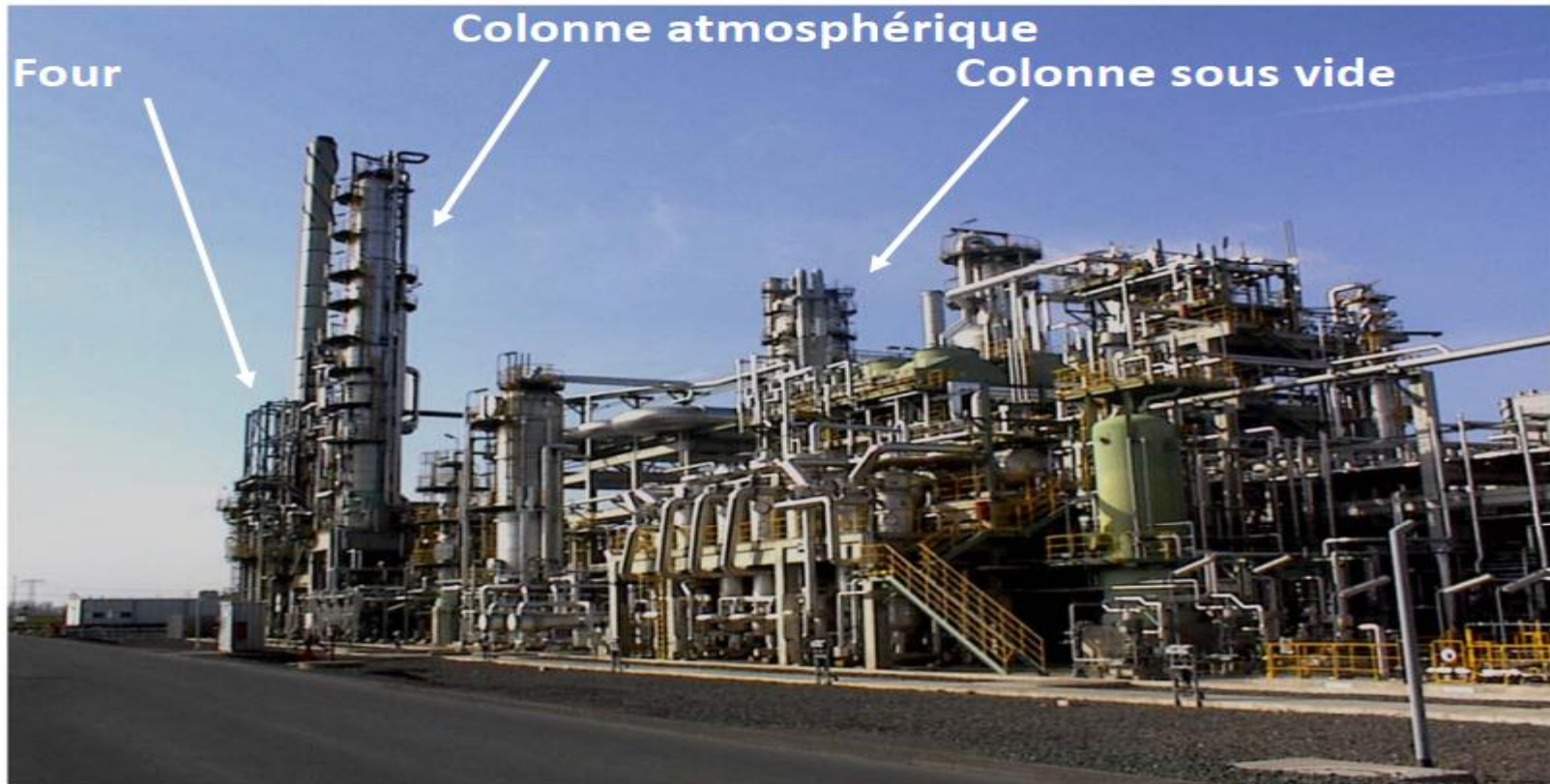
5 – Résidu sous vide : 65 à 80 % masse

Base pour le Pool Fiouls Lourds, parfois ajouté au bitume

Comparaison entre les deux procédés de viscoréduction

Avantages Serpentin / Maturateur	Craquage par serpentin	Craquage par maturateur
Rendements	→ Rendements supérieurs en gaz (+0.5 % masse max) → Stabilité légèrement meilleure du combustible	→ Rendements meilleurs ou plus sélectifs
Opérabilité	→ Opération de décockage plus facile et durée d'exécution plus courte (4-6 mois) → La température de sortie plus élevée rend possible une autre récupération HGO	→ Meilleur contrôle du procédé, plus simple → Durée d'exécution plus importante (1 an) → Moins de perte de chaleur par vapeur
Services		→ 10-15 % de combustible net en moins
Investissement	→ Pas de maturateur	→ Four plus petit → Moins d'équipement pour la récupération de chaleur → Moins d'énergie de pompage en raison d'un Delta P plus faible → Dans l'ensemble, 10 % d'investissement de moins qu'avec le craquage par serpentin

Unité de viscoréduction



Références bibliographiques

- 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- A. Boumaza, A. Menidjel, *Introd. a l'indust. Petro. et gaz*. Cours IAP Skikda. (2015).
- 4- C. Raimbault, G. Lefebvre, *Vapocraquage des hydrocarbures*, Technique de l'ingénieur, **J 5 460**. (1999)

4- 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.

4-1 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.

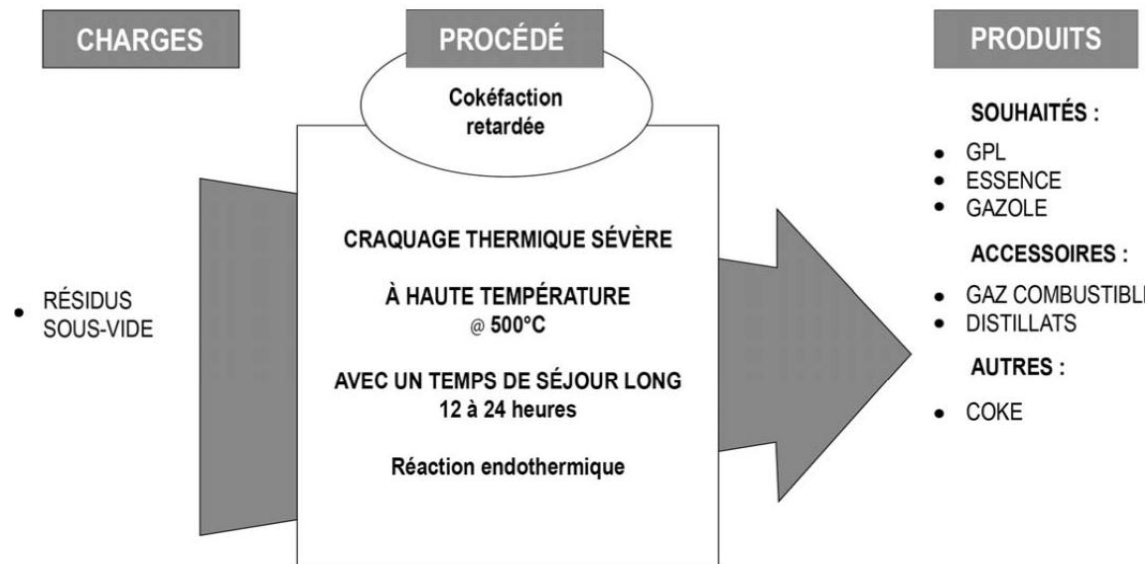
4-2 Composition de l'unité de cokéfaction :

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



4-4 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

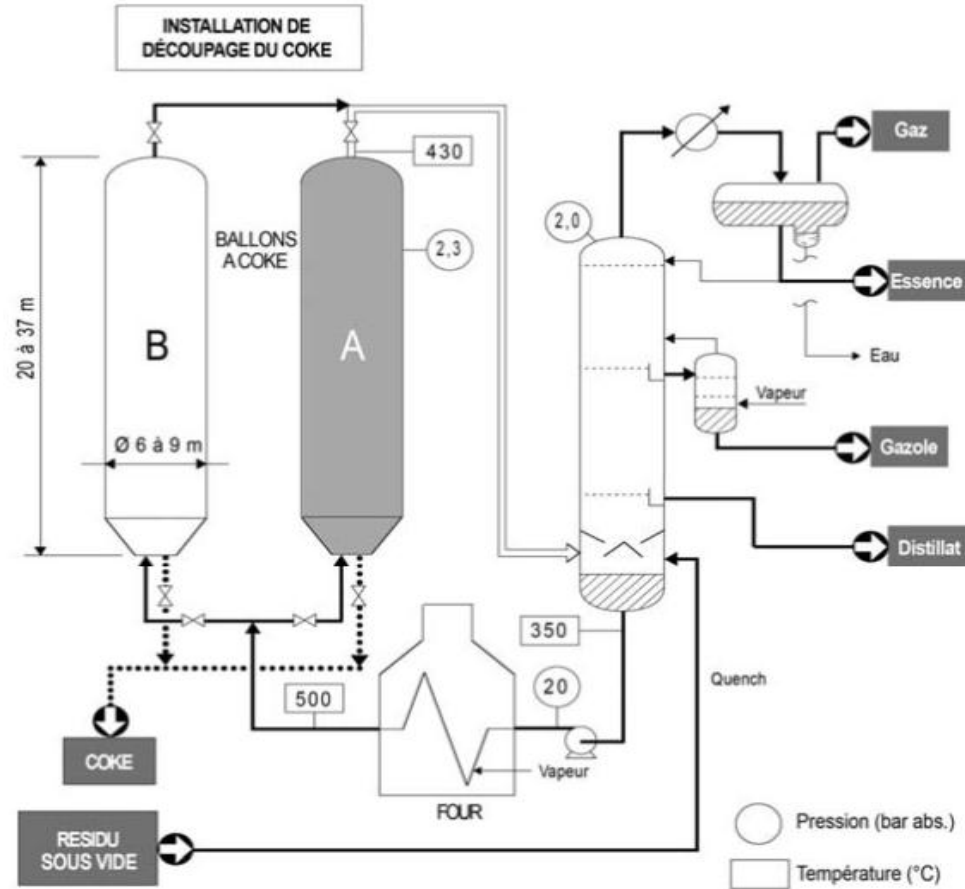
une pression comprise entre 4 et 8 bar (uniquement dans les produits de coke de grande qualité. Normalement, pour le coke combustible, la pression est comprise entre 1 et 2 bar) pendant que les vapeurs sont envoyées vers la tour combinée pour être séparées en différents flux de produits puis recyclées.

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.

4-5 Schéma du procédé :



4-6 Produits :

1-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.

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

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

4-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.

5-Hydrocraquage :

5-1 Notion d'Hyd.craq.

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 carburacteur et du gazole. Il peut être utilisé, aussi, pour la préparation de charges pour le vapocraquage.

5-2 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.

Exemple:

Naphta -----» propane+ butane ;

DSV-----» naphta, carburacteur, gazole ;

Kérosène-----» naphta

5-3 Type de procédés: : L'hydrocraquage existe sous deux formes :

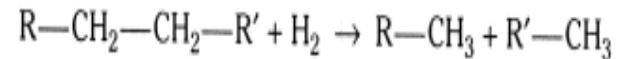
- 1) Hydrocraquage doux (20 à 40% de taux de conversion, basse pression (60-80 bar)
- 2) Hydrocraquage conventionnel (70 à 100% TC, distillat lourds à HT pression(100 – 200 bar)

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

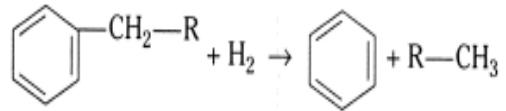
5-4 Type de réactions mise en jeu

- 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 :

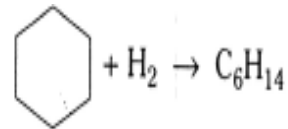
R^{xn} hydrocraquage simple



R^{xn} d'hydrodésalkylation



R^{xn} d'ouverture de cycle.



5-6 Schéma du procédé :

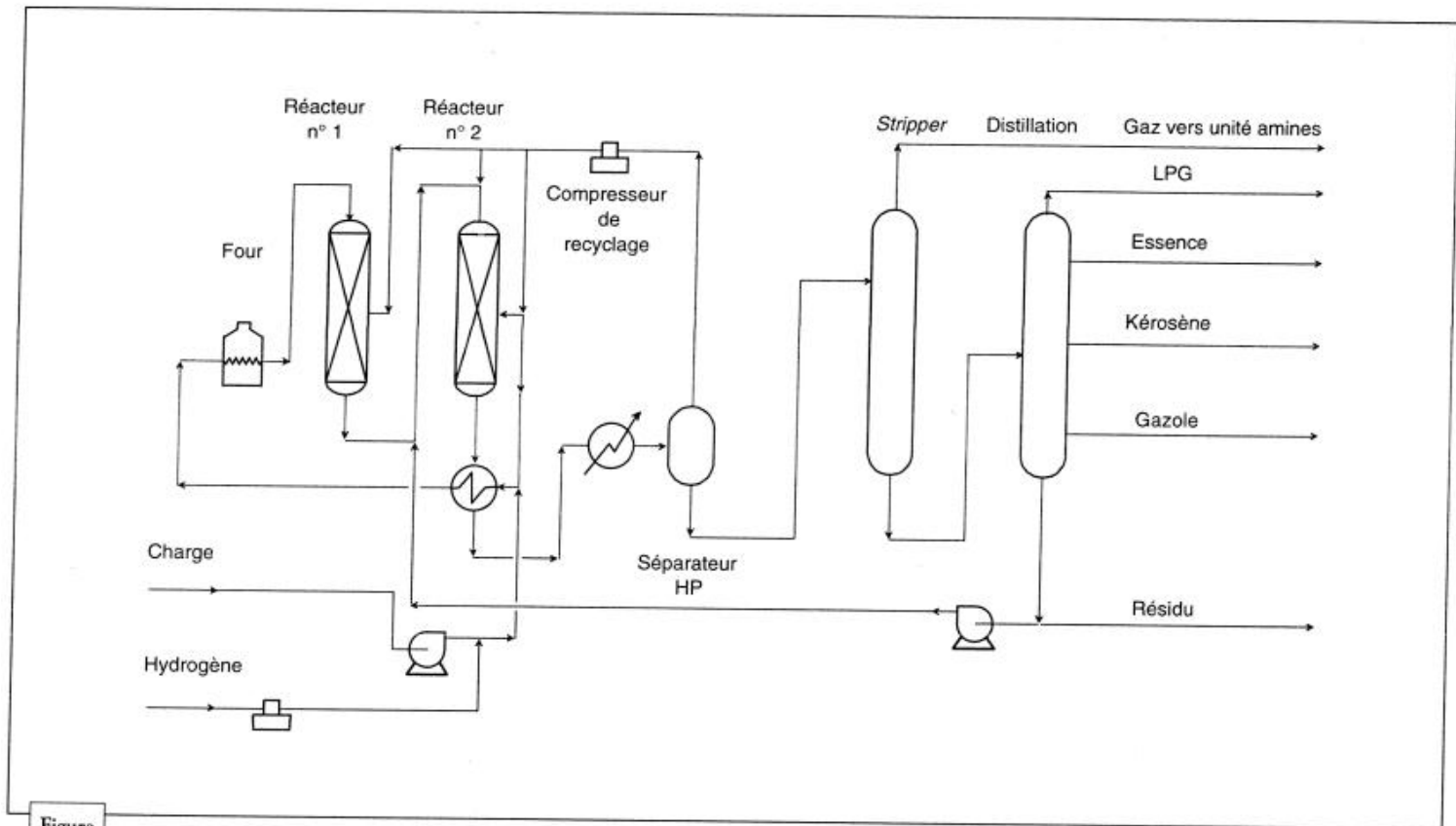


Figure
10.8

Hydrocraquage en une étape.

Chapitre 02

(Craquage thermique, craquage catalytique, reformage catalytique)

1-Craquage thermique :

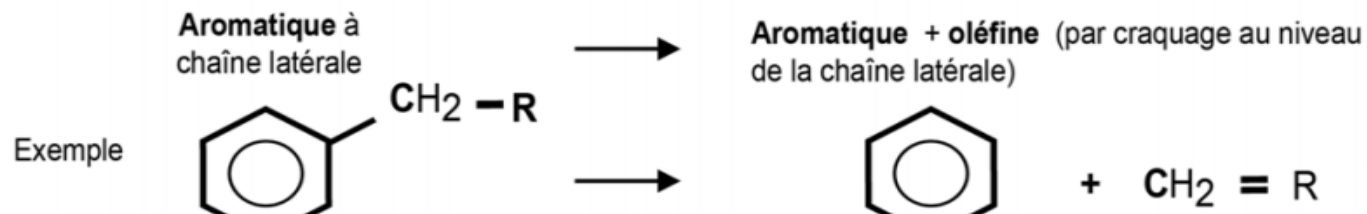
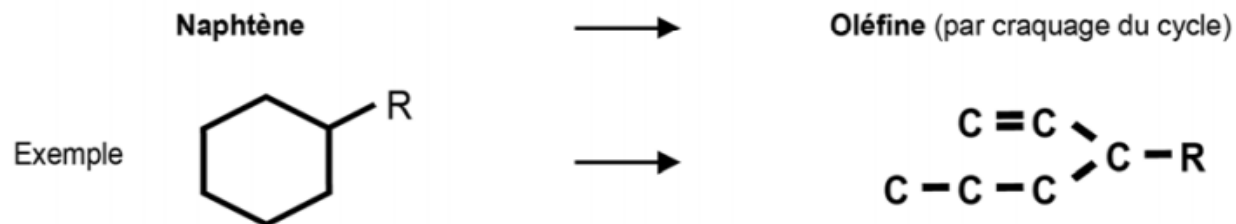
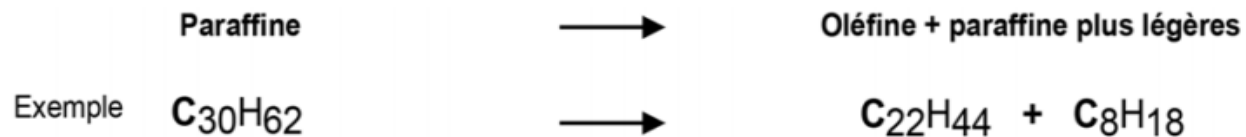
Le craquage thermique est le procédé de transformation des HCs qui met en jeu la température comme agent d'activation. Il est endothermique, et par conséquent, l'organe essentiel dans tous les procédés est le four. Le reste de l'appareillage permet de séparer les produits. Il consiste en la rupture des 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.

1-1 Réactions 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)**



1-2 Description du procédé :

Il comprend (schéma ci-dessous) un four du type cabine, horizontal. Un serpentín traverse la zone de convection, puis la zone de radiation. La charge a craquer, pompée dans le serpentín, est portée a un température dont le niveau dépend de sa nature et du degré de conversion qu'on désire lui faire subir : de 400 à 500 °C pour les fuels et bruts réduits, de 480 à 530°C pour les gasoils, 510 à 600 °C 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.

1-3 Schéma du procédé :

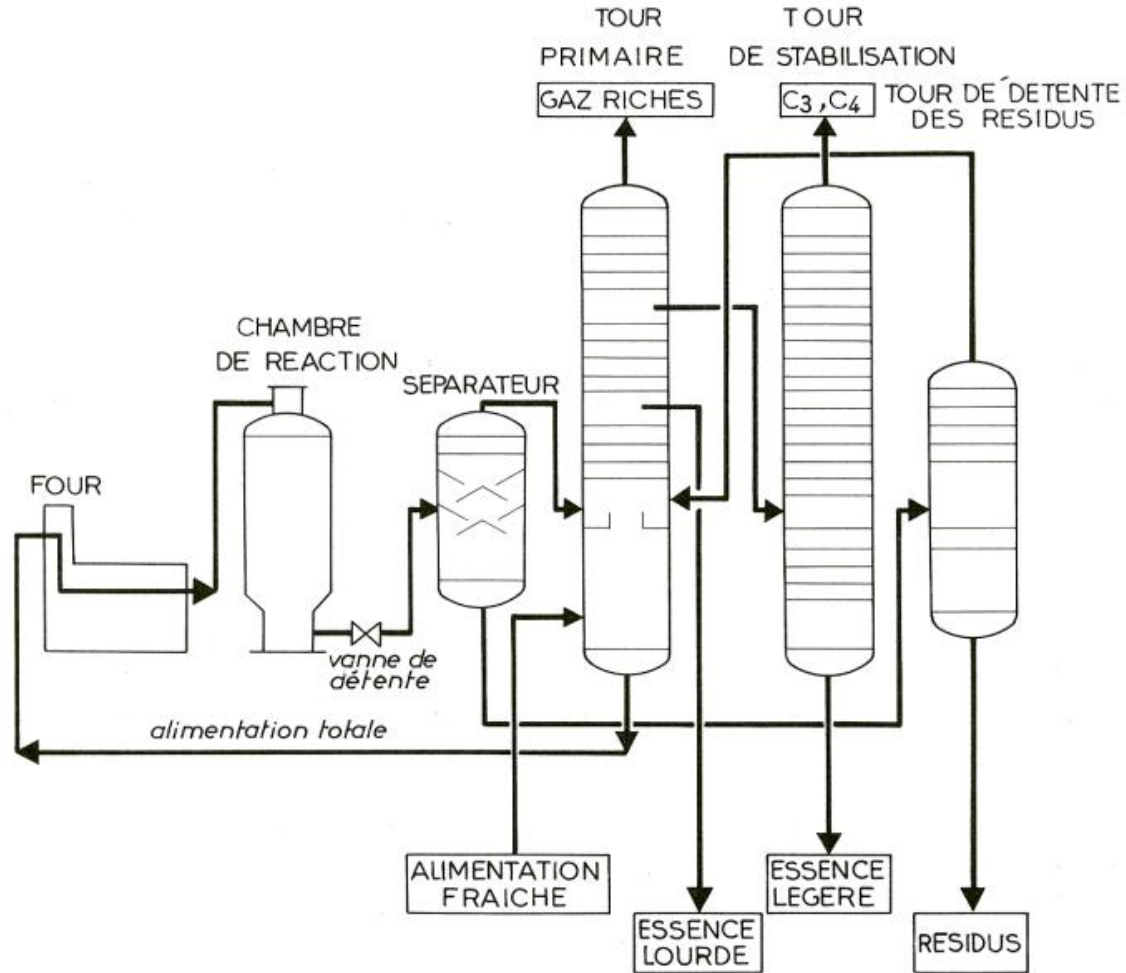


Schéma d'une installation classique de craquage thermique

2-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).

2-1 Charge :

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

2-2 types de procédés :

On distingue généralement deux 02 types de procédés :

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

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

2-3 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.

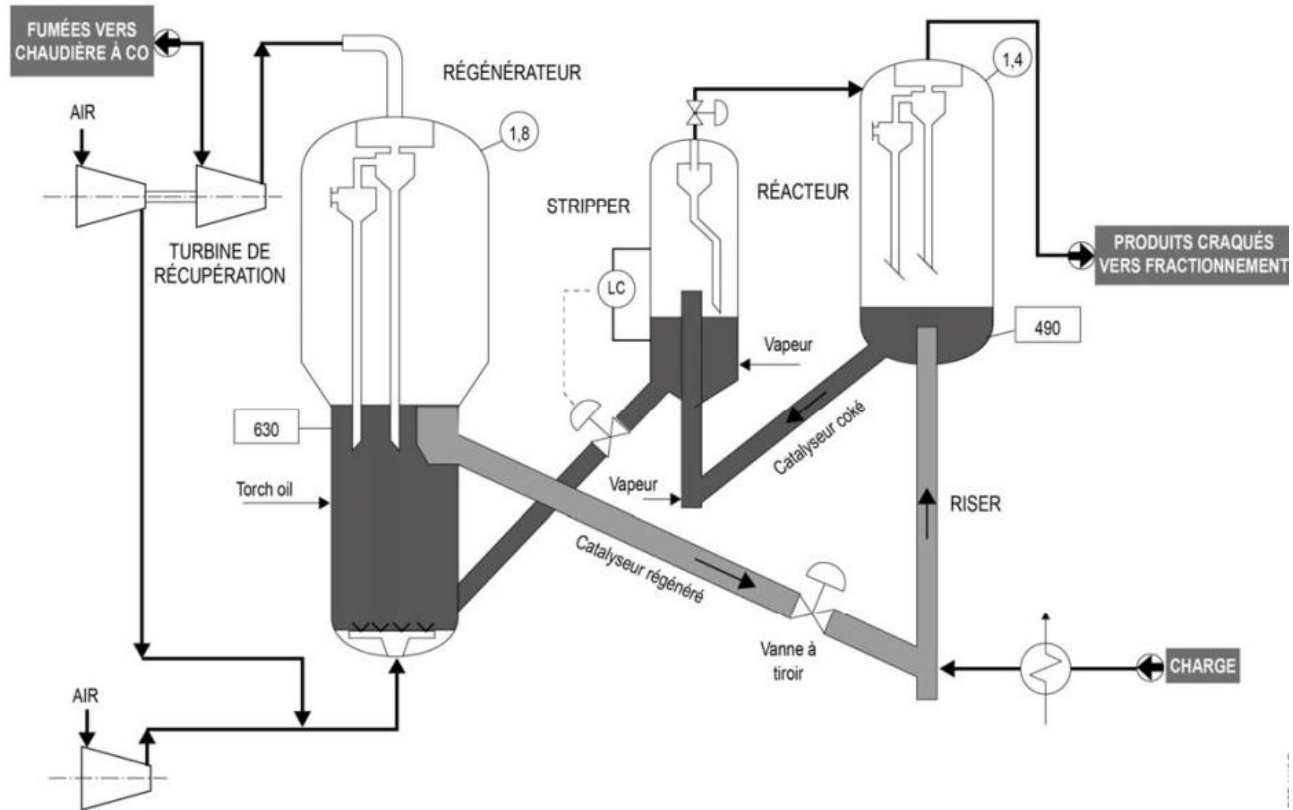
2-4 Produits FCC :

- 1- **Gaz** (3 à 5%), C_2 , H_2S nécessite un traitement.
- 2- **Coupe C_3** (5 à 8%) récupération du propylène ;
- 3- **Coupe C_4** (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 CH_3OH ou $EtOH$ + isobutène C_4H_8 (FCC) -----» $CH_3 O C_4H_9$ (MTBE) ou $C_2H_5 O C_4H_9$, augmente RON et MON de l'essence FCC.

2-5 Schéma du procédé : (FCC Shell sur VGO)



3-Reformage catalytique

3-1 Principe :

Le reformage catalytique est, depuis son origine en 1939 aux États-Unis, un procédé de raffinage des essences, mais il assure aussi une partie non négligeable de l'approvisionnement de la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques. Il s'opère à des températures élevées (450-520 °C) et à pression modérée (4-30 bar) sur un catalyseur bifonctionnel (metal (platine) pour catalyser les R^{xn} de déshydrogénations et fonction acide pour catalyser les R^{xn} d'isomérisations (chlorure d'alumine)) dans trois ou quatre réacteurs en série et en présence d'hydrogène (H₂/charge = 4 à 6 mol/mol).

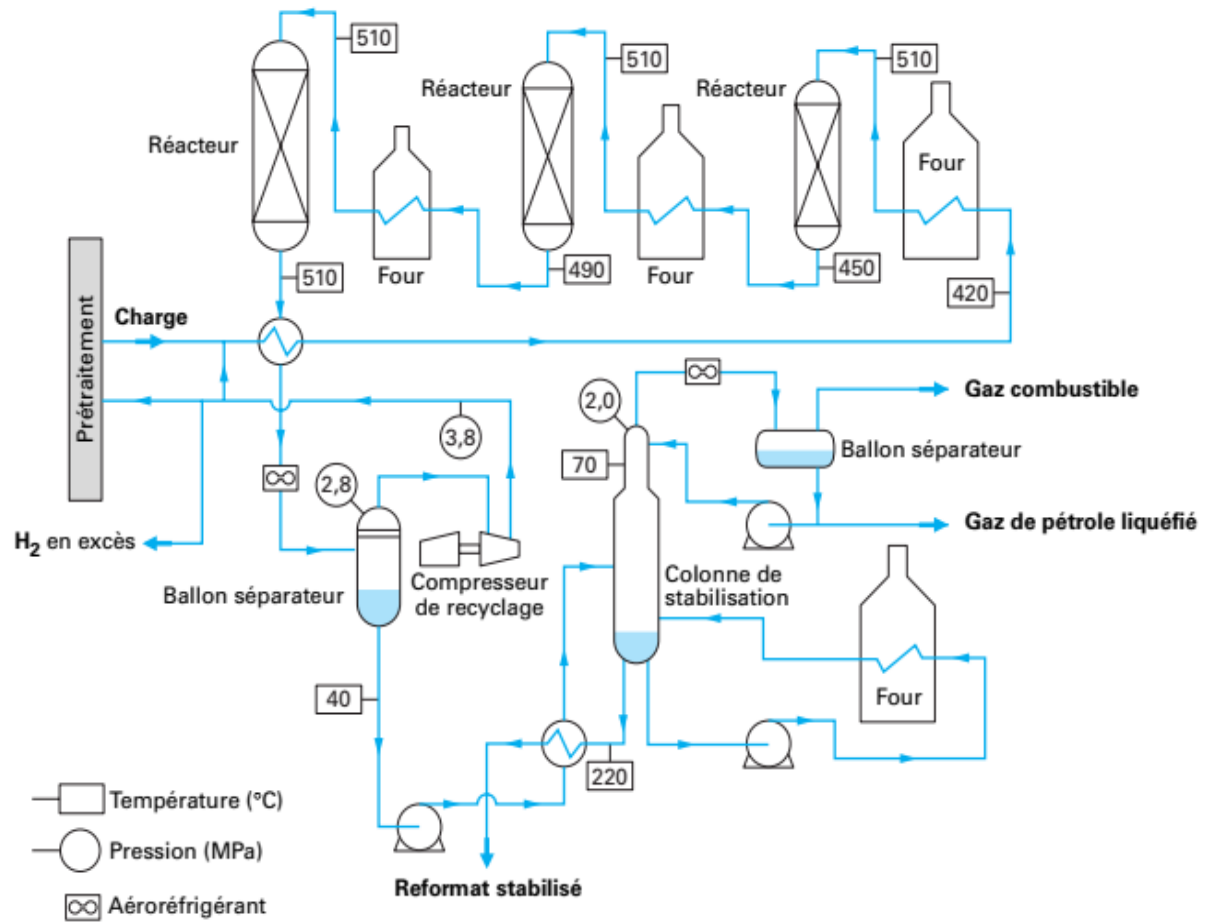
3-2 types de réactions mise en jeux:

- Transformation des naphthènes et des paraffines en aromatiques (R^{xn} d'aromatisation) ;
- Transformation des paraffines longue en paraffine plus courtes (R^{xn} d'hydrocraquage) ;
- Formation du coke (R^{xn} parasite).

3-3 Types de procédés : On distingue deux types :

Procédé semi régénératif et Procédé régénératif .

3-3 Schéma du procédé :



Reformage catalytique semi-régénératif classique



3-4 Produits RF :

1- Gaz riche en H₂ (1 à 4% de la charge) ;

2- Gaz combustible (essentiellement le méthane et l'éthane 1 à 4 % par rapport à la charge)

3- Gaz de pétrole liquéfié GPL (propane 2à 8 % pour la coupe C3 et n butane 3 à 10% et isobutane pour la coupe C4);

4- Reformat.(produit essentielle de l'unité de RC, constitue 65 à 85 % par rapport à la charge)

3-5 En bref :

- **Le reformage catalytique est une unité indispensable pour la production de carburants-auto de haute qualité**
- **Il produit l'hydrogène nécessaire aux hydrosourcés classiques**
- **C'est un producteur essentiel de Gaz de Pétrole Liquéfiés**
- **Il consomme beaucoup d'énergie : de 5 à 8 tonnes de combustible pour 100 tonnes de charge**
- **Le reformage catalytique est aussi l'unité de base de la pétrochimie pour la production des hydrocarbures aromatiques**

4- Production des aromatiques :

1- Procédés **BP-UOP Cyclar** ;

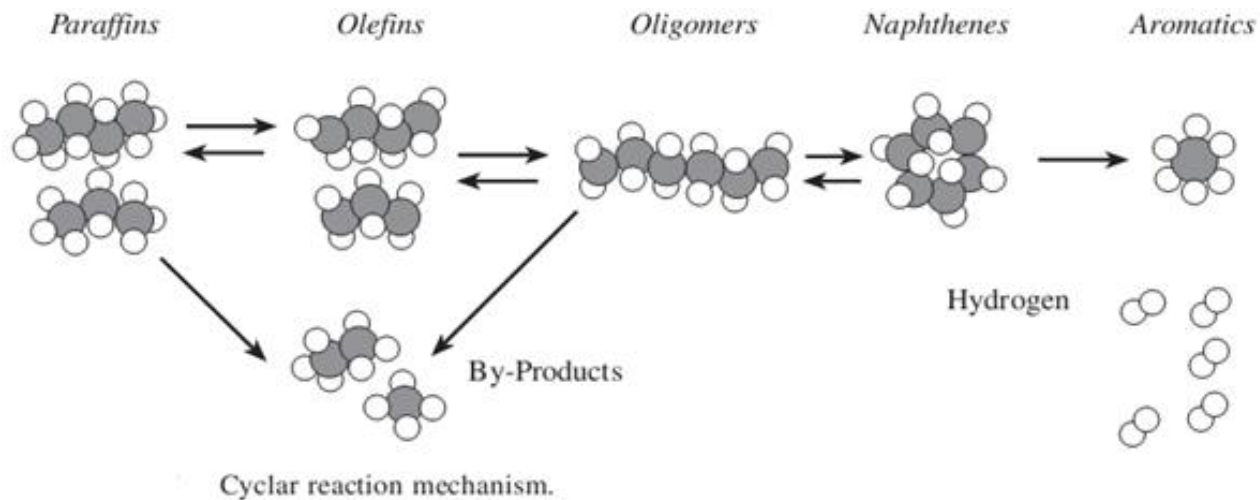
2- Procédé **UOP Isomar** ;

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.



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 :

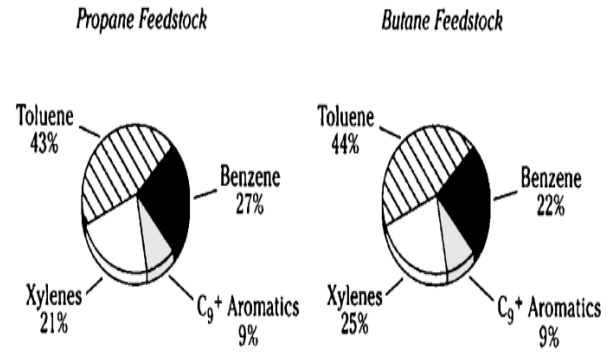
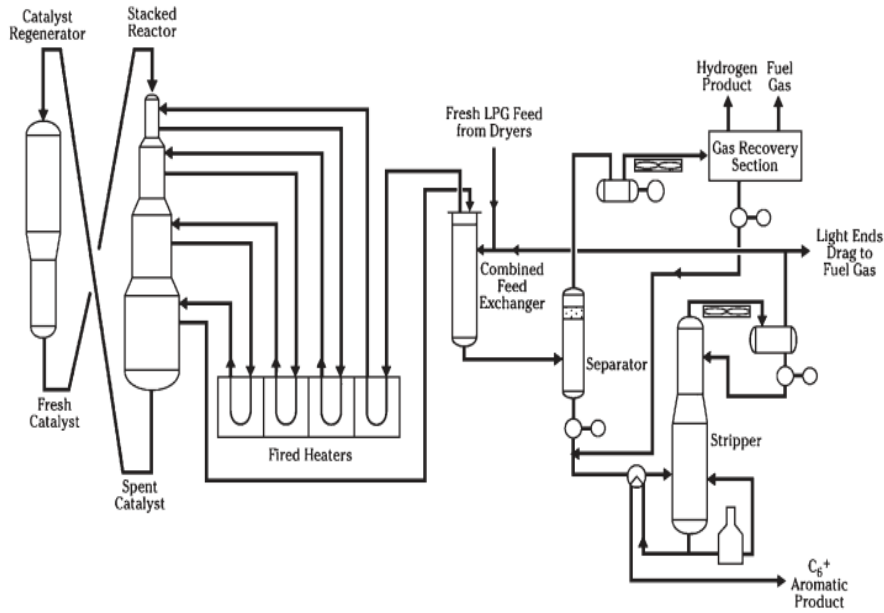


FIGURE 2.4.4 Cyclical aromatic product distribution.

Procédé UOP Isomar

1-Principe :

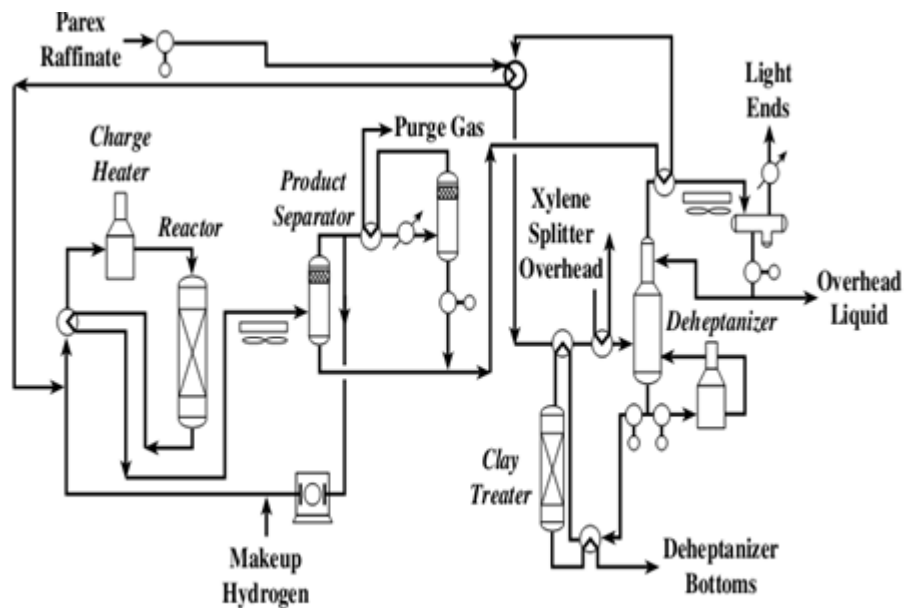
The UOP Isomar* process is used to maximize the recovery of a particular xylene isomer from a mixture of C₈ aromatic isomers. The Isomar process is most often applied to *para*-xylene recovery, but it can be used to maximize the recovery of *ortho*-xylene or *meta*-xylene. The term *mixed xylenes* is used to describe a mixture of C₈ 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

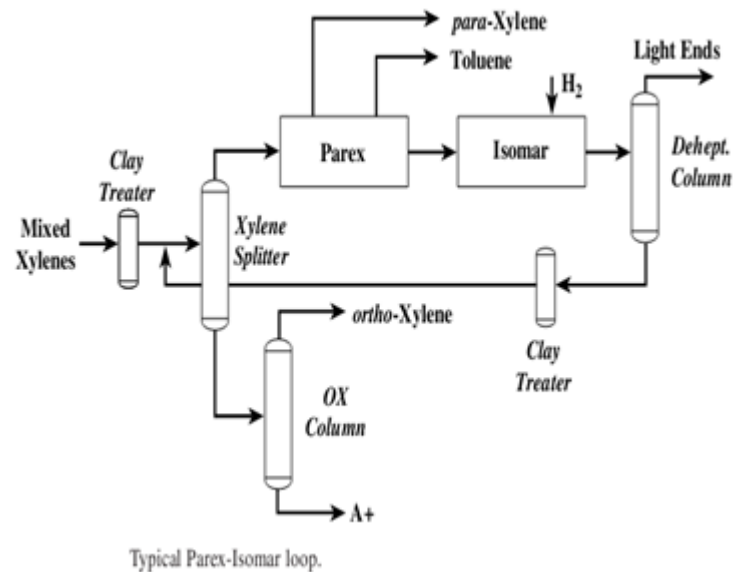
An Isomar unit is always combined with a recovery unit for one or more xylene isomers. Most often, the Isomar process is combined with the UOP Parex process for *para*-xylene recovery (Fig. 2.5.1). Fresh mixed-xylenes feed to the Parex-Isomar loop is sent to a xylene column, which can be designed either 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 make-up 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



Isomar flow diagram.



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 :

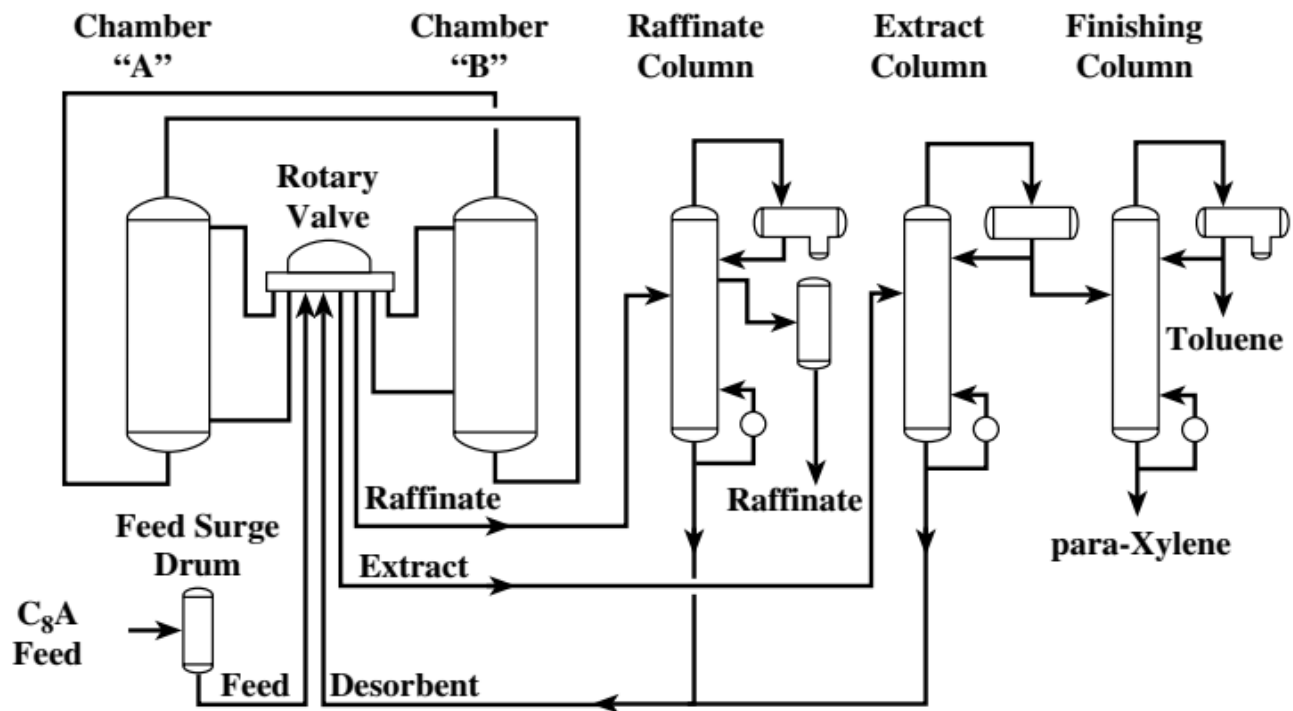
The flow diagram for a typical Parex unit is shown in Fig. 2.6.4. The separation takes place in the adsorbent chambers. Each adsorbent chamber is divided into a number of adsorbent beds. Each bed of adsorbent is supported from below by specialized internals that are designed to produce highly efficient 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:



Chapitre 03

1-Déshydrogénation :

1-1 Procédé UOP Oleflex : (Pour la production des oléfines légères).

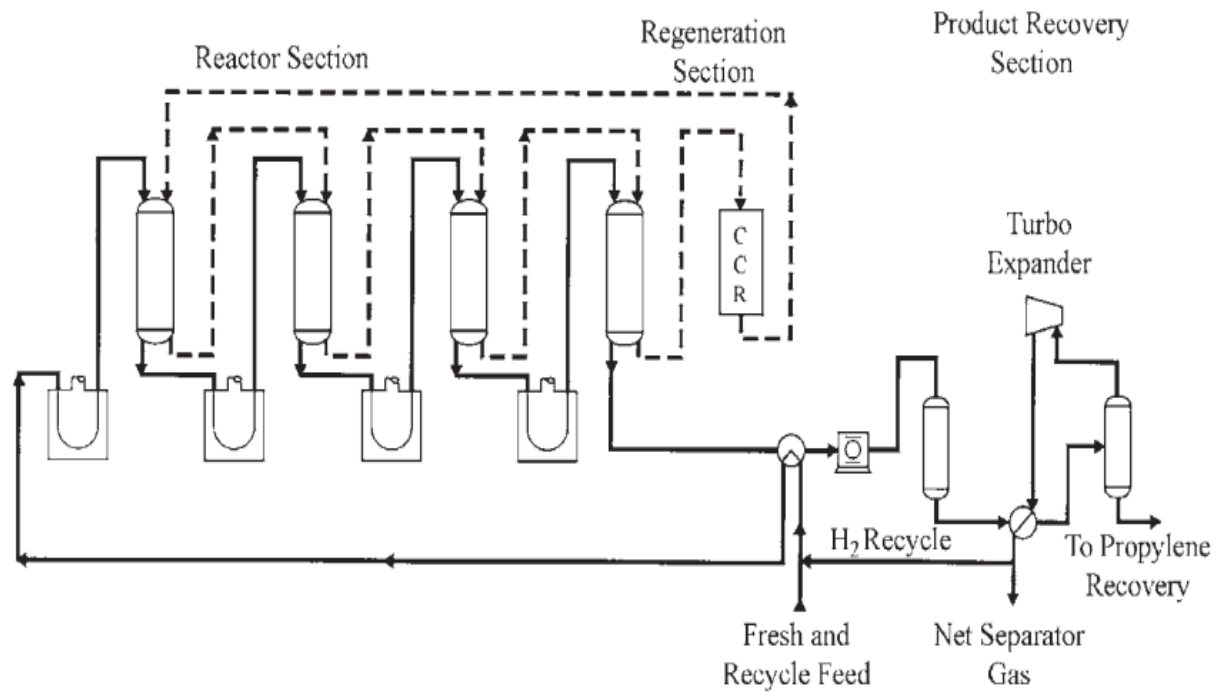
C'est un procédé de déshydrogénation catalytique pour produire des oléfines légères à partir de leurs paraffines. Il peut déshydrogéner le propane, l'isobutane, le n-butane ou l'isopentane comme charge (mélangés ou séparément). Ce procédé a été commercialisé à partir de 1990. En 2002 environs 1250000 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, compressé et séché afin d'enlever l'eau et l'H₂S)
- 3-** Section de régénération du catalyseur (combustion du coke).

2- Schéma du procédé :



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).
- 5- M. D. Dumas, *Traitement des coupes légères et des distillats moyens*, cours IAP HM. (2015).
- 6- J. J. Antos, A. Aitani, *catalytic naphta reforming*, 2 éd. USA, 2004.