



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



N° d'ordre : M2 /GPM/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés des matériaux

Thème

PROCEDE D'HYDRODESULFURATION DES GASOILS

Présentés par :

- 1- Mr. AMEUR MESSAFAH Mohamed
- 2- Mr. TIRENIFI Mohammed Habib

Soutenu le 17/07/2019 devant le jury composé de :

Présidente :	Dr.CHERID Samira	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	Dr.AGUEDAL Hakim	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Dr.MEGROUSS Youcef	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements

La réalisation de ce projet n'aurait pu être possible sans la contribution de plusieurs personnes. Nous désirons donc remercier sincèrement les différents acteurs qui ont, grâce à leur savoir, leurs compétences, pu nous aider à compléter notre formation Professionnelle.

Tout d'abord, mes vifs remerciements, qui ont nous aider de par leurs expérience dans le domaine du raffinage du pétrole aux : Mr A. Hellal, Mr R. Bengribi, Mr B. Noureddine et Mr Mahmoudi.

Je souhaite également à remercier Mr. MEGROUSS Youcef pour son aide précieuse ses conseils et ses encouragements et les membres des jurés

Nos remerciement vont également au tous les agents de la raffinerie qui aide nous pour termines se travaille, et pour tous les enseignants de la faculté ST surtout du département génies des procédés

*En fin nous remercions tous ceux et celles qui ont de près ou de loin
contribués à la réalisation de ce travail.*

A tous merci.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents,

Pour leur Encouragement et leurs sacrifices

qu'ils sont endurés. A mon frère;

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé,

qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont

accompagnaient durant mon chemin d'études

supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude, et

frères de cœur

A toute ma famille de près ou de loin.

TIRENIFI Mohammed Habib

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents,

Pour leur Encouragement et leurs sacrifices

qu'ils sont endurés. A mon frère;

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé,

qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont

accompagnaient durant mon chemin d'études

supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude, et

frères de cœur

A toute ma famille de près ou de loin.

AMEUR MESSAFAH Mohamed

Sommaire

Remerciement	
Dédicaces	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Présentation de la raffinerie d'Arzew.	
I.1 Introduction	4
I.2 Capacités de traitement	4
I.3 Organisation du personnel de RA1Z	5
I.3 Présentation des installations de production	6
I.4 Département de sécurité industrielle	8
I.5 Laboratoire de contrôle	8
Chapitre II : Description du procédé d'hydrotraitement de Gazole.	
II.1 Définition d'un catalyseur.....	10
II.2 Caractéristiques et propriétés des catalyseurs industriels.	10
II.3 La catalyse.....	12
II.4 Réactions d'hydrorafinage.....	16
II.5 Caractéristiques des réactions.....	20
II.6 Mise en ouvres des procédés.....	21
II.7 Principales utilisations du procédé en raffinage.....	22
II.8 Intérêt du procédé d'hydrotraitement.....	23
II.9 Évolution des spécifications de teneur en soufre du gazole.	23
II.10 Technologies du procédé.....	24
Chapitre III : Calcule de réacteur.	
III.1 Pool Gazole	31
III.2 Base de l'étude	32
III.3 Calcul de la quantité H2 nécessaire pour l'hydrodésulfuration	34

Sommaire

III.4 Calcul de la quantité de gaz riche en hydrogène disponible à la raffinerie	35
III.5 les réacteurs catalytiques	39
III.6 Calcul de la masse de catalyseur nécessaire et VVH.....	44
III.7 Dimensionnement de réacteur.....	45
II.8 Traitement de récupération de soufre	48
III.9 Lavage du gaz à l'amine	49
III.10 Étude de la réaction de CLAUS	51
Conclusion générale.....	53
Tableaux	
Figures	
Reference	
Annexes	

Introduction générale

Introduction générale

L'objet du raffinage est de convertir les matières premières naturelles comme le pétrole brut et le gaz naturel en des produits utiles et commercialisables. Le pétrole brut et le gaz naturel sont des hydrocarbures naturels que l'on trouve dans beaucoup d'endroits du globe en quantités et composition variées. Dans les raffineries, ils sont transformés en différents produits dont :

- Des carburants pour les voitures, les camions, les avions, les navires et les autres formes de transport.
- Des fuels de combustion pour la génération de chaleur et d'énergie pour l'industrie et l'habitat.
- Des matières brutes pour les industries pétrochimiques et chimiques.
- Des produits spécialisés comme les lubrifiants, les paraffines/cires et le bitume.
- De l'énergie en tant que sous-produit sous la forme de chaleur (vapeur d'eau) et d'énergie (électricité).

Afin de fabriquer ces produits, ces matières brutes sont traitées dans un certain nombre d'installations de raffinage différentes. La combinaison de ces unités de traitement pour convertir le pétrole brut et le gaz naturel en produits, y compris les unités et les infrastructures annexes, est appelée une raffinerie. La demande du marché pour ce type de produits, la qualité du brut disponible et certaines exigences des autorités influencent la taille, la configuration et la complexité d'une raffinerie. Comme ces facteurs varient d'un endroit à l'autre, il n'existe pas deux raffineries identiques.

La pollution atmosphérique engendrée par les rejets de SO_x l'empoisonnement des catalyseurs des pots catalytiques par le soufre issu de la combustion des carburants imposent notamment des réductions des taux de ce composé dans les carburants. Comme le soufre est l'hétéroatome le plus abondant dans les pétroles bruts l'hydrodésulfuration (HDS) poussée devient une réaction majeure des raffineries, afin de respecter les normes européennes toujours plus drastiques : moins de 10 ppm de Soufre dans les carburants depuis 2009. [Directive européenne 2009/30/CE]

L'azote est, quant à lui, présent dans des proportions 10 à 100 fois moins importantes que le soufre. L'élimination de ce composé (hydrodézotation HDN) est absolument essentielle pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs acides utilisés dans les procédés de conversion et notamment en hydrocraquage. Par ailleurs, il est probable que les futures normes européennes concernant les produits de combustion des composés azotés (NO) deviennent de plus en plus sévères, et incitent les raffineurs à diminuer les teneurs en azote dans les produits de raffinage.

Parmi les procédés d'hydrotraitement, on peut aussi citer l'hydrodéoxygénation (HDO) et l'hydrodémétallation (HDM). L'HDO permet d'éliminer l'oxygène, notamment présent dans les coupes issues de la transformation de la biomasse. L'HDM des coupes de typerésidus sous vide permet de retirer les métaux tels que le nickel ou le vanadium, qui constituent des poisons pour les catalyseurs d'hydrotraitement en général.

Les procédés d'hydrotraitement comprennent aussi des procédés d'hydrogénation (HYD). Ils permettent d'éviter la formation de gommages (hydrogénation des oléfines), d'améliorer les propriétés des gazoles (amélioration de l'indice de cétane) ou d'hydrogéner des coupes lourdes (Hydrogénation des aromatiques) avant hydrocraquage. La réaction d'hydrogénation des aromatiques est thermodynamiquement favorisée à haute pression d'hydrogène et faibles températures, mais cinétiquement favorisée à hautes températures.

L'objectif de ce projet est de présenter une étude technique de l'unité d'hydrodésulfuration de gazole et leurs unités annexe tel que l'unité de lavage des gaz riche en soufre au amines, et la récupération de soufre dans une procédé CLAUS avec un calcul de la quantité d'hydrogène nécessaire à l'hydrotraitement on comparaisons avec celle disponible la raffinerie.

Pour mener à bien notre étude, nous avons structuré notre travail comme suit :

- Une partie théorique, dans laquelle nous présentons une brève description du complexe, des généralités sur les hydrotraitements, et sur les procédés d'hydrodésulfuration de gasoil.
- Une partie pratique, dans laquelle nous allons présenter d'une façon détaillée la description du procédé HDS puis nous procéderons aux unités associe au HDS tel que lavage aux amines et la récupération de soufre dans une procédé CLAUS.

CHAPITRE I

Présentation de la raffinerie d'arzew

I.1 Introduction :

La raffinerie d'Arzew est considérée comme un important complexe industriel, réalisé dans le cadre du premier plan dans les années 70. Elle occupe une superficie de 150 jusqu'à 170 hectares dans la zone industrielle d'Arzew, sur le plateau d'El Mohgoun, à environ 40 kilomètres d'Oran et 5 km de la mer méditerranée.

La raffinerie a été construite dans le cadre du premier plan quinquennal 1970-1973 par un groupe japonais (Société Japonaise JAPAN GASOLINE CORPORATION). En 1984, d'autres unités ont été rajoutées.

I.2 Capacités de traitement :

La raffinerie d'Arzew, après réhabilitation, traite 3,8 millions tonnes par an de pétrole brut de Hassi-Messaoud et 279.000 tonnes par an de Brut Réduit Importé (BRI) pour la fabrication des bitumes. Les capacités annuelles de production des différentes unités.

Tableau I.1 : Les capacités annuelles de production de la raffinerie d'Arzew

Produits	Tonnes/an
Propane	15000
Butane	85 000
Essence normale	130 000
Essence super	300 000
Naphta	500 000
Fuel BTS	1100 000
Fuel HTS	40 000
Kérosène	150 000
Gazole	1500 000
Huiles finies	170 000
Graisse	7 000
Paraffine	4 000
Bitume routier	120 000
Bitume oxydé	20 000

I.3 Organisation du personnel de RA1Z :

La raffinerie d'Arzew est organisée tel qu'il est présenté dans le schéma suivant :

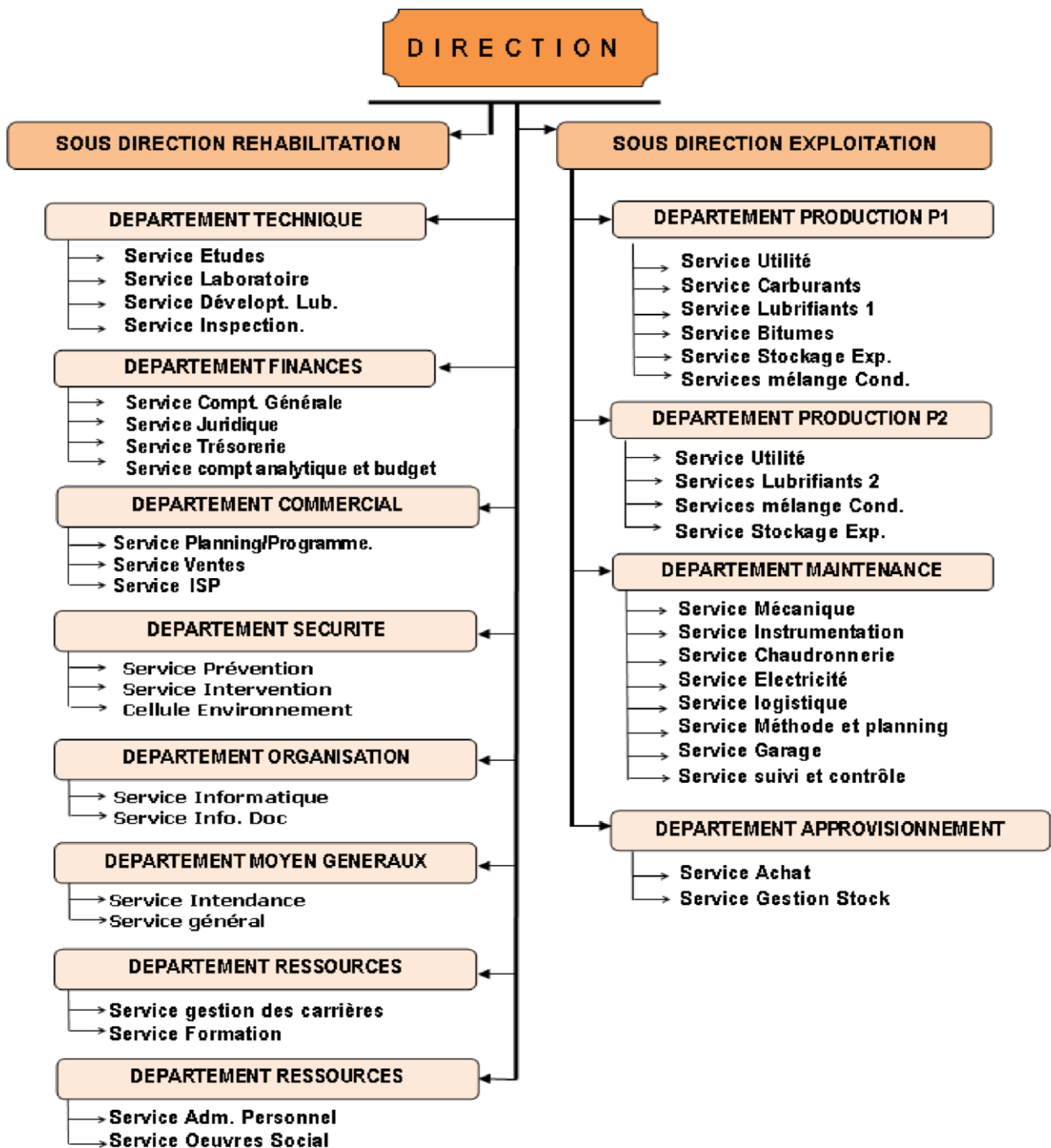


Figure I.1 : Organisation du personnel de RA1Z.

I.3 Présentation des installations de production :

I.3.1 Département de production P1 :

Les installations du département P1 sont celles construites en 1970. Elles produisent les carburants, les lubrifiants et les bitumes. Ces installations sont constituées de :

a. Zone 3 Utilités : Elle comprend les unités suivantes :

- Unité 31 : Production de vapeur et d'électricité
- Unité 32 : Production de l'eau distillée
- Unité 33 : Circuit d'eau de refroidissement
- Unité 34 : Station de pompage Eau
- Unité 35 : Récupération et distribution du gaz combustible.
- Unité 36 : Unité d'air comprimé.
- Unité 67 : Réseau incendie
- Unité 37 : production gaz inerte

b. Zone 4 Carburants: Elle comprend les unités suivantes :

- Unité 11 : Unité de distillation atmosphérique « Topping »
- Unité 12: Unité de reforming.
- Unité 13 : Séparation des gaz « Gas Plant »
- Unité 17 : Isomérisation des paraffines légères.

c. Zone 7 Lubrifiants : Elle comprend les unités suivantes :

- Unité 21 : Distillation sous vide
- Unité 22 : Désasphaltage au propane
- Unité 23 : Extraction au furfural des aromatiques
- Unité 24 : Déparaffinage au MEC-Toluène
- Unité 25: Hydrofinishing

d. Zone 10 Bitumes : Cette zone est composée de deux ensembles :

- Unité 14 : Bitumes routiers
- Unité 15 : Bitumes Oxydés

I.3.2 Département de production P2

En 1978, suite aux besoins importants en lubrifiants, la réalisation d'un ensemble de production de 120000 T/an d'huile de base fut lancée. Il comprend trois Zones :

a. Zone 19 Utilités : Elle comprend les unités suivantes :

- Unité 1100 : Production de la vapeur
- Unité 1200 : Production de l'électricité.
- Unité 1300 : Tour de refroidissement
- Unité 1400 : Fuel gaz
- Unité 1500 : Unité d'air comprimé
- Unité 1600 : Production de l'eau distillée
- Unité 1700 : La torche
- Unité 1800 : Traitement des eaux usées de P2
- Unité 280 : Production de gaz inerte (azote)

b. Zone 5 Lubrifiants : Elle comprend les unités suivantes :

- Unité 100 : Distillation sous vide
- Unité 200 : Désasphaltage au propane
- Unité 300 : Extraction des Aromatiques
- Unité 150 : HOT OIL
- Unité 160 : Traitement des eaux acide
- Unité 400 : Déparaffinage au MEC-Toluène
- Unité 500 : Hydrofinishing
- Unité 600 : Hydrotraitement de la paraffine.

I.3.3 Département de production P3 :

a. ZONE 6 : Fabrication des huiles finies et graisses

b. Unité 3000: Huiles

- Unité 3100 : Blending des huiles.
- Unité 3200 : Graisses
- Unité 3300 : Conditionnement de la paraffine.
- Unité 3600 : Remplissage des huiles en vrac.
- Unité 3900 : Conditionnement des huiles et de graisse.

I.3.4 Département de production P4:

a. Zones 28 Stockage et expédition :

Il s'agit du stockage des produits finies comme les carburant, les GPL, ainsi que les additifs chimiques, le brut de Hassi-Messaoud, puis le mélange du reformat, LSRN, butane pour l'obtention des essences. Une dernière tâche, c'est l'expédition qui se fait par les camions (propane, butane, essence, gasoil), par train, soit par canalisation ou par navires au niveau de L'ISP.

b. Zone 27 /U1800 traitements des effluents :

Traitements tous les rejets de la raffinerie et récupération de sloop.

I.4 Département de sécurité industrielle :

a. Service intervention.

b. Service prévention.

I.5 Laboratoire de contrôle :

Durant toutes les étapes de raffinage au niveau des différentes unités, les produits semi-finis et finis sont soumis selon un programme bien défini à un contrôle de qualité rigoureux au niveau du laboratoire.

CHAPITRE II

Description du procédé d'hydrodésulfuration de gasoil

II.1 Définition d'un catalyseur :

Un catalyseur est une substance susceptible d'accélérer par sa présence la transformation chimique d'une masse importante de matière sans qu'il soit, quant à lui consommé au cours de la réaction. Il ne modifie en aucune façon les possibilités réactionnelles qui sont fixées par la thermodynamique, de telle sorte à favoriser la production des produits désirés, au détriment des sous-produits, un tel catalyseur est dit sélectif.

En présence d'un catalyseur, la réaction est caractérisée par une augmentation de la vitesse de la transformation des réactifs et la réduction de l'énergie d'activation. [1]

II.2 Caractéristiques et propriétés des catalyseurs industriels :

Pour qu'un catalyseur soit industriellement efficace, il faut qu'il présente certaines propriétés intrinsèques qui doivent répondre aux exigences de l'utilisateur.

Nous distinguons les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur, à savoir (l'activité, la sélectivité, la stabilité) et les propriétés dites secondaires ou industrielles qui sont (la morphologie, la rentabilité, la résistance mécanique et thermique et le prix). [2]

II.2.1 Activité du catalyseur :

La notion d'activité nous renseigne sur une vitesse, ainsi, une grande activité se traduit par une vitesse de la réaction élevée. Un catalyseur très actif nécessite un réacteur de faible volume et la mise en œuvre de faible quantité de catalyseur et des conditions opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse permettant d'opérer avec une bonne sélectivité et une bonne stabilité dans un intervalle thermodynamique éventuellement favorable.

II.2.2 Sélectivité du catalyseur :

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bon rendement en produits désirés, en réprimant les réactions parasites, concurrentes et consécutives. La texture du catalyseur (en particulier volume poreux et répartition poreuse) devra être optimisée pour atténuer les interventions de limitations de diffusion internes.

II.2.3 Stabilité du catalyseur :

La stabilité nous renseigne sur le maintien de l'activité et la sélectivité en fonction du temps dans des conditions de mise en service et en régénération. Suivant les conditions opératoires, les propriétés du catalyseur peuvent être altérées par :

- Le dépôt du coke sur certains catalyseurs (bouchage des pores) par intervention de réactions parasites.
- Perte d'activité par destruction physique ou chimique des agents activant.
- Agglomération des sites actifs par frittage.
- Adsorption progressive de poisons présents dans la charge ou les produits.

II.2.4 Morphologie du catalyseur :

La morphologie externe des grains catalytiques doit être adaptée au procédé catalytique correspondant.

- Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour limiter les problèmes d'attrition et d'abrasion.
- Pour les lits fluidisés, nous utiliserons une poudre sous forme sphéroïdale si possible pour éviter l'attrition.
- Pour les lits fixes, nous utiliserons des catalyseurs sous forme de billes, d'anneaux, des extrudés de pastille.

La forme et les dimensions des grains influenceront sur les pertes de charges, pour un diamètre équivalent donné, les catalyseurs ayant les formes précitées, se classeront en fonction des pertes de charges qu'ils provoquent, comme suit :

Anneaux < billes < pastilles < extrudés < concassés

Pour assurer une bonne distribution du fluide réactionnel dans la totalité du lit catalytique, il faudra que la perte de charge soit assez élevée.

II.2.5 La résistance mécanique du catalyseur :

Une bonne résistance mécanique évite au catalyseur l'encrassement dû à son poids et aux différentes contraintes mécaniques résultant du déplacement entre réacteur et régénérateur.

Elle évite aussi l'abrasion des grains, qui par frottement les uns contre les autres, produisent des fines particules qui peuvent créer une augmentation des pertes de charges dans le lit catalytique.

II.2.6. La résistance thermique du catalyseur :

Les réactions catalytiques sont exothermiques, ainsi un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées, afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique.

II.2.7 Régénération du catalyseur :

Après un certain temps d'activité de fonctionnement, les catalyseurs perdent leur activité par vieillissement. Quand leur activité et leur sélectivité sont devenues insuffisantes, nous procédons à leur régénération pour leur permettre de retrouver leurs propriétés initiales. Le traitement le plus utilisé est le brûlage du carbone, mais nous pouvons également effectuer un balayage avec des gaz convenables afin de désorber certains poisons réversibles, ou bien une injection de certains composés chimiques.

II.2.8 La reproductibilité du catalyseur :

Cette propriété est très importante du point de vue approvisionnement du réacteur en catalyseur identique. Pour éviter la fluctuation des propriétés du catalyseur lors de Sa formulation, il faut s'assurer que la préparation des catalyseurs à l'échelle laboratoire doit être reproduite à l'échelle industrielle, dans des conditions économiquement acceptables.

II.2.9 Le prix :

Même si le catalyseur possède toutes les caractéristiques qui viennent d'être citées, il doit supporter à performances égales, la comparaison avec les catalyseurs ou procédés concurrents du point de vue prix

II.3 La catalyse :

Il existe deux types de catalyse : [3]

- 1. La catalyse homogène :** Lorsque le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase la catalyse hétérogène : lorsque le catalyseur est généralement solide et forme avec les réactifs deux phases distinctes. Dans les procédés de raffinage et de pétrochimie, on utilise la catalyse hétérogène.
- 2. La catalyse hétérogène :** Dans cette catalyse, les réactifs réagissent à la surface du catalyseur solide (grains fins ou solide poreux) en s'adsorbant à la paroi catalytique.

Les produits de la réaction ainsi formés, se désorbent dans la phase fluide qui sert de réservoir pour les réactifs et les produits.

II.3.1 Mécanisme catalytique :

Le mécanisme catalytique comporte cinq étapes consécutives :

- Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- Adsorption des réactifs.
- Interaction des réactifs adsorbés.
- Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes une et cinq sont des processus physiques de transfert de masse qui sont régis par les différentes lois de diffusion de FICK ; alors que les étapes deux, trois et quatre sont des processus régis par la cinétique chimique. [4]

- La diffusion des réactifs et des produits :

La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme c'est à la surface du catalyseur que les molécules des réactifs disparaissent le plus vite, c'est à cet endroit que leur concentration est la plus faible. Les lois de FICK de diffusion permettent de calculer le flux des molécules de réactifs. En pratique, les grains des catalyseurs possèdent une porosité interne accessible aux réactifs, nous distinguons deux diffusions : extra granulation et intra granulation.

a. La diffusion extra granulaire :

Le grain du catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile, plus ou moins épaisse que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe du grain. Ce film est appelé couche limite et s'oppose au passage des molécules de réactifs, et provoque une diminution de la concentration. Selon la loi de FICK, le flux de réactifs au travers de cette couche limite est proportionnel à la différence de concentration.

CPHH -CS

Ou :

CPHH : c'est la concentration du fluide en phase homogène.

Cs : est la concentration à la surface externe du catalyseur.

b. La diffusion intra granulaire :

Cette diffusion a lieu dans les pores du catalyseur. Elle permet aux molécules du réactif d'accéder à la surface interne. Elle peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes, selon la dimension des pores du catalyseur : diffusion moléculaire ou diffusion de KNUDSEN si le diamètre moyen des pores est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des molécules.

- L'adsorption des réactifs :

Lorsque les réactifs arrivent au voisinage de la surface du catalyseur, ils réagissent avec la surface catalytique en s'adsorbant pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives. Ces espèces réactives réagissent entre elles suivant un processus réactionnel énergiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique.

Le processus d'adsorption se déroule en deux étapes : adsorption physique et adsorption chimique [15].

a. Adsorption physique :

Les forces mises en jeu pour attirer les molécules vers la surface du catalyseur sont de type de Vander-Wall, elles se caractérisent par une chaleur d'adsorption plus faible.

b. Adsorption chimique :

Elle conduit à la formation entre la surface du solide et la molécule adsorbée, des liaisons covalentes du même type que celle qui lie entre eux les atomes d'une molécule. Elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique.

- La transformation des espèces adsorbées :

Les atomes adsorbés à la surface du catalyseur ne restent pas figés à la surface, si la température devient suffisante, ils activent en acquérant une certaine mobilité à la surface et, la réaction chimique en déroule.

- Désorption des produits

- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur :

Les produits de la réaction ainsi formés doivent quitter la surface catalytique pour laisser place aux réactifs de s'adsorber. La désorption est un phénomène inverse de l'adsorption.

II.3.2 La cinétique de la réaction catalytique :

En catalyse hétérogène, les cinq étapes se succèdent et forment un processus bien ordonné. Prise séparément, chaque étape est caractérisée par sa propre vitesse qui peut être différente des autres, mais mises ensembles, ces étapes forment un mécanisme réactionnel ayant une seule vitesse, celle de l'étape la plus lente. [5]

C'est le phénomène de limitation lorsque, par exemple, la vitesse de la réaction observée est inférieure à celle qui serait atteinte si le flux de réactif vers la surface active était suffisant, on dit qu'il y a limitation diffusionnelle.

On définit ainsi un facteur d'efficacité η qui représente le rapport de la vitesse de la réaction et celle en absence de limitation diffusionnelle :

$$\eta = r/r^*$$

Où :

r : est la vitesse réelle de la réaction ;

r* : est la vitesse sans limitation diffusionnelle.

Le module THIELE [6], qui est un nombre adimensionnel, est une mesure de grandeur relative entre la vitesse de la réaction et la vitesse de la diffusion.

Les faibles valeurs de ce module de THIELE définissent le domaine chimique alors que les valeurs élevées définissent le domaine diffusionnel ou physique.

$$\varphi = \frac{dp}{2} \sqrt{\frac{v_i \cdot I_g \cdot s}{De}}$$

Où :

dp : est le diamètre de la particule solide.

vi : est la constante de vitesse intrinsèque.

Ig : est la masse spécifique du solide.

De : est le coefficient de diffusion effectif dans les pores.

II.4 Réactions d'hydrorafinage : [7]

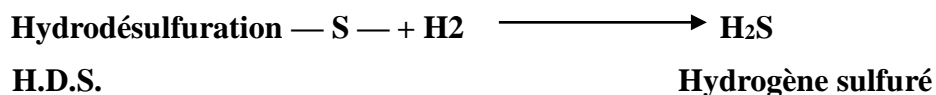
Sous le terme hydrorafinage, on désigne l'ensemble des procédés qui visent à éliminer des composés indésirables présents dans les coupes pétrolières au moyen d'un traitement catalytique en présence d'hydrogène. Les principales impuretés à éliminer sont, selon les cas, les composés sulfurés, azotés, oxygénés, les métaux et les hydrocarbures insaturés tels que les dioléfines, oléfines et aromatiques.

Les unités d'hydrorafinage 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.

II.4.1 Les composés sulfurés :

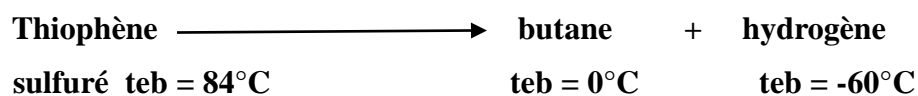
Présents sous forme de mercaptans, sulfures, composés thiophaniques et benzothiophaniques les composés sulfurés sont les premiers concernés par les procédés d'hydrorafinage. Ils sont source de pollution atmosphérique par leurs produits de combustion SO_2 et SO_3 de corrosion (H_2S , RSH , SO_3 , ...). Ils ont souvent également une odeur désagréable (H_2S , mercaptans), sont des poisons redoutés par de nombreux catalyseurs (reformage, isomérisation, ...).

Le soufre est éliminé par combinaison chimique avec de l'hydrogène en présence d'un catalyseur adapté.



La réaction produit de l' H_2S volatil qui est facilement séparable de la coupe traitée.

Les caractéristiques générales des réactions HDS peuvent être illustrées par l'exemple ci-dessous :



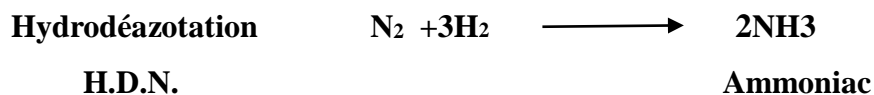
D'une façon générale les réactions d'HDS présentent les caractéristiques suivant

- Consommation importante d'hydrogène
- Production de légers correspondants aux chaînes carbonées résiduelles après élimination du soufre
- Dégagement de chaleur (réactions exothermiques).

III.4.2 Les compose azotes :

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. Certains composés azotés dans les coupes lourdes présentent un caractère basique très marqué et empoisonnent de ce fait les catalyseurs acides de conversion (FCC, hydrocraquage). Ils sont responsables de problèmes de stabilité de couleur surtout dans les coupes craquées.

L'azote est éliminé selon la réaction.



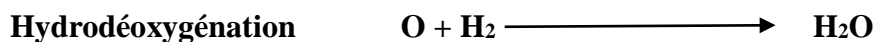
L'ammoniac produit est un gaz volatil qui se sépare facilement du produit traité. Les réactions d'HDN ont des caractéristiques voisines des réactions d'H₂S

- Consommation d'hydrogène.
- Génération de légers.
- Exo thermicité.

Globalement les réactions d'élimination de l'azote sont toutefois plus difficiles que les réactions d'élimination du soufre.

II.4.3 Les compose oxygénés :

Ces composés sont présents en quantités notables dans certains bruts sous forme d'acides Naphténiques particulièrement corrosifs. On en rencontre également à l'état de phénols dans les effluents de craquage catalytique par exemple.

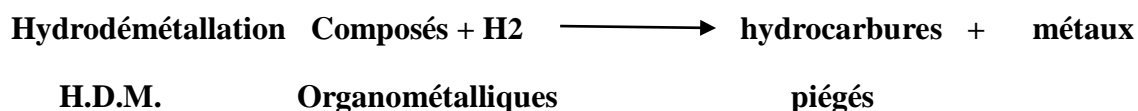


Elle conduit à la formation d'eau séparable à l'état liquide par décantation. Elle présente par ailleurs des caractéristiques voisines des précédentes.

III.4.4 Les métaux :

Les coupes lourdes résiduelles contiennent au sein des asphaltènes des composés organométalliques dans lesquels on trouve surtout deux métaux : nickel et vanadium. Ces derniers constituent l'obstacle principal à la conversion catalytique des résidus ou conversion profonde. Ce sont en effet de redoutables poisons des catalyseurs mis en œuvre dans ces procédés. Une autre source des métaux dans les résidus est constituée par les impuretés minérales comme les sels de sodium. Par ailleurs, dans certains bruts on trouve d'autres métaux (arsenic, plomb, cuivre,...) même dans les coupes distillables.

Les réactions d'hydrdémétallation (HDM) correspondent à la destruction des molécules organométalliques et au piégeage des métaux sur la surface catalytique.



L'hydrodémétallation est une réaction qui complique très fortement la purification des résidus pétroliers. Ceux-ci exigent en effet :

- Des conditions opératoires très sévères
- De grandes quantités de catalyseur.
- La mise en œuvre de nouvelles technologies de réacteurs permettant le changement en marche du catalyseur dans le cas où l'on traite des charges riches en métaux.

II.4.5 Les composés insaturés :

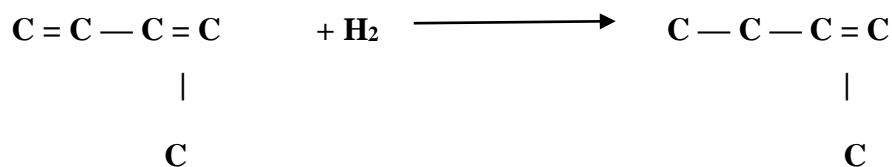
Les composés insaturés présents dans les coupes pétrolières ou les produits craqués sont à l'origine de différents problèmes par exemple :

- les dioléfines sont des composés instables susceptibles de former des gommages dans les carburants
- les oléfines présentes dans les gasoils sont des facteurs d'instabilité et dégradent l'indice de cétane

- les aromatiques recherchés pour les carburantes autos sont par contre néfastes dans les carburateurs (point de fumée) et dans les carburants diesel (indice de cétane).

Par ailleurs, les aromatiques lourds (poly aromatiques) présents dans les distillats et résidus sont réfractaires au craquage donc à la conversion.

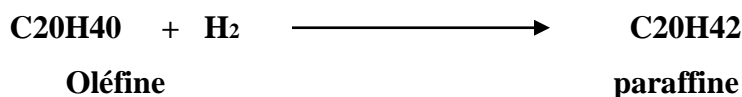
L'élimination des composés insaturés est obtenue par la mise en œuvre de réactions chimiques D'hydrogénation par exemple : Hydrogénation des dioléfines en oléfines.



Dioléfine C₅H₈..... Oléfine C₅H₁₀

Un premier stade d'hydrogénation permet d'hydrogéner une double liaison sur deux et donc de passer de la dioléfine à la mono oléfine. Cette première réaction suffit par exemple à stabiliser certaines essences.

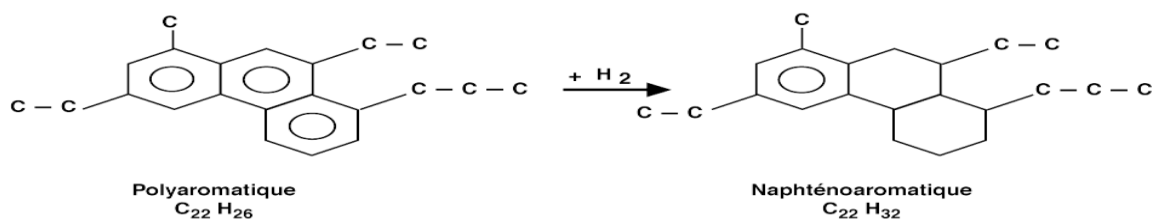
Hydrogénation des oléfines en paraffines.



L'hydrogénation complémentaire conduit à la saturation de l'oléfine en paraffine. Elle intervient par exemple dans le cas du traitement de gasoils craqués.

II.4.6 Hydrogénation des aromatiques :

Hydrogénation des aromatiques



L'hydrogénation partielle des aromatiques est une réaction très intéressante dans la mesure où elle permet de transformer des cycles aromatiques "inraquables" en cycles naphthéniques qui subissent ensuite facilement des ruptures de liaisons carbone-carbone du cycle.

-D'une façon générale les réactions d'hydrogénation sont :

- Consommatrices d'hydrogène
- Particulièrement exothermiques
- Relativement faciles pour les dioléfines et les oléfines
- Difficiles à réaliser pour les aromatiques et cela d'autant plus que le nombre de cycles accolés est important.

II.5 Caractéristiques des réactions :

Les caractéristiques générales de ces réactions sont les suivantes :

- Elles sont exothermiques et particulièrement les réactions d'hydrogénation. Cela peut nécessiter la mise en œuvre d'un système de refroidissement du réacteur (QUENCH).
- Elles consomment de l'hydrogène ce qui suppose la présence d'une unité productrice d'hydrogène comme le reformage catalytique
- Elles sont d'autant plus difficiles que la charge est plus lourde
- Elles s'accompagnent de la formation de coke à la surface du catalyseur. Cela exige une dilution de la charge par l'hydrogène Elles sont favorisées par :
 - une augmentation de la température mais dans certaines limites à cause du coke
 - une augmentation de pression d'hydrogène.
 - L'hydrogénation des aromatiques n'est d'ailleurs possible qu'à très haute pression

Conditions opératoires des procédés d'hydrorafinage :

- Température : 320°C à 390°C.
- Pression ou pression d'hydrogène : de 20 bar pour les coupes légères à 200 bar pour coupes les résidus.

II.6 Mise en oeuvre des procédés :

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

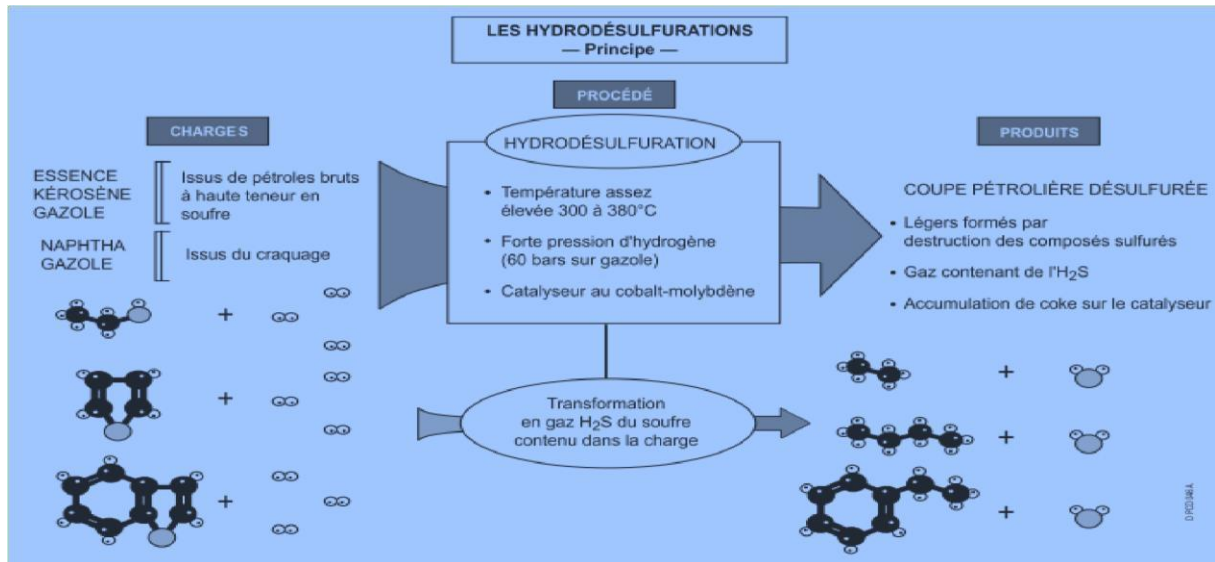


Figure II.1 Schéma de principe d'hydrorafinage

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 provoque 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 :

- un gaz acide riche en H_2S 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 et à la production de fractions plus légères
- un produit hydrorafiné de même volatilité que la charge mais aux caractéristiques améliorées.

II.7 Principales utilisations du procédé en raffinage : [8]

II.7.1 Hydrotraitement 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 des catalyseurs de reformage catalytique et d'isomérisation qui sont présents dans les essences. À ces objectifs classiques s'ajoutent souvent actuellement la nécessité de traiter des coupes légères provenant d'unités de conversion (essences craquées du viscoréducteur ou du FCC).

II.7.2 Hydro adoucissement des coupes kérosènes :

Ce procédé a pour but d'éliminer les mercaptans quand la coupe kérosène est destinée à la fabrication de JET A1. Il s'agit d'un hydrotraitement peu sévère dans la mesure où les mercaptans sont les composés sulfurés les plus facilement détruits dans le procédé

II.7.3 Hydrodésulfuration des coupes kérosène et gasoil :

Il s'agit là de l'utilisation la plus importante du procédé dans les raffineries. Elle concerne les coupes de distillation mais aussi les produits craqués et vise à satisfaire les spécifications de plus en plus sévères de teneur en soufre du gasoil moteur et du fuel oil domestique. Elle fait l'objet d'une étude détaillée dans ce qui suit.

II.7.4 Hydrodésulfuration des distillats :

Elle a pour but d'abaisser leur teneur en soufre, azote, métaux avant traitement dans une installation de conversion comme le FCC. Ce procédé permet de réduire l'impact polluant du FCC et améliore notablement ses performances. Par ailleurs cette opération constitue la première étape du procédé d'hydrocraquage.

II.7.5 Hydrotraitement des coupes lourdes :

Avant traitement dans une installation de conversion ou constitution de fuels lourds BTS. Il s'agit avant tout dans ce cas d'une hydrodémétallation et d'une hydrodésulfuration.

II.7.6 Hydrofinition des huiles de base :

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

II.7.7 Hydrotraitements sévères :

Hydrotraitement des paraffines, des cires, des huiles blanches pour leur donner des caractéristiques compatibles avec les exigences pharmaceutiques ou alimentaires.

II.7.8 Hydrogénation des essences de vapocraqueur :

Pour les stabiliser par l'hydrogénation des dioléfines instables et les rendre incorporables au pool essence de la raffinerie.

II.8. Intérêt du procédé d'hydrotraitement :

L'hydrodésulfuration du gasoil est une des préoccupations majeures des groupes pétroliers en raison des normes mondiales visant à abaisser la teneur en soufre à 10ppm, dans les gasoils comme l'indique le tableau. (I.1)

L'intérêt de cette amélioration qualitative du gasoil produit, est essentiellement la protection de l'environnement en diminuant les émissions SO_x, la protection contre le phénomène de corrosion des installations internes des moteurs et la préservation des catalyseurs utilisés dans les pots catalytiques des échappements de véhicules.

II.9 Évolution des spécifications de teneur en soufre du gasoil :

Dates de modification	% masse	ppm masse
avant 1/05/1961	1	10000
01/05/1971	0,7	7000
01/10/1976	0,5	5000
01/04/1980	0,3	3000
01/10/1994	0,2	2000
01/10/1996	0,05	500
01/01/2000	0,035	350
01/01/2005	0,005	50
01/01/2009	0,001	10

Tableau II.1 : Évolution des spécifications de teneur en soufre du gasoil

Désignation	Actuelle	EU 2009
	Gasoil	
Densité 15 °C	0,810 – 0,860	0,820 - 0,845
Indice de cetane mesuré	48 min	51 min
Soufre Max (ppm masse)	2500	10
Distillation 95% Max	-	350
Distillation P.F. Max	390	-
Poly aromatiques %vol Max	-	8
Couleur ASTM Max	2,5	-
Flash Point °C Min	55	55
Point trouble °C Max	-	-5 win ; +5 sum
Pour Point °C Max	-9 win ; -7 sum	-
Viscosité cSt Max	9 à 20°C	2- 4,5 à 40°C
Teneur en eau (ppm Max)	-	100

Tableau II.2 spécifications du gasoil actuelle et en 2009.

II.10 Technologies du procédé :

II.10.1 Introduction :

La technologie du procédé d'hydrotraitement du gasoil ainsi que le catalyseur sont adaptés aux performances requises pour les différents gasoils à hydro traité. Parmi les équipements qui constituent le procédé (réacteurs, fours, compresseurs, séparateurs, échangeurs...etc.), le réacteur et ses équipements internes sont le cœur de la technologie.

II.10.2 Le réacteur :

Le réacteur du procédé d'hydrotraitement du gasoil est un réacteur à lit fixe, opérant en phase mixte liquide-gaz. L'aménagement de ce type de réacteur est représenté sur la figure 1, il est conçu pour répartir au mieux le mélange diphasique sur la section du réacteur. Il possède de nombreux équipements internes, qui permettent le contrôle des températures, le contrôle des pertes de charges et l'obtention ainsi des performances recherchées. [9]

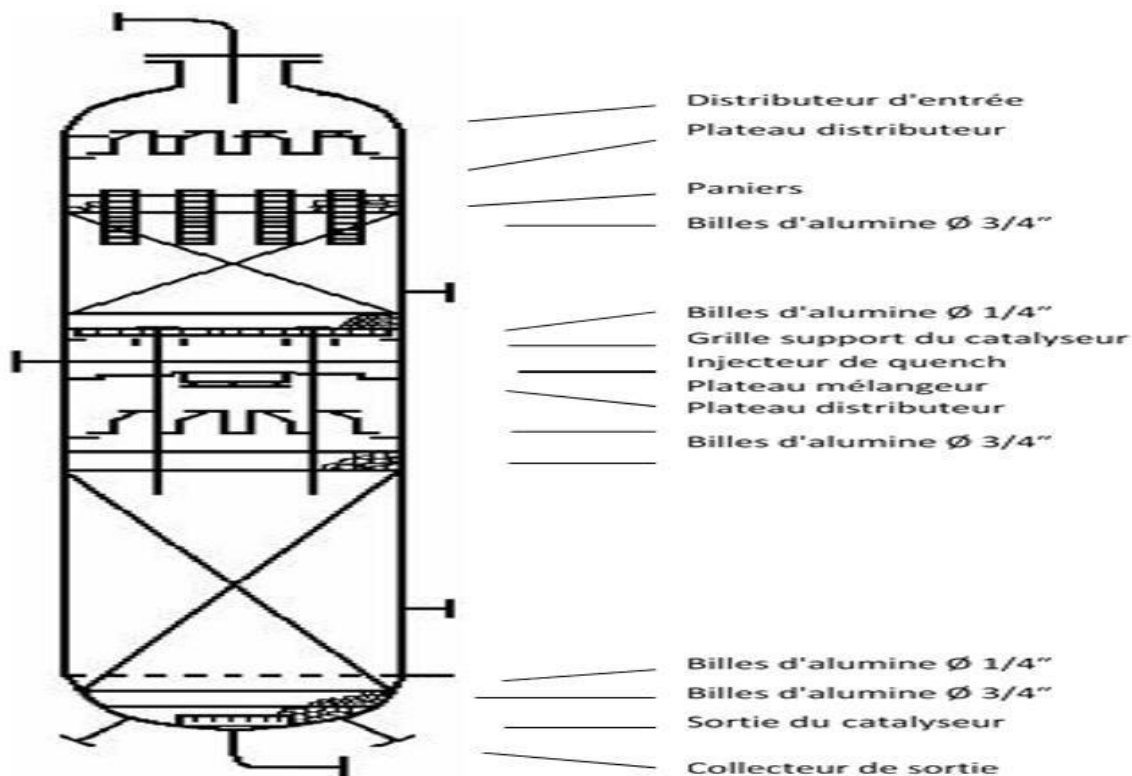


Figure II.2 réacteur de procédé de hydrotraitement de gasoil.

II.10.3 Schémas du procédé :

Il existe dans l'industrie plusieurs schémas technologiques du procédé d'hydrotraitement du gasoil, établis par différentes firmes. Le choix entre un schéma et un autre dépend de la composition de la charge et de la qualité des produits recherchés. Parmi ces procédés on distingue :

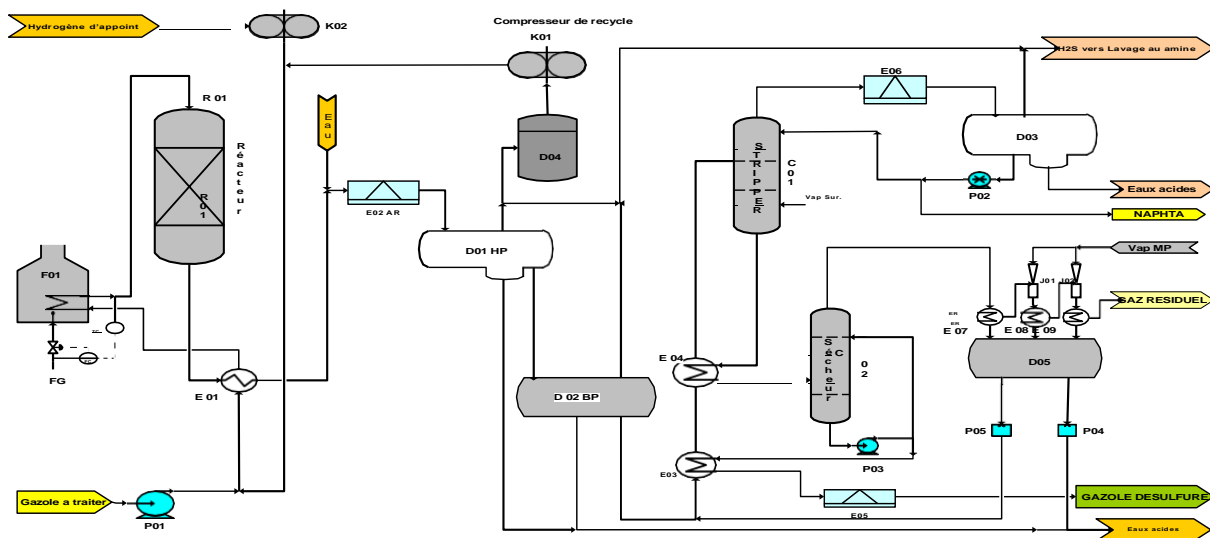


Figure II.3 Schéma de PFD du procédé HDS de gasoil

a. Le procédé d'hydrotraitement de Chevron Lummus Global LLC : [10]

Ce procédé permet le traitement des différents types de gasoils (SR, LCO, de cokéfaction et de viscoréduction) séparément ou mélangés. La charge est mélangée au gaz de recyclage riche en hydrogène figure 2, puis chauffée et introduit dans le réacteur (1).

Le réacteur contient un ou plusieurs lits catalytiques, on utilise généralement comme catalyseur le CoMo ou le NiMo. Le réacteur fonctionne en mode isotherme ; les trempes de gaz recyclé (froid) entre les lits catalytiques, permettent le maintien de la température pratiquement constante le long du réacteur. Les effluents du réacteur refroidis entrent dans le ballon de flash (2). Le gaz riche en hydrogène subit un lavage à l'eau puis aux amines (3) pour éliminer H₂S. Les effluents liquides subissent un deuxième flash (4) à fin d'éliminer la totalité du gaz, puis sont fractionnés dans la colonne (5).

Ce procédé permet l'obtention de gasoils avec de faibles teneurs en soufre (< 10 ppm).

Le même procédé est utilisé pour l'hydrotraitement des naphtas et kérosènes ainsi que pour le prétraitement du gasoil lourd pour le procédé de craquage catalytique. On compte aujourd'hui plus de 60 unités dans le monde.

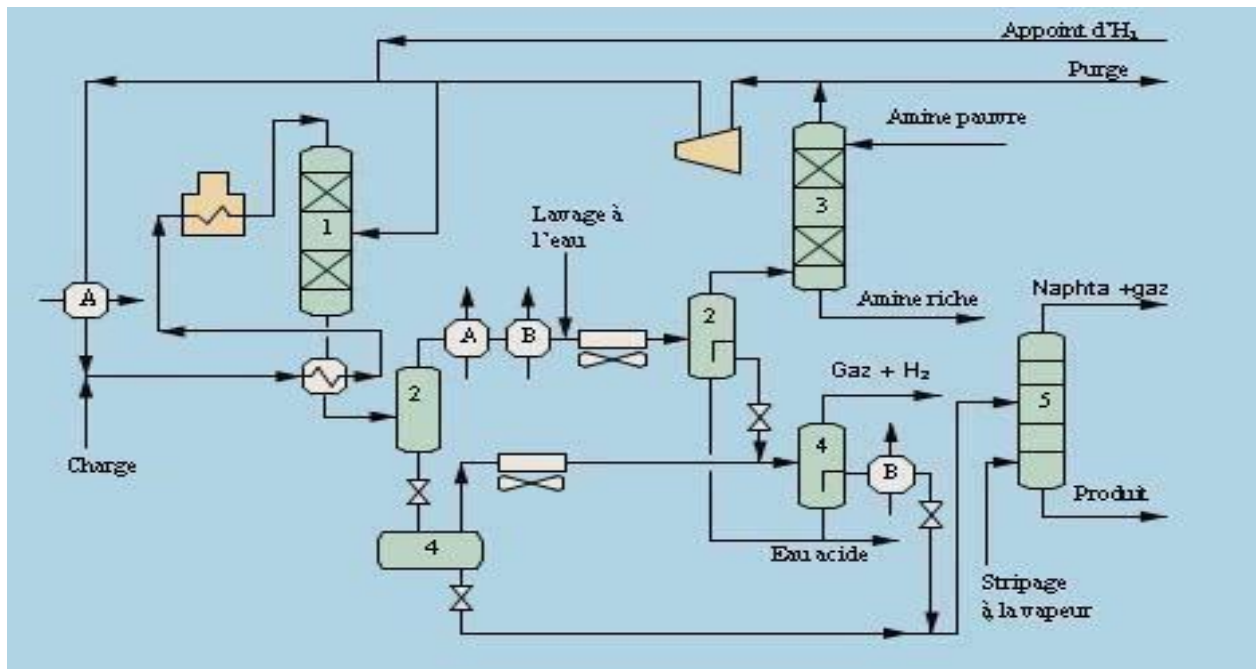


Figure II.4 Schéma du procédé d'hydrotraitement de Chevron Lummus Global LLC [10].

b. Le procédé d'hydrotraitement d'Axens : [11]

Le procédé d'hydrotraitement d'Axens, traite uniquement les gasoils, il permet d'améliorer leurs caractéristiques à des pressions relativement faibles. Ceci grâce à la grande activité des catalyseurs utilisés le HR526 CoMo et le HR538/HR548 NiMo. Ce procédé se caractérise par l'utilisation de deux réacteurs figure 3, dans le second le volume de catalyseur est plus important. On compte plus de 56 unités dans le monde, permettant la production de gasoils avec des teneurs en soufre inférieures à 50 ppm.

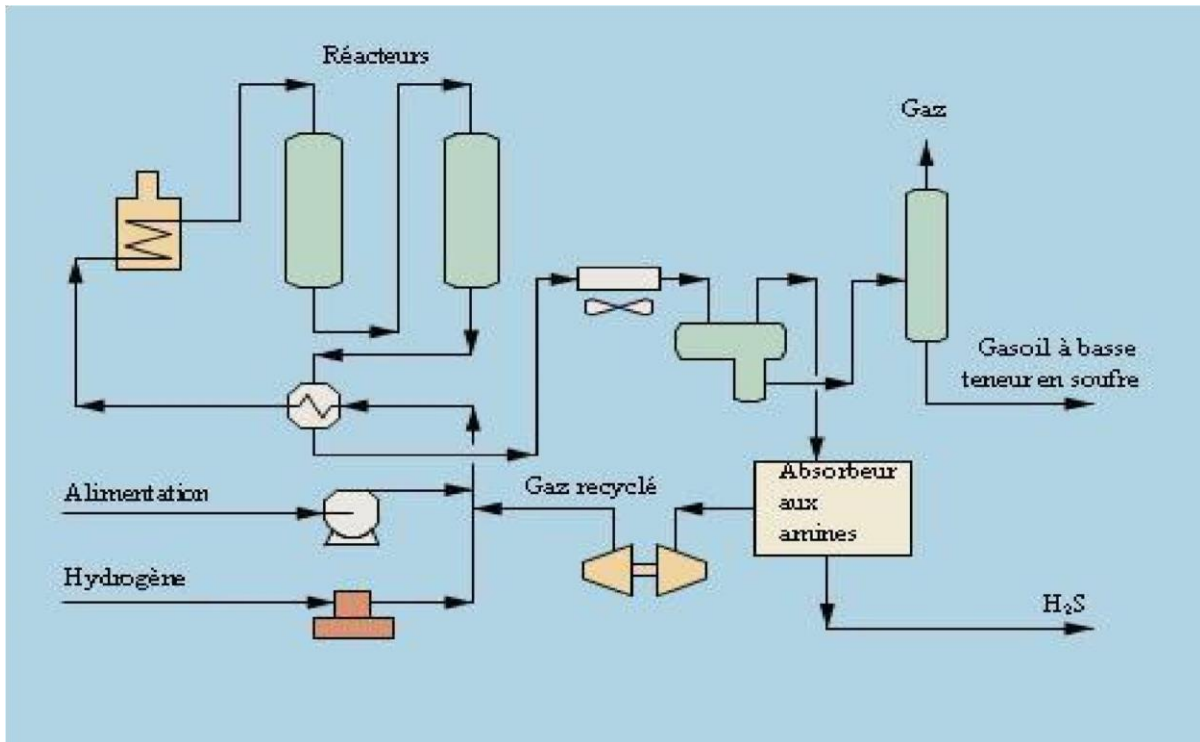


Figure II.5 schéma du procédé d'hydrotraitement d'Axens.

c. Le procédé ULSD de HaldorTopsøe : [12]

Le procédé ULSD (Ultra Low Sulfure Diesel) est un procédé d'hydrodésulfuration des gasoils issus de la distillation primaire et des procédés de conversion thermique, la teneur en soufre des produits varie entre 5 et 50 ppm. Les catalyseurs utilisés sont à base de CoMo et de NiMo, ils sont très stables et très actifs mais leur formule exacte demeure secrète. Il existe actuellement plusde 50 unités d'hydrotraitement ULSD dont 40 permettent l'obtention de gasoils avec des teneurs en soufre inférieures à 10 ppm ; figure :

Chapitre 2 : Les catalyseurs et le phénomène catalytique

Un exemple du traitement HDS/HDA de HaldorTopsoe pour un gasoil de distillation directe est donné sur le tableau 1.

Caractéristiques	Charge	Produit
Teneur en soufre (ppm)	3000	1
Teneur en azote (ppm)	400	<1
Teneur en aromatiques (% masse)	30	<10
Cétane index	49	57

Tableau II.3 Caractéristiques d'un gasoil de distillation directe avant et après le procédé.

D'hydrotraitement HDS/HDA de HaldorTopsoe [13]. Ce procédé traite en plus des différents gasoils, le kérosène pour la production du carburéacteur. Malgré les performances de ce procédé on compte aujourd'hui un total de 7 unités seulement dans le monde, ceci est dû à son cout très élevé.

CHAPITRE III

Calcul de réacteur et traitement de sulfure

III.1 Pool Gasoil :

L'unité de désulfuration de la coupe gasoil (225-390) °C contenant 500-750 ppm de soufre a pour but d'éliminer ce soufre afin que le gasoil puisse avoir une teneur inférieure à 10 ppm selon les exigences. (Annexe 1)

Le gasoil est aspiré des bacs de stockage (**Blend Go**). C'est un mélange de **LGO**, **HGO**, **VGO Lub1**, **VGO Lub2** et aussi mélangé avec le **Kérosène** de l'unité 11 par une pompe, puis le mélange est introduit dans l'unité HDS.

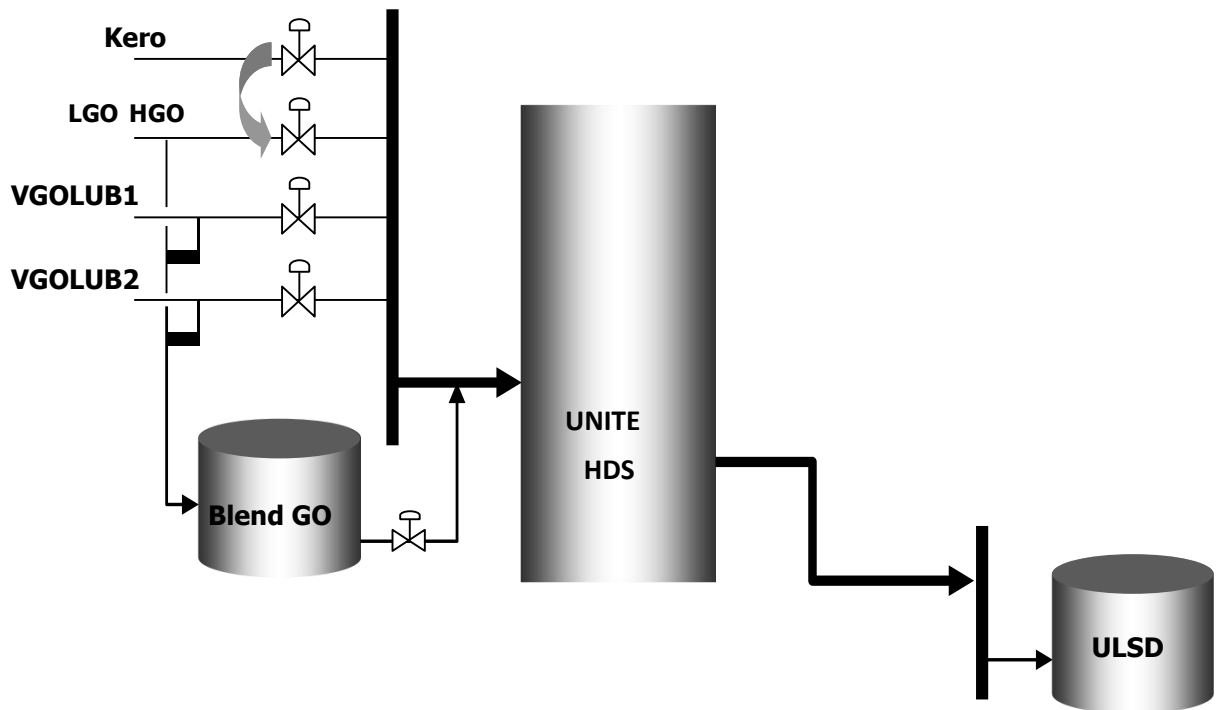


Figure III.1. Schéma de principe « Charge vers unité HDS »

La charge choisie pour cette étude est constituée de deux coupes pétrolières en mélange :

- Du gasoil de distillation du brut LGO et HGO.
- Du VGO des unités de distillation sous vide de résidu atmosphérique.
- Du kérosène.

-Le tableau ci-après indique caractéristiques de charges pool gasoil à traiter :

Tableau III.1 : Constituants de gasoil vers de GOMI.

Distillation A.S.T.M (°C)	Kérosène	Gasoil distillation ATM LGO	Gasoil distillation ATM HGO	Gasoil distillation sous vide Z7 (VGO)	Gasoil distillation sous vide Z5 (VGO)
PI	160	224	285	-	-
10%	185	265	320	-	-
50%	206	292	352	-	-
90%	236	339	389	-	-
PF	254	379	400	-	-
Densité	0,795	0.844	0,878	0.857	0.862
Soufre (ppm)	50	750	850	2000	2400
Taux en volume (%)	28.6	56.4	11.3	1.3	2.4
Débit en m3/h	57.2	112.8	22.6	2.6	4.9

III .2 Base de l'étude :(annexe 2)

Tableau III.2 : propriétés de gasoil.

Distillation A.S.T.M (°C)	Gasoil
10%	240
50%	280
90%	350
PF	390
Densité	0.810-0.860
Azote (ppm poids)	-
Soufre (ppm poids)	750
Débit massique en T/h	170
Débit en m3/h	200

III.2.1 Rendements en produits: (base sur le procédé Axenx)

Gasoil désulfuré	<ul style="list-style-type: none"> • Rendement en masse de l'ordre de 95 -98% • Abaissement de la densité • Teneur en soufre inférieure à 10 ppm masse • Indice de cétane amélioré (+ 4 à 8points)
Essence	<ul style="list-style-type: none"> • Production de l'ordre de 1 à 3 %masse. • Contient de l'H₂S dissous.
Gaz riche en H₂S	<p>Dilution de l'H₂S par de l'hydrogène et des hydrocarbures légers</p> <ul style="list-style-type: none"> • Présence d'ammoniac NH₃ et risques de formation de sulfure d'ammonium • Traité dans la chaîne soufre pour récupérer H₂S et le transformer ensoufre

III.2.2 Bilan matière :

Tableau III.3 : Bilan de matière de l'unité HDS.

Constituants	%MASSIQUE	Kg/h
<u>Entrée</u>		
Gasoil sulfuré	100	170 000
Gaz riche en H₂ circulant		
<u>Sortie</u>		
Gasoil épurée	95%	161500
Essence	4.83%	8211
Gaz formé	0.12%	204
H₂S	0.05%	85
Gaz circulant	/	
Total	100%	

III.2.3 Bilan de répartition de soufre dans les effluents :

La connaissance de la teneur en soufre des produits permet d'établir un bilan soufre de l'unité. Les teneurs en soufre des liquides ont été données avec leurs caractéristiques, pour le gaz on connaît leur pourcentage volume H₂S et leur masse molaire.

Tableau III.4 : le volume de gaz à différent pression.

Flux gazeux	% vol H ₂ S
Gaz d'appoint	0,0
Purge HP	100-150 ppm
Purge BP	18-20
Gaz tête stripper	48-50

III.3 Calcul de la quantité H₂ nécessaire pour l'hydrodésulfuration :

La pression et plus particulièrement la pression partielle d'hydrogène sont des facteurs favorables à la désulfuration et à l'hydrogénation. De plus la pression d'hydrogène limite la formation de coke.

La pression exigée est d'autant plus élevée que la coupe est plus lourde. Les HDS de gasoils fonctionnent en général à une pression totale au réacteur de l'ordre de 40/50 bar. La dilution par l'hydrogène réalisée par le gaz de recyclage et le gaz d'appoint correspond à un débit d'environ 150 Nm³ à 300 Nm³ d'hydrogène par m³ de charge liquide. La consommation d'hydrogène se situe le plus souvent entre 0,3 et 0,8 % en masse de la charge. [14]

Tableau III.5 : Composition de gaz riche en hydrogène.

Gaz d'appoint	vol.%	mole %	MW	masse	mass %
Hydrogène	73	73	2	146	14,6%
Méthane	11	11	16	176	17,6%
Ethane	6,5	6,5	30	195	19,5%
Propane	6	6	44	264	26,4%
Butane	2,3	2,3	58	133,4	13,3%
Pentane	1,2	1,2	72	86,4	8,6%
Total	100	100	10,01	1000,8	100,0%

-Rapport Gaz riche en hydrogène - charge:

Tableau III.6 : rapport de gaz.

Gaz riche en hydrogène			
Nm³ gaz/m³ de charge	250	Gaz d'appoint	90
		Recycle	160

-Calcul de la quantité de gaz riche en hydrogène nécessaire :

Tableau III.7 : débit de gaz H₂

Débit de gaz riche en hydrogène					H₂ pur		
	T/j	MW	kmoles/j	Nm³/h	H₂ mole%	H₂ kmole/h	H₂ Nm³/h
Gaz d'appoint	190	10,01	18981,0	17715,6	73,0%	577,3	12932,4

-Capacité de l'unité :

Tableau III.8 : capacité de charge.

	T/J	d_{15,4}	m³/h
Charge gasoil	4080,0	0,850	200,0
Gaz riche en H ₂	190,0		
Total	4270,0		

III.4. Calcul de la quantité de gaz riche en hydrogène disponible à la raffinerie :

III.4.1 Unité 12 Reformage catalytique :

Cette unité à produire, à partir des coupes (naphta lourd) constituées principalement par les essences de distillation directe, des bases de carburant à haut indice d'octane. Par ailleurs, elle fournit l'hydrogène nécessaire pour les hydrotraitements effectués.

Elle comprend deux sections:

- ❖ Section hydrobon «hydrotraitement ».
- ❖ Section platforming « reforming catalytique ».

-Besoin en hydrogène unité U12 :

Tableau III.9 : caractéristiques des sections.

Unité 12	Instrument	Pression bars	T, °C	Densité	Débit Nm ³ /h	Débit kg/h
Section hydrobon	12FI036	24,5	70	0,323	9061	2926,54
Section Platforming	12FI008	25	70	0,345	57100	19699,5

-Composition de gaz riche en hydrogène :

Tableau III.10 : compositions des gaz

Compositions	% vol	moles	MW	En masse
H₂	74,91	74,91	2	149,8
CH₄	9,6	9,6	16	153,6
C₂H₆	6,89	6,89	30	206,7
C₃H₈	4,64	4,64	44	204,2
iC₄H₁₀	1,48	1,48	58	85,8
nC₄H₁₀	1,2	1,2	58	69,6
iC₅H₁₂	0,49	0,49	72	35,3
nC₅H₁₂	0,48	0,48	72	34,6
C₆H₁₄	0,31	0,31	96	29,8
Total	100	100	9,6932	969,32

-Calcul de la quantité d'hydrogène vers les unités d'hydrotraitement et les fours Z4 :

TableauIII.11 : Calcul de la quantité d'hydrogène.

Repère	Instrument	T en (°C)	Pression (bars)	Densité	Débit Nm ³ /h	Débit kg/h
12 D1	12 FI002	38	17,8	0,231	10050	2321,55
U 500	5 FIC005	40	17,5	0,231	790	182.50
U 25	//	40	17,5	0,231	315	72.76
U 600 (*)	6 FI003	40	17,5	0,231	1300	300,30
FOURS Unités 12 / 17	12 FI017	38	3,8	0,231	7150	1650
12D8 (12PCV 7) Vers 35D1	12 FI035	38	17,8	0,231	1795	414
Gaz consomme U 600 à l'arrêt		38	17,8	0,231	8255	1907
Gaz en consomme U 600 en marche		38	17,8	0,231	7783	1798

Allumage des fours U12 et 17H1 de l'unité d'isomérisation en autonomie.

Unité 600 hydrotraitement des paraffines a l'arrêt.

III.4.2 Unité 17 Isomérisation de naphta légère :

L'unité d'isomérisation est une unité consommatrice d'hydrogène elle est composée de deux sections :

- Section hydrotraitement du naphta utilisant le procédé UOP Naphta hydrotraitement NHT.
- Section d'isomérisation des pentanes et hexanes utilisant le procédé PENEX UOP.

-Bilan en hydrogène Section NHT :

Tableau III.12.Stripper Off gas 17C1 to Fuel Gas.

Composition,	vol%	Kmol /h
Hydrogène	62,9 (*)	7,63
Méthane	7,92	1,12
Ethane	4,42	0,79
Propane	14,76	0,57
Iso Butane	9,06	0,17
n-Butane	0,92	0,04
Iso Pentane	0,01	0,55
n-Pentane	0,01	0,39
Eau		0,05
H ₂ S		0,01
Total	100	11,32

Tableau III.13.Repère d'instruments.

	Service	Design
17FI 015	321,5Nm ³ /h	320Nm ³ /h
17TI 589	38 °C	38 °C
17PIC 013	14 bars	14 bars
Débit massique	159,98 Kg/h	165 Kg/h

-Bilan en hydrogène Section PENEX :

Composition,	Stabiliser Offgas (mol%)
Hydrogène	29,48
Méthane	11,9
Ethane	9,55
Propane	29,2
Iso Butane	19,1
n-Butane	0,77
Total	100

Tableau III.14.Stabiliser Offgas 17C52 vers réseau Fuel Gas.

-Conclusions:

- La pureté d'hydrogène sortant de l'unité d'isomérisation U17 vers le réseau fuel gaz varie selon le début et fin de cycle de l'unité reforming catalytique.
- La quantité d'hydrogène est insuffisante pour le besoin d'unité d'hydrodésulfuration de gasoil HDS.

III.5 les réacteurs catalytiques :

Dans le cas des réacteurs catalytique fluide/ solide, deux phases sont en présence: la phase solide pour le catalyseur et la phase fluide pour les réactifs et les produits de la réaction.

Le catalyseur solide sert à augmenter la vitesse de réaction et donc, lors de sa mise en œuvre, il est important de considérer l'ensemble catalyseur avec ses caractéristiques essentielles : Son activité.

- Son sélectivité.
- Son stabilité.
- La réaction chimique.
- Les conditions opératoires.

Finalement, deux critères sont à retenir pour la mise en œuvre d'un catalyseur :

- La possibilité d'échanges thermiques.
- Les grains immobiles ou en mouvement.

III.5.1 Réacteurs catalytiques industriels :

Le réacteur constitue le cœur des unités de fabrications chimiques, rencontrées aussi bien dans les raffineries que dans les usines chimiques, dans de telles unités industrielles, le réacteur est généralement entouré d'appareillages, placés en amont et en aval, permettant les traitements physiques des matières premières et des produits de la réaction .D'après les caractéristiques principales d'une réaction chimique, il est facile de définir le type de réacteur convenable. Donc, le fonctionnement des réacteurs industriels nécessite un classement bien caractérisé.

Ces réacteurs catalytiques industriels sont classés en trois groupes principaux, réacteur catalytique à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé.

III.5.2 Les différents types de réacteurs catalytiques hétérogènes :

a. Les réacteurs à lit catalytique fixe :

Ce type réacteur est constitué essentiellement d'un lit fixe catalytique traversé par mélange Réactionnel. Le lit fixe est un réacteur tubulaire contenant un empilement compact et immobile de grains de catalyseur. Ces grains ont généralement un diamètre allant de 1 à 5 mm .Lorsque l'empilement est contenu dans un seul tube qui constitue l'enveloppe du réacteur, le lit fixe est adiabatique.

La technologie la plus souvent rencontrée dans l'industrie est Celle du lit fixe adiabatique, du fait de sa simplicité. La technique adiabatique est même utilisée dans le cas où la thermicité de la réaction n'est pas négligeable. Le lit catalytique est divisé en plusieurs sections entre lesquelles la température est réajustée soit par un échange thermique, soit par injection de fluide.

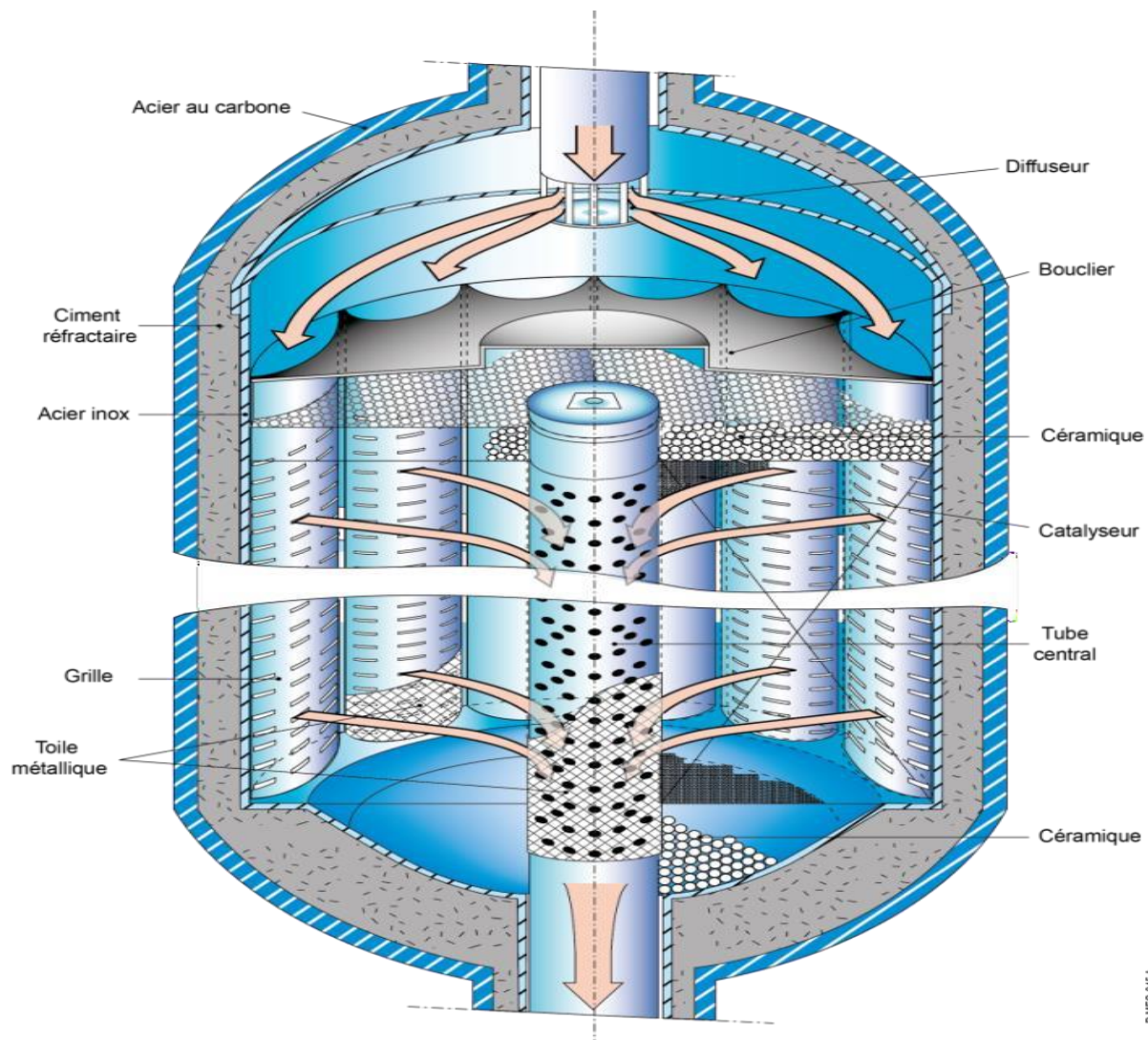


Figure III.2. Schéma d'un réacteur à lit catalytique fixe

D/MEC 045A

b. Lit fluidisé :

Les grains de catalyseur sont placés dans un réacteur tubulaire et retenus par une grille Placée en bas du réacteur. L'écoulement du fluide se fait de la grille vers le haut et permet donc un mouvement aléatoire de toutes les particules : c'est l'état de fluidisation. Dans le cas de l'utilisation d'un fluide gazeux, le lit fluide n'est pas homogène et est constitué de zones plus ou moins riches en particules. Cette technique est plus délicate à mettre en œuvre que celle des lits fixes mais apporte plusieurs avantages pour les cas suivants : lorsque l'opération nécessite un apport ou une élimination de chaleur (pour les réactions exothermique ou endothermique) et lorsque le catalyseur doit être régénéré fréquemment.

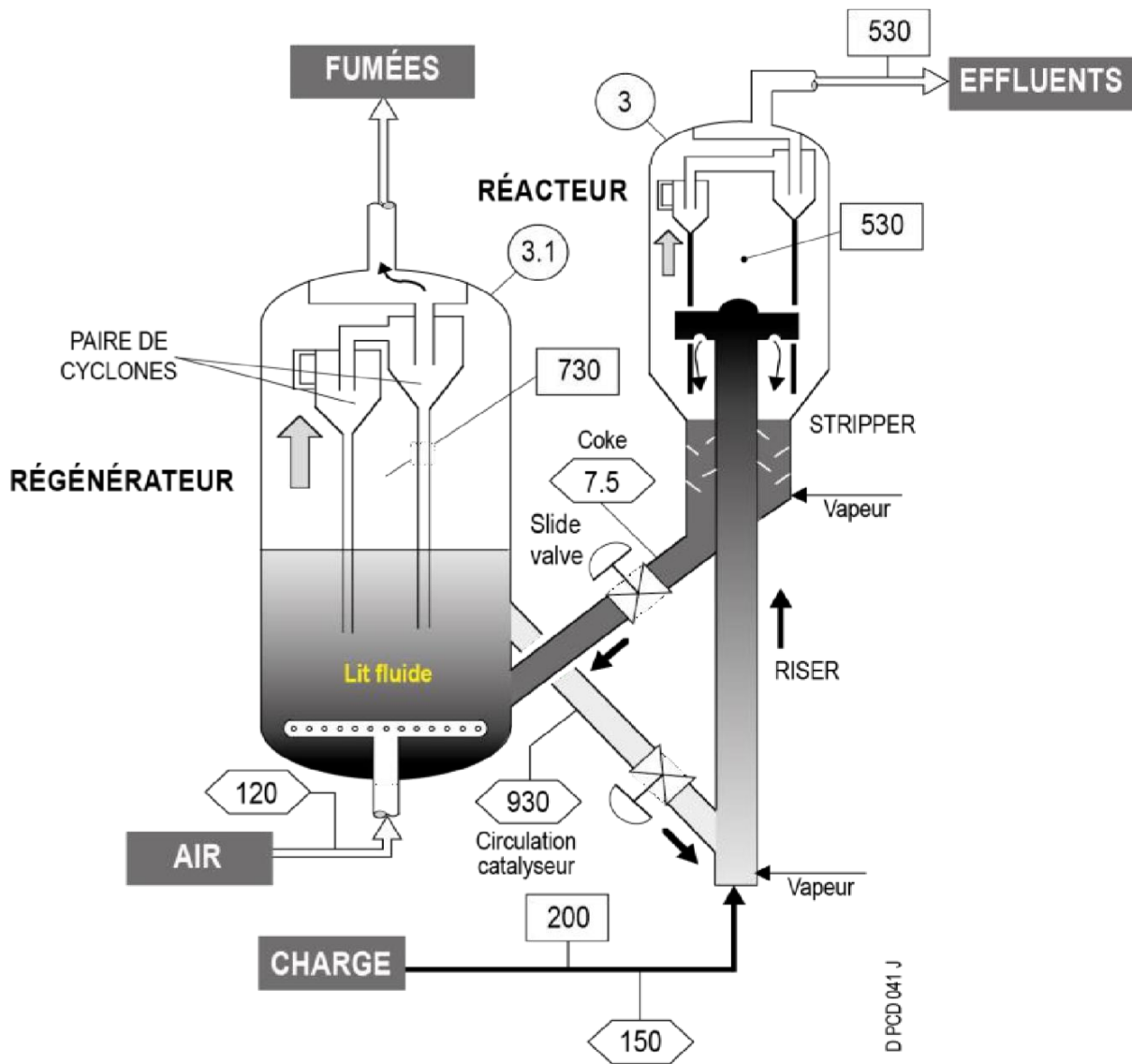


Figure III.3. Schéma d'un réacteur à Lit fluidisé.

c. Lit circulant :

Le fluide réactionnel entraîne les grains dans un ou plusieurs longs tubes. Ce réacteur peut être utilisé dans les cas suivants: Limitations diffusion elles, besoin d'échanges thermiques, régénérations du catalyseur fréquentes, et nécessite soit des grains de très petites tailles ($d_p < 0,5 \text{ mm}$), soit des vitesses de fluides très importantes. Toutes les conditions de mise en œuvre idéale d'un catalyseur solide sont donc réunies, néanmoins, cette technique connaît peu d'application en industrie.

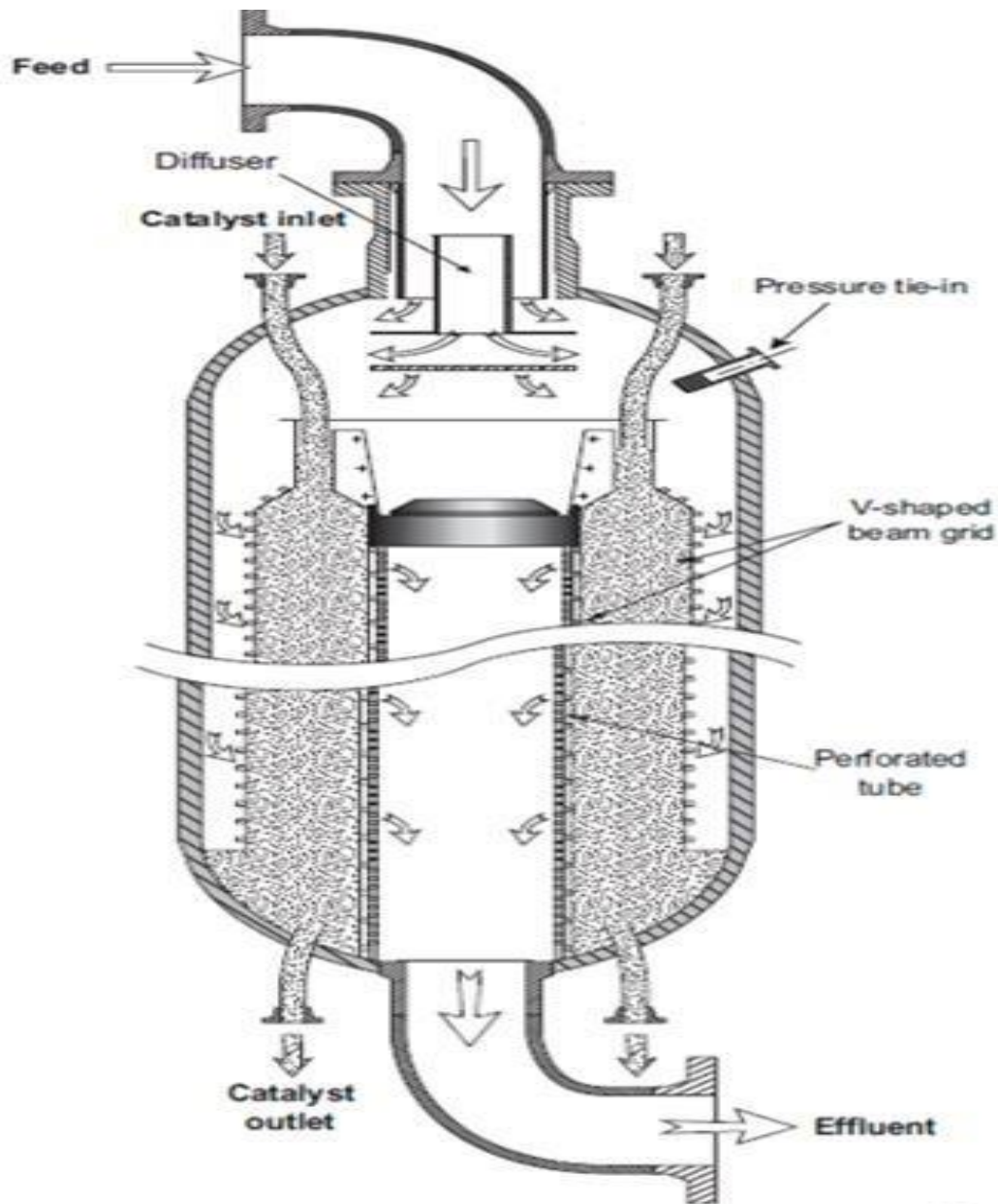


Figure III.4. Schéma d'un réacteur à Lit circulant.

d. Lit mobile :

Comme pour le lit fixe, le lit mobile est constitué d'un empilement de grains de catalyseur. Mais qui, dans ce cas, est animé d'un mouvement de translation sous l'effet de la gravité. Suivant le sens d'écoulement du fluide, il est possible d'avoir une configuration en co-courant, contrecourant ou courant croisé. Le seul avantage de cette configuration est de pouvoir régénérer le catalyseur en continu. En conséquence, les applications pratiques de cette technologie sont réservées à des cas de désactivation rapide du catalyseur que l'on rencontre, dans le procédé de reformage catalytique.

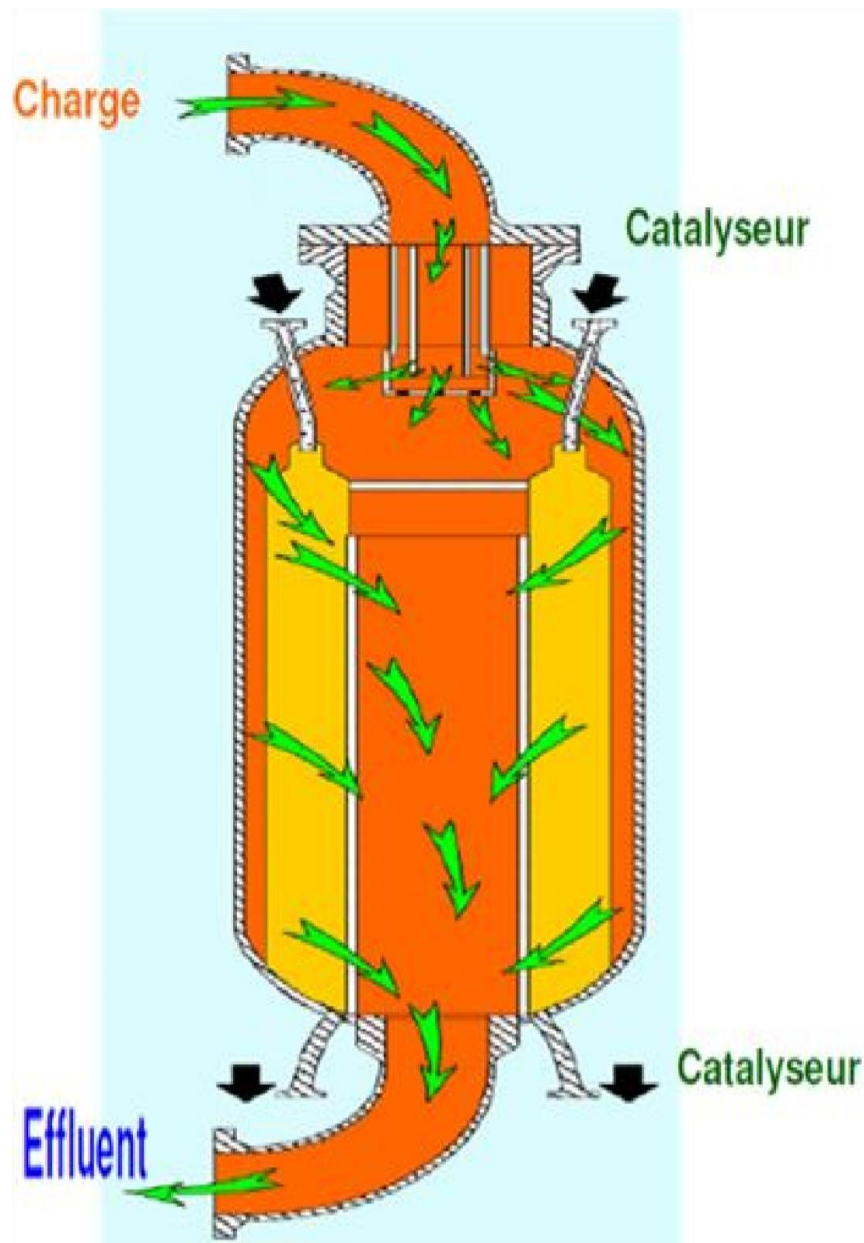


Figure III.5. Schéma d'un réacteur à Lit mobile.

III.5.3 Dimensionnement du réacteur d'hydrotraitement :

-Etude des réactions chimiques

Les réactions possibles d'hydrotraitement sont les réactions d'hydrodésulfuration, de dénitrogénéation, de désoxygénation, de saturation des oléfines, d'élimination des métaux. Comme la présence de composés oxygénés, azotes et métalliques est très faible par rapport à la présence de composés soufres dans la charge de gasoil, seules les réactions de désulfuration seront considérées ici. En prenant en compte tous les composés soufres présents dans le gasoil, cinq types de réaction peuvent avoir lieu : les réactions de désulfuration des mercaptans, des sulfides, des sulfides cycliques, des disulfides et des thiophènes.

III.6 Calcul de la masse de catalyseur nécessaire et VVH :

Le dimensionnement du réacteur d'hydrotraitement repose sur les hypothèses suivantes :

- Réacteur isotherme (la réaction considérée est exothermique mais comme une faible Quantité de thiophène est convertie, le réacteur peut être suppose isotherme).
- Écoulement piston axial.

Un bilan de matière (en kmolh⁻¹) sur un élément de longueur dz en réacteur piston sur le Thiophène est donné par l'expression. (III.1)

F_{Tz} correspond au débit molaire de thiophène à l'abscisse z du réacteur et dW correspond à la masse de catalyseur présente dans l'élément de longueur dz.

$$F_{Tz} - r dW = F_{Tz+dz} \dots \text{(III.1)}$$

En exprimant le débit molaire de thiophène F_{Tz} en fonction du taux de conversion de thiophène en sortie X souhaite ($F_{Tz} = F_{Tc}(1 - X_T)$), il est possible d'exprimer la masse de catalyseur du réacteur selon l'expression (2)

$$W = \frac{dX_T}{r} \dots \text{(III.2)}$$

L'expression (III.2) permet de déterminer la masse de catalyseur nécessaire en imposant un taux de conversion donné.

La VVH est définie par l'expression (III.3) avec $V_{liq\ hors\ H_2}$, le débit volumique de la charge liquide hors hydrogène à 15 °C (parfois à 25 °C) du réacteur considéré et V_{cata} , le volume de catalyseur du réacteur.

$$VVH = \frac{v_{liq\ hors\ H_2}}{V_{cata}} \dots\dots\dots(III.3)$$

III.7 Dimensionnement de réacteur :

III.7.1 Temps de séjour et vitesse spatiale :

Pour caractériser le temps de séjour d'une charge à transformer dans les réacteurs catalytiques, on utilise la notion de vitesse spatiale.

La vitesse spatiale s'exprime en terme de débit de charge rapporté au volume (ou parfois à la masse) de catalyseur utilisé dans l'unité. La définition la plus habituelle est la suivante :

$$VVH = \frac{\text{Débit volume de charge en m}^3/\text{h à 15 °C}}{\text{Débit volume de charge en m}^3/\text{h à 15 °C}} (h - 1)$$

La vitesse spatiale VVH intervient en particulier au niveau de la conception des unités catalytiques. En effet, pour traiter un débit de charge donné, une VVH plus élevée rendue possible par un catalyseur plus performant permet d'utiliser une moindre quantité de catalyseur.

Les VVH habituelles pratiquées pour les hydrodésulfurations se situent entre 0,5 et 2. Cette VVH détermine le temps de séjour de la charge au contact de la masse catalytique, c'est à-dire le temps laissé aux réactions chimiques pour se développer.

Il est bien évident qu'un temps de contact plus long conduit, toutes choses égales par ailleurs, à un avancement plus grand des réactions chimiques et donc à une transformation accrue des hydrocarbures contenus dans la charge.

III.7.2 Calcul du volume de catalyseur:

$$VVH=1.6$$

$$V_{cat} = V_{Charge} / VVH = 200 / 1.60 = 125 \text{ m}^3$$

$$\text{Volume total de catalyseur} = 125 \text{ m}^3$$

III.7.3 Calcul du volume total du mélange (charge +gaz riche en hydrogène):

$$V_{\text{total}} = V_{\text{charge}} + V_{\text{g.c}}$$

V_{total} : débit volumique des effluents (charge+gaz) dans les conditions opératoires en m³/h.

$V_{\text{g.c}}$: volume du gaz circulant.

$$V_{\text{charges}} = \frac{nRTZ}{P}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{40}{16,96} = 2,358$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{(380+273)}{716,5} = 0,91$$

D'après le diagramme des gaz réels $Z = f(T_r, P_r)$. $Z_1 = 0,98$

$$V_{\text{charge}} = \frac{170000 \times 0,082 \times (273+380) \times 0,98}{198 \times 40}$$

$$V_{\text{charge}} = 538.20 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{g.c}} = \frac{nRTZ}{P} = \frac{5905 \times 0,082 \times (273+380) \times 1}{10,01 \times 40}$$

$$V_{\text{g.c}} = 789.70 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{total}} = 1327.90 \text{ m}^3/\text{h}$$

III.7.4 La vitesse linéaire admissible :

Elle est donnée par l'expression suivante :

$$W = A \sqrt{\frac{\rho_{\text{cat}} \cdot d}{\rho_{\text{eff}}}}$$

d : diamètre du grain de catalyseur qui est de 1,4 mm.

A : coefficient qui varie de 0,8÷1,2 (0,8 pour les réacteurs cylindriques avec une entrée axiale et de 1,2 pour les réacteurs cylindriques avec une entrée radiale).

ρ_{cat} : Masse volumique du catalyseur (kg/m³) = 680

ρ_{eff} : Masse volumique des effluents aux conditions de service (kg/m³).

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{m_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}}}$$

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{g.c}} \times d + V_{\text{charge}} \times d^{40}$$

$$m_{tot} = m_{charge} + m_{g.c} = 170000 + 5909$$

$$m_{tot} = 175909 \text{ kg/h}$$

$$\rho_{eff} = 132.50 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{eff} = m_{tot} / V_{tot} = \frac{175909}{1327.90}$$

Avec :

m_{tot} : débit massique total des effluents (kg/h).

V_{tot} : Débit volumique total des effluents (m³/h).

$$W = A \times \sqrt{\frac{\rho_{cat} \times d}{\rho_{eff}}} = 0,8 \times \sqrt{\frac{680 \times 1,4 \cdot 10^{-3}}{132.50}}$$

$$W = 0,085 \text{ m/s}$$

III.7.5 La surface utile du réacteur pour cette charge :

$$S = \frac{V_{tot}}{w \times 3600} = \frac{1327.90}{0,085 \times 3600}$$

$$S = 4.34 \text{ m}^2$$

III.7.6 La hauteur du catalyseur :

$$H_{cat} = \frac{V_{cat}}{S} = \frac{125}{4.34} = 28 \text{ m}$$

III.7.7 La hauteur du réacteur :

Le catalyseur occupe 80% du volume du réacteur et en se basant sur cette donnée on peut déterminer la hauteur du réacteur qui est de :

$$H_{réacteur} = \frac{H_{cat}}{0,80} = \frac{28}{0,80} = 35 \text{ m}$$

III.7.8 Le diamètre du réacteur :

$$V_{cat} = \pi \times R^2 \times H_{cat}$$

$$D'où : R = \sqrt{\frac{V_{cat}}{\pi \times H_{cat}}} = \sqrt{\frac{125}{3,14 \times 28}} = 2m$$

$$D = 2 \times R = 2 \text{ m}$$

Tableau III.15 : Récapitulatif des résultats.

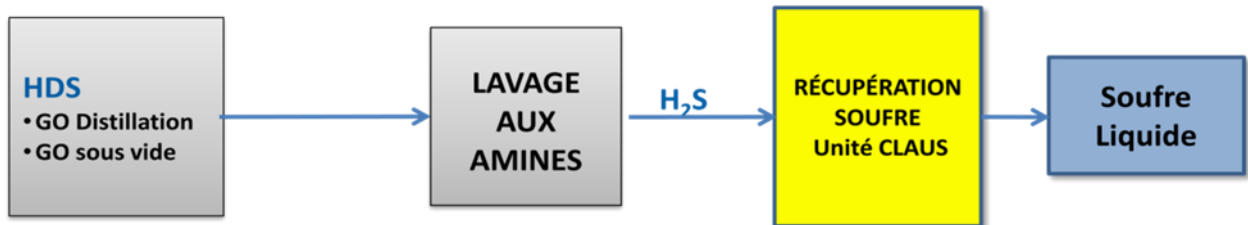
Type de réacteur	Réacteur catalytique
Débit Gasoil (T/h)	170
Gaz riche en hydrogène (Nm ³ /h)	177715.60
La température d'entrée (°C)	390
La température de sortie (°C)	405
Le volume du catalyseur (m ³)	125
La surface du réacteur (m ²)	4.5
La hauteur du réacteur (m)	35
Le diamètre du réacteur (m)	2
La hauteur du catalyseur (m)	28

II.8 Traitement de récupération de soufre :

Les gasoils, issus de la distillation atmosphérique, le kérosène et les gasoils issus de la distillation sous vide, doivent passer comme charge à l'hydrodésulfuration. Comme les différents hydrotraitements ce procédé est un traitement à l'hydrogène en présence de catalyseur afin de transformer le soufre contenu dans ce mélange en hydrogène sulfuré (H₂S). Ce gaz sera envoyé dans une unité d'absorption aux amines. Dans celle-ci, l'H₂S est lavé à la Mono-Éthyles-Amine (MEA) ou Di-Éthyle-Amine (DEA) dans un absorbeur. Le gaz lavé est envoyé au réseau de la raffinerie et la MEA chargée en H₂S sera traitée dans un régénérateur,

elle y est distillée. L'H₂S est récupéré en tête de colonne, il est envoyé vers une unité à soufre basé sur le procédé (CLAUS) pour en faire du soufre liquide.

III.8.1 Principe de la chaîne du soufre :



III.8.2 Caractéristiques du H₂S

Gaz incolore, inflammable et acide (se dissocie dans l'eau libre pour former une solution acide très corrosive pour les équipements en acier carbone).

Extrêmement toxique, et comme tout composé de soufre, sa combustion (puisque les principaux utilisateurs finaux du gaz commercial sont intéressés par son pouvoir calorique) engendre des oxydes de soufre : SO₂ mais également SO₃, qui produit le très corrosif acide sulfurique (H₂SO₄), en présence d'eau liquide (typiquement les points froids des fumées).

Température d'ébullition = -60°C : H₂S se retrouve dans les coupes légères (gaz sec, LPG) des sections de traitement final de différents processus.

III.9 Lavage du gaz à l'amine :

La présence d'H₂S dans le gaz de recyclage diminue l'efficacité du catalyseur.

En effet, ce gaz a une forte affinité pour la surface du catalyseur où il s'adsorbe facilement. Plus la pression partielle de ce gaz est grande dans les réacteurs, plus il prend la place des autres molécules sur la surface du catalyseur et gêne l'adsorption des autres, de l'hydrogène en particulier.

Le lavage à l'amine du gaz de recyclage permet donc d'améliorer les performances du catalyseur, c'est-à-dire d'augmenter son activité et ainsi de mieux accélérer les réactions chimiques, du moins dans le premier lit de catalyseur.

Néanmoins, une désulfuration trop poussée du gaz peut provoquer une désulfuration du catalyseur qui peut l'endommager définitivement. C'est pourquoi l'absorbeur HP à l'amine est associé à un by-pass qui réenrichit le gaz de recyclage en H₂S de façon contrôlée.

III.9.1 Traitement aux amines :

Les gaz riches en H₂S entrent dans la colonne d'absorption ou l'on injecte également des amines pour traiter les vapeurs de gaz entrantes. Les vapeurs extraites de cette colonne sont directement envoyées vers la section fuel gaz de la raffinerie tandis que la partie liquide riche en amines et en soufre est envoyée dans le ballon séparateur.

- La phase aqueuse issue du ballon est envoyée vers la section de traitement des eaux huileuses.
- La phase riche en amines et gaz acides est envoyée vers une colonne de régénération des amines.
- La phase gazeuse riche en H₂S sortant en tête de colonne est envoyée vers une unité de récupération de soufre (Unité CLAUS).
- La partie liquide (amines) sortant de la colonne de régénération est refoulée vers le ballon tampon.
- Les amines sont ensuite intégrées de nouveau dans la colonne de traitement.
- L'hydrogène sulfuré H₂S réagit avec la solution d'amines (Alcaline) dans la phase liquide. Cette réaction étant équilibrée et exothermique, la température devrait être aussi basse que possible pour promouvoir l'absorption du gaz (typiquement 50°C). Une augmentation de température se produit en bas de l'absorbeur (20 à 40°C, selon la charge de la solution en composants acides principalement).
- La pression de l'absorbeur doit aussi être relativement élevée (approx. 6 bar).

Au contraire, la pression dans le régénérateur doit être aussi basse que possible (2.2 bar) et on augmente la température pour permettre le stripping des composants acides (120°C normalement).

En plus de la demande en énergie pour le rebouilleur, le rebouilleur régénérateur doit fournir l'énergie pour la réaction opposée, qui est endothermique.

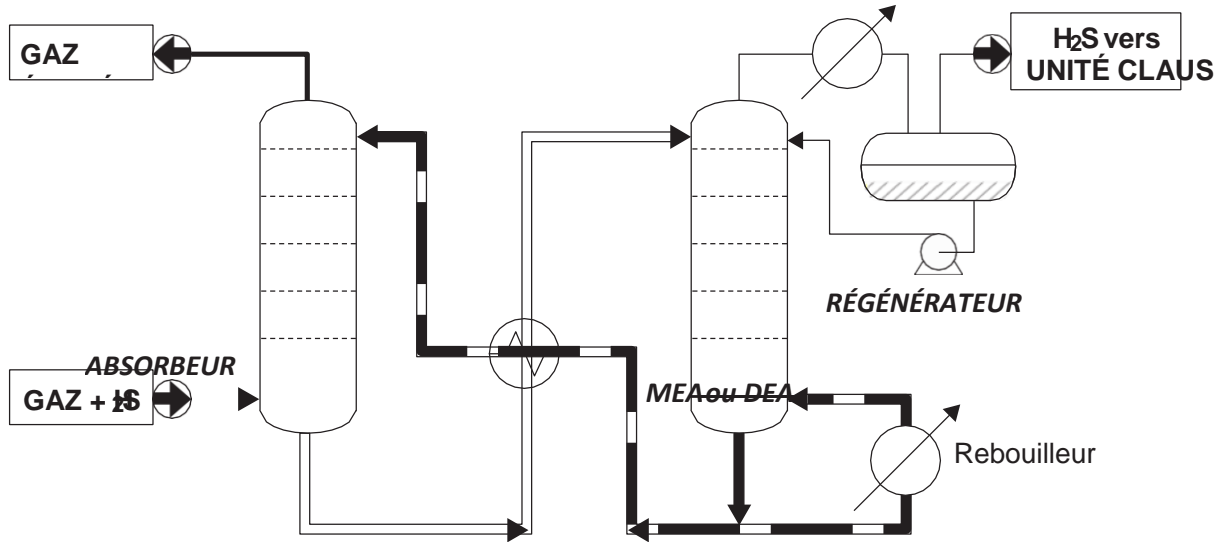


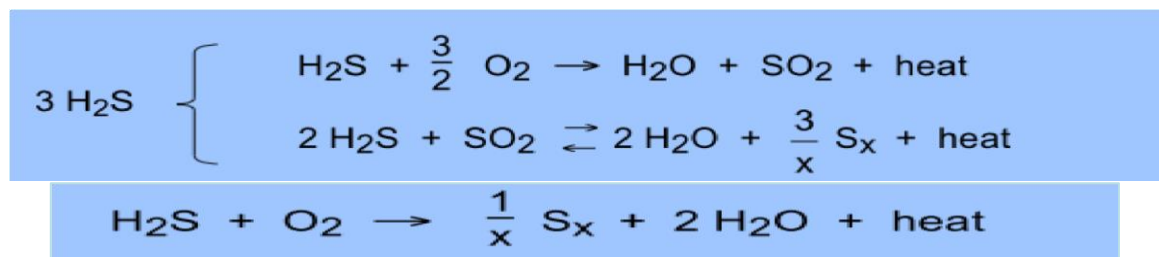
Figure III.6 schéma de procédé de traitement de gaz à l'amine

III.10 Étude de la réaction de CLAUS :

III.10.1 Principe :

La réaction de Claus constitue la chimie de base du procédé. Cette réaction est réalisée en deux étapes : d'abord à haute température dans le four principal de combustion où l' H_2S est brûlé en SO_2 en présence d'air. Elle se poursuit en phase vapeur sur les étages catalytiques à une température plus basse. Le soufre produit à chaque étage de la réaction est éliminé du système par condensation.

Les équations des réactions mises en jeu dans le procédé sont indiquées ci-dessous :



La réaction Claus est limitée par un équilibre. Le degré de conversion de la seconde réaction dépend de la température.

III.10.2 Étape thermique :

Elle consiste en un four pour brûler le H_2S et une chaudière à vapeur. Dans le four la température de la flamme atteint environ 1000-1200°C. Les gaz de procès sont refroidis à environ 160°C lorsqu'ils passent à travers une chaudière qui convertit l'eau en vapeur basse pression.

La quantité d'air est proportionnelle de façon à fournir l'oxygène nécessaire à l'entière équation de réaction.

On trouve un Réacteur Thermique à deux zones : une telle disposition permet d'obtenir la température de flamme souhaitée pour assurer la stabilité de la flamme ainsi que la destruction complète du NH_3 présent dans le gaz d'alimentation. Dans une telle situation, la température opératoire de la première zone est d'environ 1400°C adiabatiques.

III.10.3 Étape catalytique :

Puisqu'à basse température l'équilibre se déplace du côté soufre, un catalyseur est nécessaire pour atteindre un taux de réaction satisfaisant. Le catalyseur mentionné peut être utilisé à des températures atteignant 200-250°C. Les vapeurs de soufre produites sont condensées dans un condenseur-refroidisseur et le soufre liquide est extrait. Le même processus que le précédent est répété dans une seconde étape catalytique.

Le gaz de queue, qui contient toujours du H_2S et du SO_2 non convertis ainsi que de la vapeur de soufre, ne peut être rejeté dans l'atmosphère pour des raisons de pollution de l'air et de toxicité du H_2S .

Conclusion générale

Conclusion générale

Afin de répondre à la demande mondiale croissante en carburants automobile et de respecter les spécifications toujours plus sévères imposées sur ces derniers, la valorisation de ces fractions en produits commercialisables (gazoles) nécessite donc un traitement sélectif afin d'avoir un produit final très peu soufré.

L'installation principale dans l'unité d'hydrodésulfuration est le réacteur à lit fixe et les dimensions de ce dernier qui ont fait l'objet de mon étude permettent l'obtention d'un gasoil de bonne qualité avec une teneur en soufre faible (jusqu'à 10 ppm) répondant ainsi aux exigences du marché.

Les procédés d'hydrotraitement comprennent aussi des procédés d'hydrogénation (HYD). Ils permettent d'éviter la formation de gommages (hydrogénation des oléfines), d'améliorer les propriétés des gazoles (amélioration de l'indice de cétane) ou d'hydrogéner des coupes lourdes (hydrogénation des aromatiques) avant hydrocraquage. La réaction d'hydrogénation des aromatiques est thermodynamiquement favorisée à haute pression d'hydrogène et faibles températures, mais cinétiquement favorisée à hautes températures. Afin de transformer le soufre contenu dans ce mélange en hydrogène sulfuré (H_2S). Ce gaz sera envoyé dans une unité d'absorption aux amines. Dans celle-ci, l' H_2S est lavé à la Mono-Éthyle-Amine (MEA) ou DiÉthyle-Amine (DEA) dans un absorbeur. Le gaz lavé est envoyé au réseau de la raffinerie et la MEA chargée en H_2S sera traitée dans un régénérateur, elle y est distillée. L' H_2S est récupéré en tête de colonne, il est envoyé vers une unité à soufre basée sur le procédé (CLAUS) pour en faire du soufre liquide.

En fin, la réalisation de l'unité d'hydrodésulfuration de gazole nécessite un gaz riche en hydrogène ; au sein de la raffinerie, de nombreuses unités consomment de l'hydrogène. La consommation varie selon de nombreux paramètres (marche, charges de qualité variable, ...). Pour cela on propose une unité productrice d'hydrogène tel que le reformage à la vapeur de gaz naturel.

On propose pour améliorer les installations et des machines des équipements avec la nouvelle technologie pour faire une bonne élimination de H_2S et les impuretés dans le gasoil.

Résumé

L'objet du raffinage est de convertir les matières premières naturelles comme le pétrole brut et le gaz naturel en des produits utiles et commercialisables.

Afin de fabriquer ces produits, ces matières brutes sont traitées dans un certain nombre d'installations de raffinage différentes.

La pollution atmosphérique engendrée par les rejets de SO_x l'empoisonnement des catalyseurs des pots catalytiques par le soufre issu de la combustion des carburants imposent notamment des réductions des taux de ce composé dans les carburants. Comme le soufre est l'hétéroatome le plus abondant dans les pétroles bruts l'hydrodésulfuration (HDS) poussée devient une réaction majeure des raffineries, afin de respecter les normes européennes toujours plus drastiques : moins de 10 ppm de Soufre dans les carburants depuis 2009.

L'objectif de ce projet est de présenter une étude technique de l'unité d'hydrodésulfuration de gazole et leurs unités annexe tel que l'unité de lavage des gaz riche en soufre au amines, et la récupération de soufre dans un procédé CLAUS avec un calcul de la quantité d'hydrogène nécessaire à l'hydrotraitement on comparaisons avec celle disponible dans la raffinerie.

En fin, la réalisation de l'unité d'hydrodésulfuration de gazole nécessite un gaz riche en hydrogène ; au sein de la raffinerie, de nombreuses unités consomment de l'hydrogène. La consommation varie selon de nombreux paramètres (marche, charges de qualité variable, Pour cela on propose une unité productrice d'hydrogène tel que le reformage à la vapeur de gaz naturel.

On propose pour améliorer les installations des équipements avec la nouvelle technologie pour faire une bonne élimination de H₂S et les impuretés dans le gasoil.

Mots clé :

RA1/Z (la raffinerie d'Arzew n°1) ; hydrodésulfuration ; gazole ; catalyseurs.

Liste des tableaux :

Chapitre I :

Tableau I-1 : Les capacités annuelles de production de la raffinerie d'Arzew

Chapitre II :

Tableau II.1 : Évolution des spécifications de teneur en soufre du gazole

Tableau II.2 : spécifications du gasoil actuelle et en 2009.

Tableau II.3 : Caractéristiques d'un gasoil de distillation directe avant et après le procédé

Chapitre III :

Tableau III.1 : Constituants de gazole vers de GOMI.

Tableau III.2 : propriétés de gazoile.

Tableau III.3 : Bilan de matière de l'unité HDS.

Tableau III.4 : le volume de gaz à déférent pression.

Tableau III.5 : Composition de gaz riche en hydrogène.

Tableau III.6 : rapport de gaz.

Tableau III.7 : débit de gaz.

Tableau III.8 : capacité de charge.

Tableau III.9 : caractéristiques des sections.

Tableau III.10 : compositions des gaz.

Tableau III.11 : Calcul de la quantité d'hydrogène.

Tableau III.12.Stripper Off gas 17C1 to Fuel Gas.

Tableau III.13.Repère d'instruments.

Tableau III.14.Stabiliser Offgas 17C52 vers réseau Fuel Gas.

Tableau III.15 : Récapitulatif des résultats.

Liste des Figures :

Chapitre I :

Figure I.1 : Organisation du personnel de RA1Z.

Chapitre II:

Figure II.1 Schéma de principe d'hydrosulfuration.

Figure II.2 réacteur de procédé de hydrotraitement de gasoil.

Figure II.3 Schéma de PFD du procédé HDS de gazole

Figure II.4 : Schéma du procédé d'hydrotraitement de Chevron Lummus Global LLC.

Figure II.5 : schéma du procédé d'hydrotraitement d'Axens.

Figure II.6 : Schéma du procédé ULSD de HaldorTopsøe.

Figure II.7 : Schéma du procédé HDS/HDA de HalodorTopsoe.

Chapitre III:

Figure III.1. Schéma de principe « Charge vers unité HDS ».

Figure III.2. Schéma d'un réacteur à lit catalytique fixe.

Figure III.3. Schéma d'un réacteur à Lit fluidisé.

Figure III.4. Schéma d'un réacteur à Lit circulant.

Figure III.5. Schéma d'un réacteur à Lit mobile.

Figure III.6 schéma de procédé de traitement de gaz à l'amine

Liste des annexes

Annexe 01 : Spécifications Algériennes de gazole.

Annexe 02 : Spécifications internationale gazole.

Références Bibliographiques

- [1] P.BRUN : Catalyse et Catalyseurs en Chimie Organique. Edition Masson et Cie Paris 1970.
- [2] J. F. LEPAGE : Catalyse de Contact. Edition TECHNIP. Paris 1971.
- [3] B. FERMAUX : Eléments de Cinétique et de Catalyse. Edition Lavoisier. Paris 1989.
- [4] R. BLIN, G. POULENC et G. PALLER : Adsorption au Service du Génie Chimique. Information Chimie N° 135 pp 149-160, Août – Septembre 1974.
- [5] C.E. CHITOUR : Chimie des Surfaces ; Introduction à la Catalyse. Edition O.P.U.ALGER 1981.
- [6] J. VILLERMAUX : Génie de la réaction Chimique ; Conception et fonctionnement des réacteurs. Edition Lavoisier. Paris 1982
- [7] cours traitement des coupes legers et distillats moyenne IFP Training 2015
- [8] Cours traitement des coupes lourds IFP Training 2015
- [9] "Bruts, Raffinage, Produits, Schéma de fabrication", Cours de l'Institut Français du Pétrole, (2005).
- [10] "Hydrotreating", Hydrocarbon Processing: Refining Processes, (2006), P. 146
- [11] "Hydrotreating diesel", Hydrocarbon Processing: Refining Processes, (2004)
- [12] "Hydrodesulfurization, ultra-low-sulfur diesel", Hydrocarbon Processing, Vol. 81, (2002),
- [13] "Hydrodésaromatization", Hydrocarbon Processing Refining Processes, (2006)
- [14] "Le pétrole; Raffinage et génie chimique", Pierre Wuithier tome I. (1972)