

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et  
de la Recherche Scientifique

P0008/05A

## Ecole Nationale Polytechnique



### Département Génie chimique

#### Mémoire de fin d'études

: En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie chimique

Thème :

Dimensionnement d'une unité d'hydrodésulfuration du gasoil de la raffinerie de SKIKDA

**Proposé par :**

La raffinerie de SKIKDA

**Etudié par:**

Mr. S.GUERMAT

**Dirigé par :**

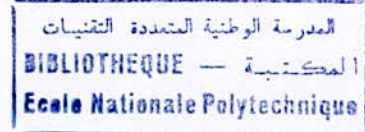
Mme. A.MEFTI.

**Promotion 2005**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*Le présent travail entre dans le cadre des activités de recherche du laboratoire de valorisation des énergies fossiles dirigé par le professeur C.E.CHITOUR.*

# remerciement



*Je rends à mon dieu le grand merci de m'avoir donné le courage et la volonté pour pouvoir réaliser ce modeste travail.*

*Ma gratitude et chaleureux remerciements vont tout d'abord à mon père de m'avoir soutenu durant toute ma période universitaire sans oublier toute ma famille qui m'a encouragé d'arriver à ce stade*

*Mes sincères remerciements s'adressent aussi à M. Ahmed ZAID pour avoir accepté de présider ce jury et au professeur C.E.CHITOUR, à Mme MEZIANI, M DJELLOUT directeur à NAFTEC qui me font le grand honneur d'évaluer cette étude.*

*Mes remerciements vont également à Mme A.MEFTI qui m'a fait l'honneur d'encadrer ce travail, ainsi qu'à Monsieur A.LARADJ expert industriel et à M.IDIR chef d'unité à la raffinerie de SKIKDA pour leur aide précieuse.*

*Je tiens à saisir cette opportunité également pour exprimer mes vifs remerciements à toute personne ayant contribué au succès de ce modeste travail.*

# Dédicaces



*Je dédie ce modeste travail à :*

- *A mes très chères parents surtout ma mère*
- *A tous mes frères*
- *A toute ma famille*
- *A tous mes amis chacun par son nom*

***SOFIANE***

# Sommaire

## Résumé

## Introduction

### CHAPITRE I : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE DE SKIKDA

#### I.1. Introduction

#### I-2- Présentation de la Raffinerie de Skikda

##### 1-Situation

##### 2- la capacité de production en tonnes /an

##### a- Matières premières

##### b- Produits finis

#### I-3- Organigramme du complexe de la raffinerie

#### I-4 Principales Installations

#### 1-5 Unité d' affectation (Unité topping )

##### 1 Généralités

##### 2- Description de l'unité Topping

### CHAPITRE II : LE GASOIL ET L'ENVIRONNEMENT

#### II.1. Introduction

#### II.2. Type de polluants émis par le gasoil

##### 2.1 Polluants classiques

##### 2.1.1 Monoxyde de carbone

##### 2.1.2 Hydrocarbures

##### 2.1.3 Oxyde d'azote

##### 2.1.4 Les particules

##### 2.2 Polluants spécifiques

##### 2.2.1 Aldéhydes

##### 2.2.2 Hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP)

##### 2.3 Polluants apportés par les impuretés (Anhydride sulfureux et sulfurique)

#### II.3. Impact des polluants sur l'environnement

- II.4. Spécifications européennes
- II.5. Réduction des émissions des polluants
  - 5.1 L'action sur les caractéristiques du carburant (gasoil)

## CHAPITRE III : PROCÉDES D'HYDROTRAITEMENT DU GASOIL

- III.1. Introduction
- III.2. Nature et origine des impuretés présentes dans les fractions pétrolières
  - 2.1 Introduction
  - 2.2 Nature des impuretés et leur impact
    - 2.2.1 Les composés sulfurés
    - 2.2.2 Les composés azotés
    - 2.2.3 Les composés oxygénés
    - 2.2.4 Les métaux
    - 2.2.5 Les insaturés
- III.3. Les procédés d'hydrotraitement
  - 3.1 Les procédés d'hydrotraitement dans le schéma de raffinage
  - 3.2 Les différents types des procédés d'hydrotraitement
    - 3.2.1 Procédés qui visent à améliorer la qualité des produits finis
- III.4. Aspect chimique des procédés d'hydrotraitement
  - 4.1 Caractéristiques thermodynamiques des réactions d'hydrotraitement
  - 4.2 Les principales réactions de l'hydrotraitement
    - 4.2.1 Le soufre
    - 4.2.2 L'azote
    - 4.2.3 Les métaux
    - 4.2.4 Les insaturés
  - 4.3 Mécanisme des réactions
  - 4.4 Les problèmes posés par les sous produits des réactions d'hydrotraitement
  - 4.5 La sévérité de l'hydrotraitement
- III.5. Conditions de mise en œuvre des réactions chimiques d'hydrotraitement
  - 5.1 Variables opératoires
    - 5.1.1 La pression partielle d'hydrogène
    - 5.1.2 La température moyenne pondérée du lit catalytique
    - 5.1.3 La vitesse spatiale horaire
    - 5.1.4 Le taux d'hydrogène de recyclage
    - 5.1.5 Concentration en hydrogène sulfuré dans le gaz de recyclage
- III.6. Les catalyseurs d'hydrotraitement
  - 6.1 Généralités
    - 6.1.1 Définition
    - 6.1.2 Composition chimique
- III.7. Mise en œuvre des procédés
  - 7.1 Description de procédé

### III.8. Hydrodésulfuration du gasoil

#### 8.1 Introduction

#### 8.2 Problème du soufre dans le gasoil

#### 8.3 Les différents types des gasoils

#### 8.4 Caractéristiques du procédé d'hydrodésulfuration du gasoil

##### 8.4.1 Le taux de désulfuration

##### 8.4.2 Conditions opératoires de la section réactionnelle

###### 8.4.2.1 Le réacteur

###### 8.4.2.2 La température de réaction

###### 8.4.2.3 La pression partielle d'hydrogène

##### 8.4.3 Conditions opératoires de la section de séparation

#### 8.5 Les rendements en produits

### III.9. Le choix des paramètres opératoires pour le prétraitement de gasoil Algérien

#### 9.1 Les caractéristiques de la charge

## CHAPITRE IV : DIMENSIONNEMENT DE L'UNITE D'HYDRODESUFURATION

### IV-1.- Préparation des données

### IV-2- Estimation des caractéristiques de la charge

#### 1-analyse du pétrole brut

#### 2-analyse du gasoil

#### 3. Calcul de la viscosité

#### 4. Caractéristiques de la charge de l'unité d'hydrodésulfuration

### IV-3- Disponibilité de l'hydrogène à la raffinerie de SKIKDA

### IV-4- Dimensionnement de l'unité d'hydrodésulfuration du gasoil

#### I. Description du schéma du procédé

#### II- Bilan de matière de l'unité d'hydrodésulfuration du gasoil

#### III- Dimensionnement de la section réactionnelle

##### III-1 Le réacteur

###### 1- Les paramètres opératoires

###### 2- Rendement en produits après hydrotraitement du gasoil

###### 3 - Bilan de matière du réacteur

###### 4 - Dimensionnement du réacteur

##### III-2 les compresseurs

###### III-2-1 Le compresseur du gaz d'appoint

###### 1. composition molaire du gaz d'appoint

###### 2. Caractéristiques thermodynamiques du gaz d'appoint

###### 3-caractéristiques techniques du compresseur du gaz d'appoint

###### III-2-2 Le compresseur du gaz de recyclage

###### 1- Composition molaire du gaz de recyclage

2- Caractéristiques thermodynamiques du gaz de recyclage  
3- Caractéristiques techniques du compresseur du gaz de  
recyclage

III.3 la pompe

IV- Dimensionnement de circuit de chauffage

IV.1. les échangeurs de chaleur

1- Méthode de dimensionnement

2- Echangeur E1

3- Echangeur E2

V- Dimensionnement de la section de séparation

V.1. les ballons séparateurs

V.2. Calcul des dimensions du ballon séparateur

**LISTE DES SYMBOLES**

**CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS**

**BIBLIOGRAPHIE**

**ANNEXE**





## Résumé

La demande en produits finis de qualité répondant aux spécifications et aux normes de pollution est de plus en plus sévère, fait que les procédés d'hydrotraitement se trouvent être sans cesse améliorés et intégrés dans le schéma de raffinage.

Dans le cadre de notre projet nous avons étudié la possibilité d'insertion d'une unité d'hydrodésulfuration du gasoil dans la raffinerie de SKIKDA

En effet, pour être au rendez-vous des exigences de qualité du gasoil, les responsables de NAFTEC doivent implanter une unité d'hydrodésulfuration du gasoil dont fait l'objet de notre étude qui comporte les parties suivantes:

- Etude théorique des procédés d'hydrotraitement
- Analyse du gasoil de la raffinerie de SKIKDA
- Bilan de matière de l'unité
- Dimensionnement de la section réactionnelle
- Dimensionnement de la section de séparation

### *Mot cle*

NAFTEC , Hydrodésulfuration , hydrotraitement , raffinage , gasoil .

إن الطلب على المواد البترولية ذات المواصفات الملائمة للبيئة تزداد عاماً بعد عام، لهذا فإن إدخال مناهج استخلاص الكبريت في صناعة تكرير البترول يعد ضروري.

في إطار عملنا قمنا بدراسة إمكانية إدخال مناهج استخلاص الكبريت للبتزين في مركب سكيكدة لتكرير البترول.

و لهذا ولكي يكون مسؤولو NAFTEC في المرعد مستقبلاً عليهم بإنشاء وحدة استخلاص الكبريت و التي كانت موضوع عملنا الذي يضم الأقسام الآتية:

1. دراسة نظرية لمناهج استخلاص الكبريت.
2. تحليل بتزين مصنع تكرير البترول لسكيكدة.
3. تقييم كمي للوحدة.
4. قياس قسم تفاعل المواد.
5. قياس قسم فصل المواد.

الكلمات المفتاحية

استخلاص الكبريت، تكرير البترول، بتزين.

**Abstract :**

*The request of the final products which satisfying specifications and pollution norms are increasing more and more .*

*As result, hydrodesulphurization processes are integrated in the refining industry.*

*In our project ,we have studied the possibility of the insertion of gasoil hydrodesulphurization unit in SKIKDA 's refinery.*

*In order to respect sulfur futures specifications. Managers of NAFTEC have got to integrate an hydrodesulphurization unit, which is the subject of our project , it includes the following parts:*

- *Study of Hydrodesulphurization process*
- *Analysis of SKIKDA 's refinery Gasoil*
- *Overall mass unit balance*
- *Sizing of the reactional section*
- *Sizing of the flash section*

**Key words**

**Hydrodesulphurization , refining , gasoil , sulfur , NAFTEC**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# *Introduction*

## Introduction :

Le pétrole brut et les fractions pétrolières sont des mélanges complexes, outre, les hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques, ils renferment des composés oxygénés, soufrés et des métaux, dans les limites indiquées dans le tableau-01

**Tableau-01 : distribution des différents composants dans le pétrole brut.**

Composants	Teneur (% pds)	Composants	Teneur (% pds)
Carbone	83 à 88	Azote	0,0500 à 0,5
Hydrogène	11 à 14	Oxygène	0,100 à 0,5
Soufre	0,01 à 6	Métaux	0,005 à 0,15

Ces composés sont généralement nuisibles à la bonne qualité des produits pour les raisons suivants :

- D'empoisonnement du catalyseur lors ces derniers sont utilisés en tant que charges pour d'autres unités de transformation (réforming catalytique, craquage catalytique, isomérisation....) renfermant des catalyseurs sensibles aux impuretés telles que le soufre pour les catalyseurs métalliques, l'azote pour les catalyseurs acides et les métaux d'une manière générale[07].
- Pollution, corrosion et l'odeur pour les produits soufrés et de stabilité pour les produits azotés et métalliques.

Les réglementations antipollution sont devenues au fil des ans de plus en plus sévères, contribuant ainsi à réduire les émissions de polluants .

La responsabilité du transport dans la pollution totale est forte dans l'ensemble. On constate ainsi que la part des polluants d'origine automobile est importante dans certains pays de l'Europe.

Les principales actions mises en œuvre pour réduire les émissions à la sortie du moteur sont :

- L'emploi des techniques de catalyse ou de filtration. Il a été montré que l'efficacité de ces deux techniques est d'autant meilleure que le taux de soufre est faible.
- L'action sur les caractéristiques des carburants par reformulation pour les essences et par l'hydrotraitement pour les gasoils.

En effet ; il a été montré que le niveau d'émission des polluants est intimement lié à certaines caractéristiques du carburant (teneur en soufre, teneur en aromatiques, teneur en oléfines, le point 90% de la distillation ASTM, .....)

Un gasoil est d'autant plus polluant qu'il est soufré et qu'il contient plus d'aromatiques.

## Chapitre I: Présentation de la raffinerie de SKIKDA

## CHAPITRE I : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE DE SKIKDA

### I.1. INTRODUCTION :

Le visiteur qui franchit pour la première fois l'enceinte d'une raffinerie est tout d'abord frappé par l'importance et la complexité des unités, en outre, le caractère statique de l'ensemble et l'absence apparente de personnel laissent naître dans son esprit une impression de mystère, de même, celui qui cherche à s'initier aux techniques pétrolières est toujours étonné par le caractère de multiplicité des différents éléments inhérents à cette industrie [02].

### I-2- Présentation de la Raffinerie de Skikda :

#### 1-Situation :

Cette raffinerie est située dans la zone industrielle à **7 Km** à l'est de **Skikda** et à **2 Km** de la mer, elle est aménagée sur une superficie de **190 hectares** avec un effectif à l'heure actuelle de **1280 travailleurs** environ.

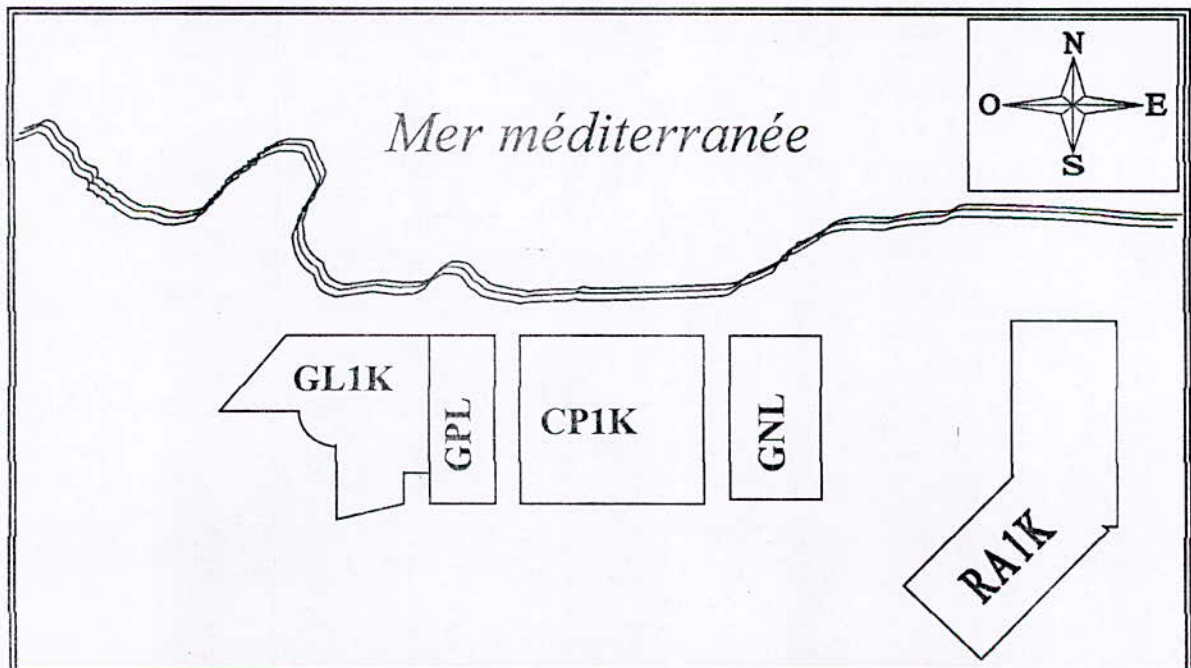


Figure I-01 Carte géographique de la raffinerie de SKIKDA

Elle est alimentée en brut algérien par l'unité de transport est **ETU de Skikda** (c'est une station intermédiaire de Hassi Messaoud).

- Le transport du pétrole brut est réalisé à l'aide d'un Pipe-line à une distance des champs pétroliers jusqu'à ce complexe de **760 Km** [04].

## 2- la capacité de production en tonnes /an [04] :

### a. Matières premières :

- Brut de Hassi Messaoud : 15.000.000T/an.
- Brut réduit importé : 227.000T/an.

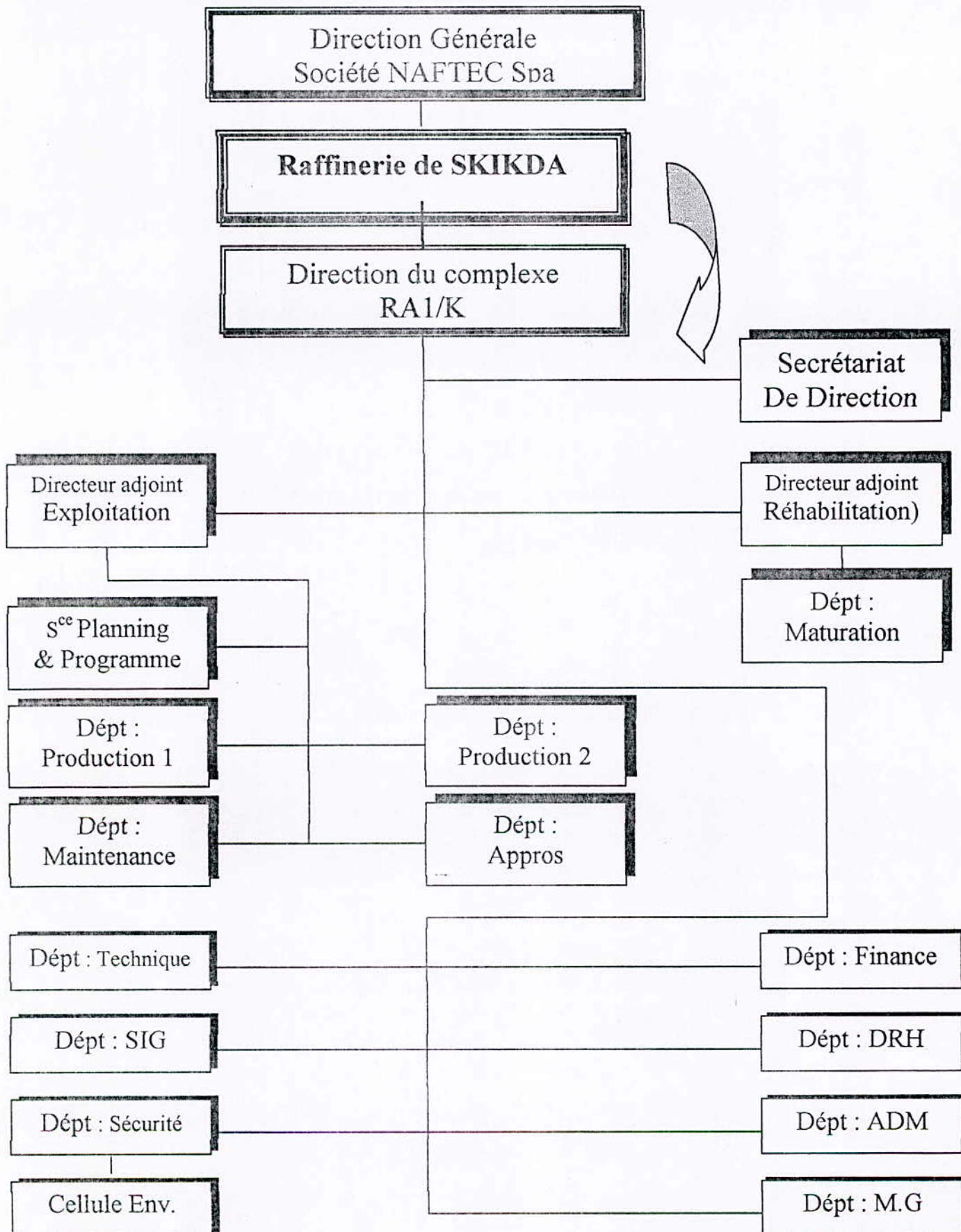
### b. Produits finis :

**TABLEAU I-01:Capacité de production des produits finis .**

<i>Propane</i>	65.000T/an
<i>Butane</i>	300. 000T/an
<i>Essence Normale</i>	100. 000T/an
<i>Essence super</i>	300.000T/an
<i>Essence export</i>	1180. 000T/an
<i>Naphta pétrochimique</i>	1700. 000T/an
<i>Benzènes</i>	40. 000T/an
<i>Toluène</i>	11. 000T/an
<i>Mélange xylène</i>	120. 000T/an
<i>Para xylène</i>	20. 000T/an
<i>Kérosène/ jet A1</i>	1.500. 000T/an
<i>Gas-oil BTS</i>	4250. 000T/an
<i>Fuel oil BTS</i>	4300. 000T/an
<i>Fuel oil HTS</i>	100. 000T/an
<i>Bitume Routier</i>	150. 000T/an
<i>Bitume Oxyde</i>	15. 000T/an



I-3- ORGANIGRAMME DU COMPLEXE DE LA RAFFINERIE [04] :



**I-4 Principales Installations :**

La raffinerie est divisée en différentes zones et en outre, elle comprend 12 unités de production [04] :

- Unité **10/11** de distillation atmosphérique (**TOPPING**).
- Unité **100** de prétraitement et de reforming catalytique (**MAGNAFORMING**).
- Unité **101/103** de prétraitement et de reforming catalytique (**PLATFORMING**).
- Unité **30/31 et 104** de traitement et séparation des gaz (**GPL**).
- Unité **200** d'extraction des aromatiques.
- Unité **400** de cristallisation et séparation du para xylène.
- Unité **70** de distillation sous vide (**Production des bitumes**).
- Unité **600** de stockage, mélange et expédition (**MELEX**).
- Unité **C.T.E** centrale thermique électrique et utilités (**C.T.E**).

**1-Topping U 10/11 :**

Le Topping ou distillation atmosphérique a pour but de fractionner le brut en différentes coupes stabilisées, pouvant être utilisées pour l'obtention de produits finis (naphta, gasoil, Jet A1) ou devant alimenter d'autres unités situées en aval (Magnaforming, platforming, gaz plant) .

**2-Magnaforming-platforming U100 et 103:**

Le Magnaforming et platforming a pour but de transformer la naphta moyenne et lourde obtenue à partir du Topping en un produit (reformat) utilisé comme charge pour les unités d'aromatiques (unités 200 et 400). Cette transformation qui a pour conséquence une augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 permet aussi d'utiliser le réformât obtenu pour la fabrication des essences.

**3-GPL U 30/31 ET 104 :**

Ces unités ont pour but de séparer à partir des GPL obtenus des unités Topping et Magnaforming ainsi que platforming, le butane et le propane commercial, le reste est utilisé comme fuel gaz.

**4-Extraction des aromatiques U 200 :**

Cette unité utilise une charge obtenue à partir de l'unité de Magnaforming, par extraction au sulfolane, elle permet de séparer le benzène et le toluène des autres familles d'hydrocarbures. Le mélange benzène toluène est ensuite fractionné en vue de l'obtention de produits à très haute pureté.

**5-Cristallisation du paraxylène U 400 :**

Cette unité utilise aussi une charge venant de l'unité de Magnaforming, elle permet par cristallisation de séparer le para xylène des autres xylènes (méta, ortho) et éthylbenzène - Le para xylène est commercialisé sous forme de mélange xylène pouvant être utilisé comme solvant pour la fabrication des peintures.

**6- Production et conditionnement bitumes U 70 :**

Cette unité est constituée de deux sections :

- La section bitume routier : elle produit par distillation sous vide d'un brut réduit importé, du bitume routier.
- La section bitume oxydé:cette section utilise comme charge une partie du bitume et du slop wax produit avec de l'air dans un réacteur, elle permet d'obtenir le bitume oxydé, qui après conditionnement (mis en sachet) peut être utilisé pour les revêtements, l'étanchéité,... etc.

**7- Unité de stockage, mélange et expédition U 600 :**

La raffinerie possède une capacité de stockage de **2.500.000 m<sup>3</sup>** environ. L'unité comprend tous les équipements nécessaires au mouvement blending et exportation des produits finis.

**8-Centrale thermoélectrique et utilités :**

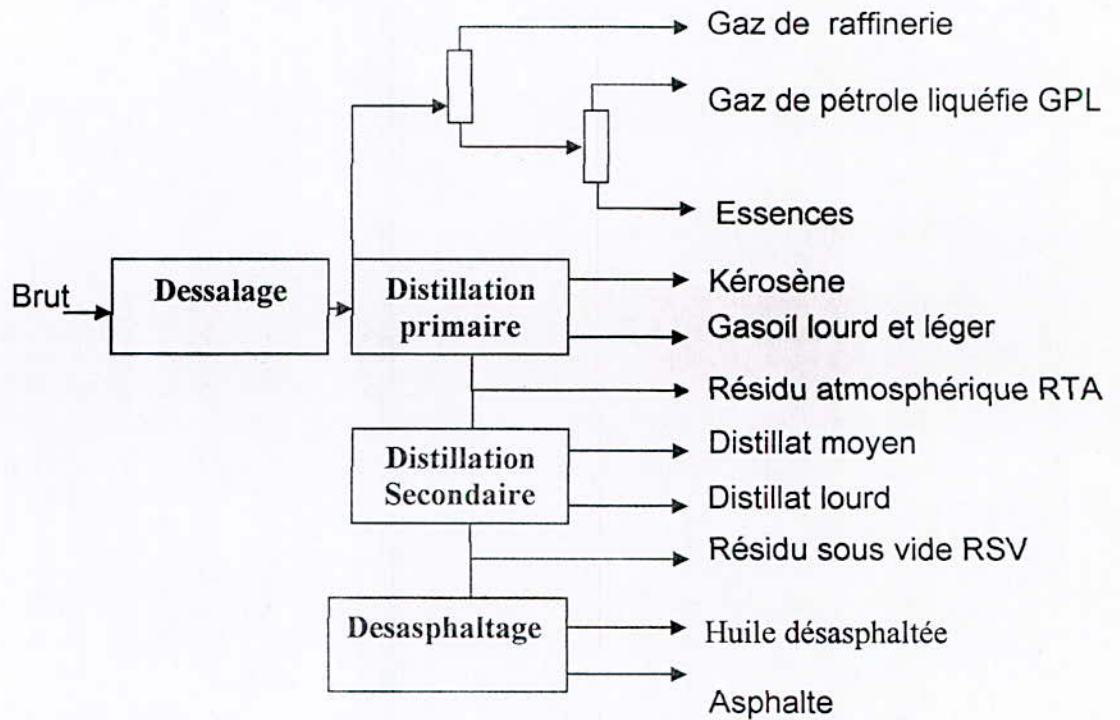
La centrale thermique électrique et utilités sont conçues par la production, le conditionnement et la distribution au sein de la raffinerie des utilités suivantes [04]

- Air comprimé ;
- Azote (gaz inerte) ;
- Électricité ;
- Roues de refroidissement, eaux potables et anti-incendie ;
- vapeur basse, moyenne et haute pression ;
- fuel gaz et gaz naturel.

**1-5 Unite d' affectation (topping U.11/ U.10)**

**1 Généralités :**

Le fractionnement du pétrole brut peut être présenté comme suit :



Exploitant les différences de volatilité des constituants d'un mélange, la distillation permet la séparation en fonction de la température d'ébullition. L'opération de distillation consiste à fractionner le pétrole brut en une série de coupes élémentaires représentant la matière première des installations ultérieures qui les transforment en produits commerciaux. Une unité de distillation unitaire peut donner les coupes suivantes : gaz incondensables, GPL (C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>), essence légère, naphta, kérosène, gasoil et résidu [04].

## 2- Description de l'unité Topping

La charge (brut) alimente l'installation au moyen des pompes dont elles l'aspirent directement des réservoirs. Elle passe ensuite à travers une batterie d'échangeurs puis envoyée vers le dessaleur afin d'éliminer les impuretés des sels, sédiments et l'eau.

Elle traverse deux fours, où elle est partiellement vaporisée de façon à ce qu'à l'entrée de la colonne de Topping, la portion de brut encore liquide s'écoule vers le fond de la colonne, d'où elle est prélevée comme huile combustible résidu.

La partie vaporisée monte vers la tête de la colonne et les différentes coupes qui composent les vapeurs sont refroidies, condensées et prélevées à l'état liquide à des hauteurs différentes en tant que différents produits avec des intervalles d'ébullition différents.

L'unité comprend la colonne de préflash pour séparer immédiatement les gaz et les fractions les plus légers dont le but de limiter la charge thermique dans certains échangeurs de préchauffage et de fours, les produits légers séparés sont envoyés directement dans la colonne de stripping dans le but d'améliorer les caractéristiques du résidu de fond (surtout le point d'éclair) et de faciliter la séparation grâce à l'abaissement de la pression partielle des HC, en effectuant l'émission au fond de la colonne de vapeur à basse pression surchauffée. Etant donné que la chaleur contenue dans les charges plus celle de la vapeur de stripping dépasse la chaleur contenue dans les différents produits extraits, il faut soustraire l'excès de chaleur au système, en même temps il faut maintenir la température dans les différentes zones de la colonne. Condenser les vapeurs qui montent du fond de la colonne pour en effectuer la séparation, Tout cela s'obtient avec les reflux (la tête, pumparound inférieur, pumparound supérieur).

À partir de la colonne atmosphérique, on obtient :

- Produit de tête (GPL, gaz incondensable, essence totale) ;
- Trois coupes latérales (Kérosène, LGO, HGO) ;
- Un résidu du fond.

Chacun des produits latéraux a sa propre colonne de stripping où sont éliminés les plus légers, qui, si laissés dans les produits extraits, influenceraient de façon négative les caractéristiques du produit même, (de façon particulière le point d'éclair). Le stripping s'effectue à l'aide d'une vapeur à basse pression, surchauffée pour LGO et HGO avec ces vapeurs pour le kérosène. Pour LGO et HGO, on prévoit un séchage sous vide pour réduire l'humidité aux valeurs prévues par les spécifications tandis que pour le kérosène (jet fuel A1) qui doit respecter les spécifications plus sévères, une section de traitement est prévue. La colonne de stabilisation a pour but d'extraire les fractions les plus légères de l'essence qui constitue le produit de fond, surtout pour réduire sa tension de vapeur à la valeur convenable. Les produits de tête sont constitués par des gaz incondensables et du GPL qui sont envoyés à l'unité 30 (traitement et séparation des gaz) [04].

## Chapitre II: Le gasoil et l'environnement

## CHAPITRE II : LE GASOIL ET L'ENVIRONNEMENT

### II.1. Introduction :

La demande en produits finis de qualité répondant aux spécifications et aux normes de pollution est de plus en plus sévère, fait que les procédés d'hydrotraitement se trouvent être sans cesse améliorés et intégrés dans les schémas de raffinage[07].

En effet, le pétrole brut et les fractions pétrolières sont des mélanges complexes, outre, les hydrocarbures saturés, insaturés et aromatiques, ils renferment des composés oxygénés, soufrés et des métaux, dans les limites indiquées dans le tableau II -01

**Tableau II- 01 : distribution des différents composants dans le pétrole brut.**

Composants	Teneur (% pds)	Composants	Teneur (% pds)
Carbone	83 à 88	Azote	0,0500 à 0,5
Hydrogène	11 à 14	Oxygène	0,100 à 0,5
Soufre	0,01 à 6	Métaux	0,005 à 0,15

Ces composés sont généralement nuisibles à la bonne qualité des produits pour des raisons :

- D'empoisonnement du catalyseur lors ces derniers sont utilisés en tant que charges pour d'autres unités de transformation (réforming catalytique, craquage catalytique, isomérisation...) renfermant des catalyseurs sensibles aux impuretés telles que le soufre pour les catalyseurs métalliques, l'azote pour les catalyseurs acides et les métaux d'une manière générale[07].
- Pollution, corrosion et l'odeur pour les produits soufrés et de stabilité pour les produits azotés et métalliques.

Les réglementations antipollution sont devenues au fil des ans de plus en plus sévères, contribuant ainsi à réduire les émissions de polluants d'un facteur de 10 pour l'Europe.

La responsabilité du transport dans la pollution totale est forte dans l'ensemble. On constate ainsi que la part des polluants d'origine automobile est importante dans certains pays de l'Europe. Parmi les polluants nous avons :

- Les pertes d'hydrocarbures par évaporation qui dépendent de la volatilité du carburant et de la température ambiante. Ces pertes concernent essentiellement les essences.
- Les polluants émis à l'échappement : polluants classiques (monoxyde de carbone, oxyde d'azote et les hydrocarbures imbrûlés, les particules) et polluants spécifiques (benzène, aldéhydes, hydrocarbures aromatiques polynucléaires HAP.....)

Les principales actions mises en œuvre pour réduire les émissions à la sortie du moteur sont :



- L'emploi des techniques de catalyse ou de filtration. Il a été montré que l'efficacité de ces deux techniques est d'autant meilleure que le taux de soufre est faible.
- L'action sur les caractéristiques des carburants par reformulation pour les essences et par l'hydrotraitement pour les gasoils.

En effet ; il a été montré que le niveau d'émission des polluants est intimement lié à certaines caractéristiques du carburant (teneur en soufre, teneur en aromatiques, teneur en oléfines, le point 90% de la distillation ASTM, .....)

Ainsi une essence est d'autant moins polluante qu'elle renferme moins de produits aromatiques, plus d'oléfines et contient moins de soufre [07].

## II.2. Type de polluants émis par le gasoil :

### 2.1 Polluants classiques :

Les polluants les plus importants par émis le moteur diesel relativement au moteur à essence, sont les hydrocarbures, les particules et les  $\text{NO}_x$ [07].

#### 2.1.1 Monoxyde de carbone :

La présence de monoxyde de carbone dans le gaz d'échappement est due essentiellement à une combustion se déroulant globalement ou localement en mélange riche.

Le moteur diesel est un très faible émetteur de CO quelque soit le carburant qu'il utilise.

#### 2.1.2 Hydrocarbures :

On a souvent utilisé l'expression « hydrocarbures imbrûlés » pour désigner ce type de polluants. En réalité il s'agit de l'ensemble de produits hydrocarbonés retrouvés dans le gaz d'échappement et constitués à la fois :

- Des **composants de carburant lui-même**, non transformés lors de processus de combustion.
- Des **produits obtenus par diverses réactions complexes** entre hydrocarbures.

Pour des conditions de fonctionnement données, les hydrocarbures émis à l'échappement diminuent avec la teneur en aromatiques.

#### 2.1.3 Oxyde d'azote :

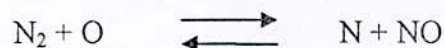
Le seul oxyde d'azote susceptible de se former aux températures de combustion rencontrées dans le moteur est l'oxyde nitrique  $\text{NO}$ . Celui-ci peut s'oxyder en  $\text{NO}_2$  pendant la

phase d'échappement et dans l'atmosphère, jusqu'à ce que la réaction atteigne son équilibre,

c'est-à-dire que le rapport des concentrations  $\frac{[NO_2]}{[NO]}$  soit de l'ordre de 0,1 à 0,2.

Par ailleurs, l'oxyde de nitreux  $N_2O$  peut se former, en faibles quantités, lors du traitement catalytique des gaz d'échappement. Selon la terminologie habituelle, nous désignerons par le sigle  $NO_x$ , l'ensemble des oxydes d'azote émis par les moteurs.

Le processus principal de formation de NO fait intervenir l'azote et l'oxygène de l'air selon les réactions suivantes :



Et la réaction globale s'écrit :



Les moteurs diesel sont des forts émetteurs de  $NO_x$ .

#### 2.1.4 Les particules :

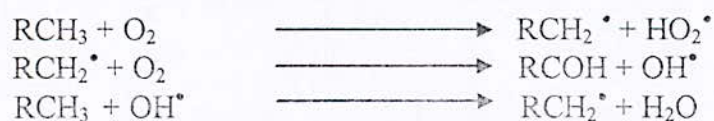
Ce vocable désigne en réalité, un ensemble de produits présents dans les **effluents du moteur diesel**, dans cet ensemble de « grains » de suie de très faibles diamètre (0,1 à 0,3  $\mu m$  pour la majorité), dont l'inhalation peut être dangereuse pour les voies respiratoires. Ces suies sont constituées : de carbone, de soufre, d'eau et d'hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et polynucléaromatiques.

### 2.2 Polluants spécifiques :

#### 2.2.1 Aldéhydes :

Parmi les polluants organiques oxygénés susceptibles d'accompagner les HC dans les gaz d'échappement des moteurs les aldéhydes, sont les plus abondants et probablement les plus gênants [07].

Ils sont formés par oxydation lente selon le schéma réactionnel :



#### 2.2.2 Hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP) :

Les **HAP** sont des composés aromatiques comportant de deux jusqu'à six noyaux benzéniques condensés, contenus à des très faibles doses dans les gaz d'échappement des moteurs.

Les plus légers d'entre eux (2 à 3 noyaux) sont présents dans les effluents gazeux, tandis que les plus lourds se trouvent dans les particules.

Ils sont formés au sein de la flamme à partir des radicaux vinyle ( $\text{CH}_2 = \text{CH}^\bullet$ ), qui se transforment en  $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{H}^\bullet$  [07].

### 2.3 Polluants apportés par les impuretés (Anhydride sulfureux et sulfurique) :

La totalité du soufre présent dans les carburants est intégralement transformée en  $\text{SO}_2$  au cours de la combustion. Ensuite, l'oxydation en  $\text{SO}_3$ , puis éventuellement en acide sulfurique, intervient au cours des phases d'échappement, de passage éventuel sur un catalyseur d'oxydation, ou de séjour dans l'atmosphère.

Donc le niveau de **pollution sulfurique** attribuable au moteur est directement proportionnel à la teneur en soufre du gasoil [07].

### II.3. Impact des polluants sur l'environnement :

Les hydrocarbures et les oxydes d'azote rejetés par les moteurs participent à l'accroissement de la teneur en ozone troposphérique et d'autres composés organiques oxydants.

Parmi eux les peroxyacyl nitrates et particulièrement les peroxyacetyl nitrates (P.A.N)  $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \text{O} - \text{NO}_2$ , qui sont des composés très toxiques et irritants.

A partir d'une teneur de  $100 \text{ mg/m}^3$ , l'ozone est polluant, il cause des irritations oculaires et respiratoires.

Par ailleurs, l'ozone et le P.A.N sont des agents agressifs vis-à-vis de la végétation.

Les particules et les H.A.P sont très nocifs même à des très faibles quantités [07].

### II.4. Spécifications européennes :

Il a été montré que le niveau d'émission des polluants est directement lié à certaines caractéristiques du gasoil (teneur en soufre, teneur en aromatique, le point 90% de la distillation ASTM, ...)

Pour cela les réglementations antipollution exigent des gasoils de meilleure qualité, comme le montre le tableau II.02 :

Tableau II.02 : Les spécifications du gasoil selon la norme européenne (EN 590).

SPECIFICATIONS	NORMES	UNITES	LIMITES (1996)	LIMITES (1999)	LIMITES (2005)
Densité à 15°C	ASTMD 4052		0,82-0,86	0,82-0,845	0,82-0,835
Couleur	ASTMD 1500		-	-	
Distillation	ASTMD 86				
65% vol		°C	250 min	250 min	250 min
85% vol		°C	350 max	350 max	350 max
95% vol		°C	370 max	360 max	360 max
Viscosité à 40°C	ASTMD 445	Mm <sup>2</sup> /s	2,0-4,5	2,0-4,5	2,0-4,5
Teneur en soufre	ASTMD 2622	Ppm	500	350	50
Teneur en eau	ASTMD 1796	Mg/kg	T.N.D	T.N.D	T.N.D
Teneur en sédiments	ASTMD 1796	Mg/kg	Nul	Nul	Nul
Teneur en cendres	ASTMD 482	%pds	Nul	Nul	Nul
Indice de cétane	ASTMD 4737		48 min	51 min	53 min
Résidu de carbone	ASTMD 189	%pds	0,3 max	0,3 max	0,3 max
Corrosion à la lame de cuivre	ASTMD 130		1	1	1
Point d'éclair	ASTMD 93	°C	61 min	61 min	61 min
		°C	120 max	120 max	120 max
CFPP	IP 309				
Hiver		°C	-15 max	-15 max	-15 max
Eté		°C	-7 max	-7 max	-7 max
Polyaromatiques	IP 391	% vol	-	11 max	6 max
Point de trouble	ASTMD 2500				
Hiver			-9 max	-9 max	-9 max
Eté			-7 max	-7 max	-7 max

Référence : département planning et programme de la raffinerie de Skikda (Octobre 1999).

## II.5. Réduction des émissions des polluants :

La réduction des émissions à la sortie de polluants peut se faire par action directe sur les gaz d'échappement ou par action sur les caractéristiques du carburant.

La réduction des émissions des polluants à la sortie, par catalyse d'oxydation n'est pas répandue pour le diesel. En effet, sur les moteurs diesel, les niveaux de réglementations en matière de CO et HC, ont été jusqu'à présent atteints, sans recourir à des dispositifs de post traitement. Pour les particules ce moyen n'a qu'une efficacité limitée et n'a aucun impact sur les émissions de NO<sub>x</sub>[07].

### 5.1 L'action sur les caractéristiques du carburant (gasoil) :

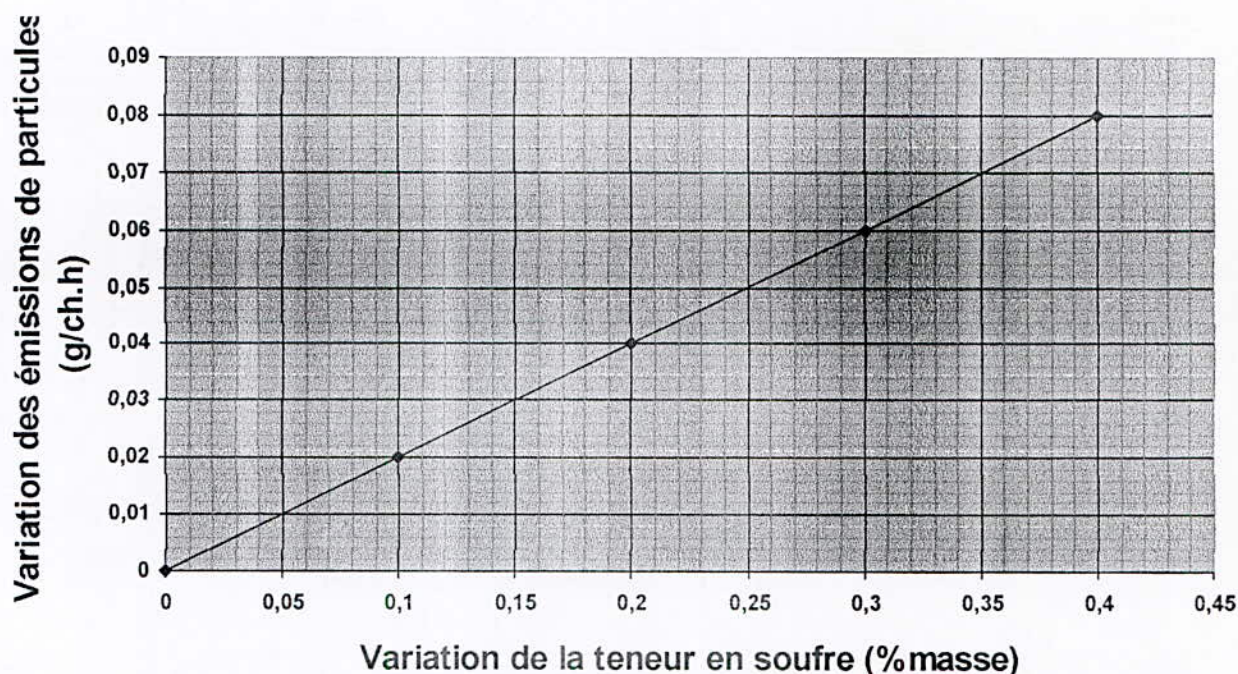
L'hydrotraitement améliore la qualité des gasoils de façon globale (élimination des impuretés, obtention d'une couleur plus claire, augmentation de l'indice de cétane,...)

Et l'influence de l'hydrotraitement sur les émissions à l'échappement d'une voiture particulière diesel (température de 20°C) est donnée dans le tableau II.03.

**Tableau II.03 : l'influence de l'hydrotraitement sur les émissions à l'échappement.**

	Gasoil Classique	Gasoil après hydrotraitement modéré	Gasoil après hydrotraitement sévère
Emissions de CO (valeur relative)	100	73	64
Emissions de HC (valeur relative)	100	66	56
Emissions de NOX (valeur relative)	100	95	97
Emissions de particules (valeur relative)	100	72	63

Il est à noter que l'émission des particules est d'autant plus faible que la teneur en soufre du gasoil est moindre. Voir figure II.01).



**Figure II.01 Effet de la teneur en soufre sur l'émission de particules[07]**

## Chapitre III: Procédés d'hydrotraitement

## CHAPITRE III : PROCEDES D'HYDROTRAITEMENT DU GASOIL

### III.1. Introduction :

Les procédés d'hydrotraitement consistent à traiter sous pression d'hydrogène une coupe pétrolière à l'aide d'un catalyseur solide.

Les procédés d'hydrotraitement concernent toutes les coupes pétrolières d'une raffinerie, de l'essence légère au résidu sous vide.

On distingue les procédés d'hydrorafinage qui visent principalement à enlever les impuretés soufrées, azotés, métaux et insaturés, et à augmenter le rapport H/C par hydrogénation des composés insaturés, des procédés d'hydroconversion qui visent à modifier le squelette des hydrocarbures par craquage et isomérisation [01].

### III.2. Nature et origine des impuretés présentes dans les fractions pétrolières :

#### 2.1 Introduction :

Le pétrole brut contient naturellement des impuretés et en particulier du soufre, de l'azote, des métaux et de nickel, le fer et le vanadium et parfois de l'oxygène. Ces impuretés sont contenues dans divers composés hétéro atomiques dont la nature et la quantité dépendent fortement de l'origine de brut.

Après distillation, une règle générale est que la teneur en impuretés croît lorsque l'on passe des coupes légères aux coupes lourdes [01].

#### 2.2 Nature des impuretés et leur impact :

##### 2.2.1 Les composés sulfurés :

Présents sous forme de mercaptans, sulfures, composés thiophéniques et benzothiophéniques, les composés sulfurés sont les premiers concernés par les procédés d'hydrorafinage.

Ils sont source de pollution atmosphérique par leurs produits de combustion  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$  de corrosion ( $\text{H}_2\text{S}$ , RSH,  $\text{SO}_3$ ,...). Ils ont souvent également une odeur désagréable ( $\text{H}_2\text{S}$ , mercaptans), sont des poisons redoutés par nombreux catalyseurs (reformage, isomérisation)[01].

La nature des composés soufrés contenus dans les coupes pétrolières dépend de l'intervalle de distillation et ainsi que de l'origine de pétrole brut (tableau II.01).

Tableau III.01 : Distribution des produits soufrés dans les coupes pétrolières[01].

Coupe pétrolière	Intervalle de distillation (°C)	Teneur en soufre (% pds)	Composés soufrés (% masse du soufre totale)			
			Mercaptants	Sulfures	Thiophènes	Benzothiophènes Et sulfures lourds
Naphta	70-180	0,002	50	50	Trace	--
kérosène	160-240	0,02	25	25	35	15
Gasoil	230-350	0,09	15	15	35	35
Gasoil sous vide	350-550	1,08	5	5	30	55
Résidu sous vide	550 <sup>+</sup>	2,09	Trace	Trace	10	90

### 2.2.2 Les composés azotés :

Les composés azotés sont présents dans une proportion beaucoup plus faible que les produits sulfurés, la teneur en azote est habituellement 10 à 100 fois plus faible que la teneur en soufre.

L'azote est présent dans différents types de composés tel que les amines aliphatiques, les composés contenant des cycles de 5 à 6 atomes, certains composés azotés dans les coupes lourdes présentent un caractère basique très marqué et empoisonnement de ce fait les catalyseurs acides de conversion. Ils sont responsables aux problèmes de stabilité et de couleur surtout dans les coupes craquées [01].

### 2.2.3 Les composés oxygénés :

Les composés oxygénés ne sont en général présents que dans des coupes hydrocarbures partiellement issues du charbon, et sont présents en quantités notables dans certains bruts sous forme d'acides naphthéniques particulièrement corrosifs. On rencontre également à l'état des phénols, d'alcools, naphthols, furanes, benzofuranes et dibenzofuranes alkylés. Ces composés oxygénés sont responsables aux problèmes de stabilité à l'oxydation (formation des gommages lors de stockage des produits pétroliers).

### 2.2.4 Les métaux :

Les coupes lourdes résiduelles contiennent au sein des asphaltènes des composés organométalliques dans lesquels on trouve surtout deux métaux :

Nickel et vanadium qui sont complexés dans des structures porphyrines présentes dans la fraction lourde du pétrole.

Le fer également complexé dans des structures aromatiques de type naphthéniques par exemple.

Ces derniers constituent l'obstacle principal à la conversion profonde, ce sont en effet de redoutables poisons de 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,...)[01].

### 2.2.5 Les insaturés :

Les aromatiques et polyaromatiques sont les composés insaturés majeurs présents dans le pétrole. Le nombre de noyaux aromatiques augmente avec la température de distillation de la coupe. Parmi les composés initialement absents du pétrole mais présents dans certaines charges de procédés d'hydrotraitement figurent les hydrocarbures insaturés mono et dioléfines et les amines aromatiques.

Ces composés résultent de la transformation des coupes pétrolières dans les procédés de craquage catalytique et thermique. De nos jours l'augmentation de la teneur en produits insaturés dans les coupes pétrolières à hydrotraiter est due essentiellement à l'implantation dans le schéma de raffinage des procédés de conversion thermique ou catalytique de produits lourds provenant de la distillation sous vide.

- La viscoréduction ;
- La cokéfaction ;
- Le craquage catalytique.

Ces 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 (réaction de polymérisation).
- Les oléfines présentes dans les gasoils sont des facteurs d'instabilité et dégradent l'indice de cétane.
- Les aromatiques lourds (polyaromatiques) présents dans les distillats et résidus sont réfractaires au craquage donc à la conversion [01].

### III.3. Les procédés d'hydrotraitement :

#### 3.1 Les procédés d'hydrotraitement dans le schéma de raffinage :

La présence de quantités parfois importantes des impuretés dans les pétroles bruts ou les fractions pétrolières justifie l'insertion des unités d'hydrotraitement dans les différentes raffineries à travers le monde.

En Algérie jusqu'à présent mis à part l'hydrotraitement des coupes naphta alimentant le reforming à SKIKDA les autres coupes ne nécessitent pas un traitement de finition. En effet, les caractéristiques des produits sortie distillation répondent généralement aux spécifications.

Avec les réglementations internationales qui deviennent de plus en plus sévères concernant la teneur en impuretés dans les produits pétroliers et notamment le soufre l'insertion des procédés d'hydrotraitement dans le schéma de raffinage national est devenu une nécessité.

Le schéma synoptique suivant montre l'insertion des différentes unités d'hydrotraitement dans un schéma de raffinage classique, qui est constitué d'une unité de distillation atmosphérique et d'une unité de distillation sous vide (Figure III.01)[01] :

#### 3.2 Les différents types des procédés d'hydrotraitement :

On peut distinguer deux grandes familles de procédés d'hydrotraitement, ceux visant à atteindre les spécifications des produits finis, et ceux visant à préparer la charge pour un autre procédé de la raffinerie (procédés de transformation). Ces derniers, sont utilisés pour réduire les impuretés qui sont des poisons pour les catalyseurs[01]. Ils sont appliqués pour :

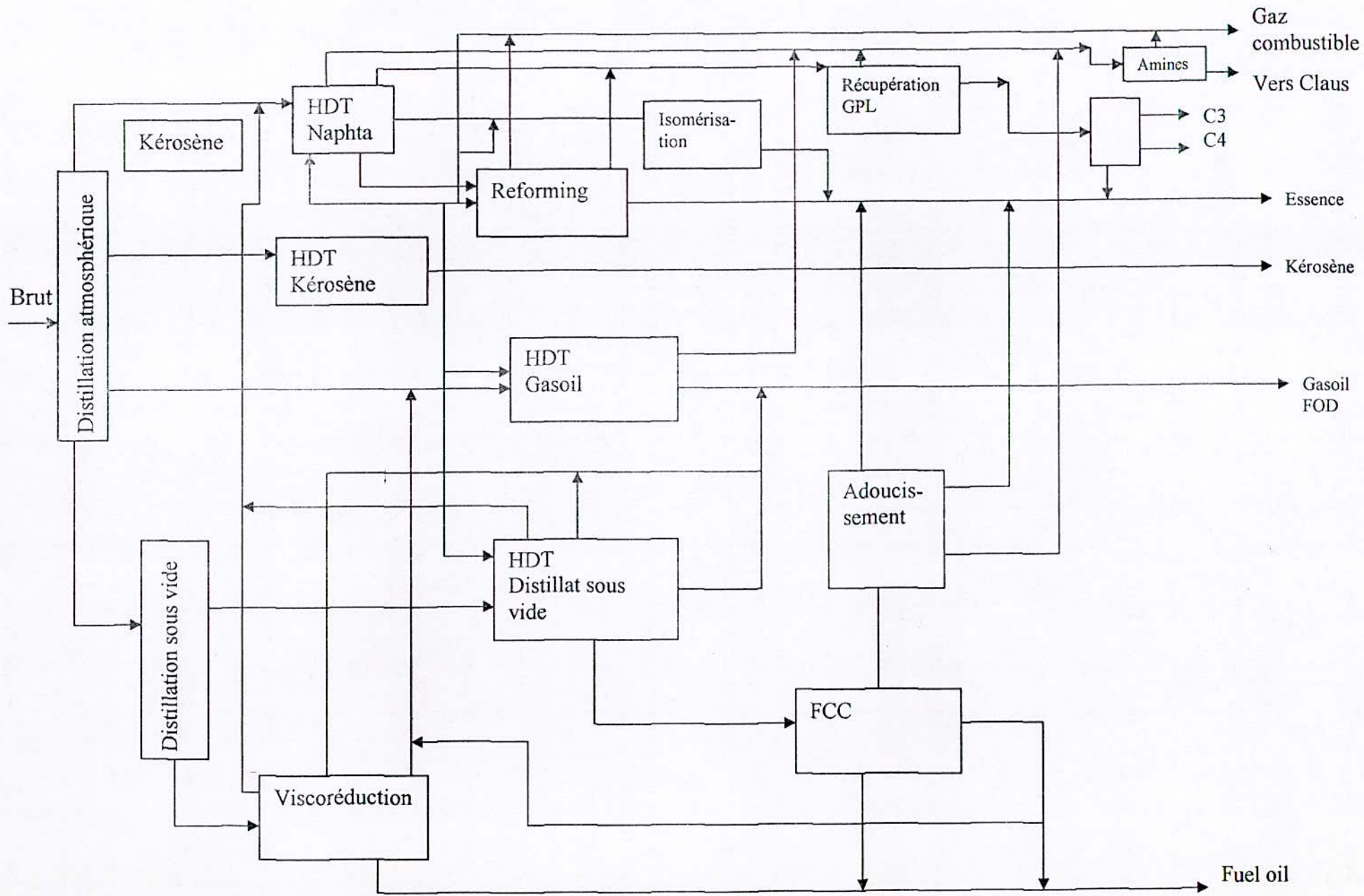
- Naphta (reforming) ;
- Charge de craquage catalytique.

##### 3.2.1 Procédés qui visent à améliorer la qualité des produits finis :

Ces procédés ont pour but de réduire la teneur en impuretés et produits insaturés en améliorant la qualité des produits, le but recherché pour chaque type de charge à hydrotraiter est résumé dans le tableau II.02[01].

**Tableau III.02 : Hydrotraitement des distillats moyens et lourds .**

Charge	But recherché
Kérosène	Réduction de la teneur en mercaptans, soufre, aromatique et amélioration du point de fumée.
Gasoil	Réduction de la teneur en soufre, azote, aromatique, oléfine et l'amélioration de l'indice de cétane ainsi que de la stabilité thermique.
Huile	Réduction de la teneur en soufre, carbone, conradson et l'amélioration de la couleur et de la stabilité à l'oxydation.



Les procédés d'hydrotraitement dans le schéma de raffinage Figure II.01

### III.4. Aspect chimique des procédés d'hydrotraitement :

Les réactions d'hydroraffinage sont essentiellement caractérisées par la rupture des liaisons C-S, C-O et C-N. Elles conduisent à la formation d'hydrocarbures et à l'élimination du S, N, O sous forme d' $H_2S$ ,  $NH_3$  et  $H_2O$  respectivement. La stoechiométrie de ces réactions varie suivant la nature des composés [02].

#### 4.1 Caractéristiques thermodynamiques des réactions d'hydrotraitement :

Les réactions de rupture des liaisons carbone-hétéroatome sont des réactions exothermiques comme l'indiquent les valeurs négatives des chaleurs de réactions.

Ces réactions sont complètes dans les conditions habituelles de marche d'un procédé d'hydrotraitement.

Les réactions d'hydrogénation sont très exothermiques et sont réversibles dans les conditions opératoires de l'hydrotraitement, l'hydrogénation est favorisée par une augmentation de la pression et une diminution de la température. L'hydrogénation des oléfines est généralement quasi complète dans les conditions opératoires de l'hydrotraitement. Par contre les réactions d'hydrogénation des aromatiques peuvent dans certaines conditions, comme celle de l'hydrotraitement de kérosène et de gasoils, atteindre l'équilibre thermodynamique [01].

#### 4.2 Les principales réactions de l'hydrotraitement :

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

Ces différents hétéro atomes présents dans les coupes pétrolières sont enlevés des molécules qui les contiennent par réaction avec l'hydrogène à la surface du catalyseur. Ces réactions conduisent à la formation d'hydrocarbures plus ou moins saturés et l'élimination du soufre, oxygène, azote sous la forme  $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  respectivement. L'hydrogène sulfuré est extrait de l'effluent gazeux par une unité de traitement aux amines pour être ensuite transformé en soufre élémentaire dans une unité CLAUSS [02].

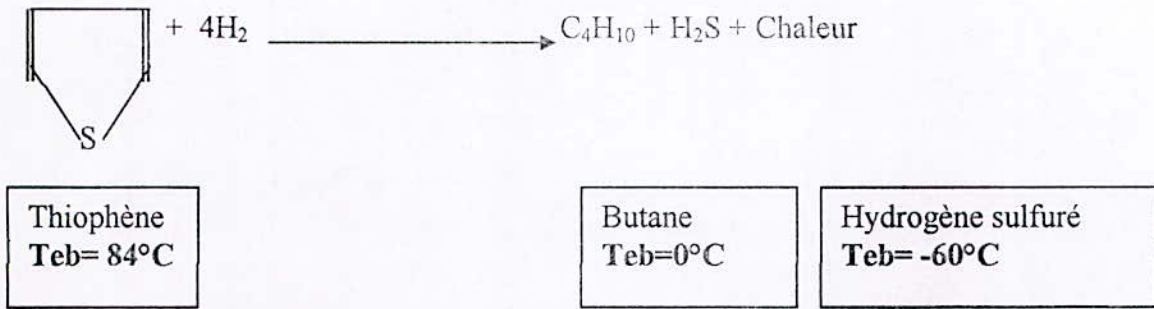
L'ammoniac est extrait de l'effluent par lavage à l'eau. En parallèle aux réactions d'hydroraffinage, les hydrocarbures insaturés seront en partie hydrogénés.

##### 4.2.1 Le soufre :

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

<b>HYDRODESUFURATION (HDS)</b>	$-S- + H_2 \longrightarrow H_2S + \text{hydrocarbure}$
------------------------------------	--

La réaction produit de l' $H_2S$  volatil qui est facilement séparable de la coupe traitée comme le montre l'exemple suivant (la différence entre les points d'ébullition) :



Dans le cas des composés cycliques soufrés le schéma réactionnel différent et peut être représenté comme suite :

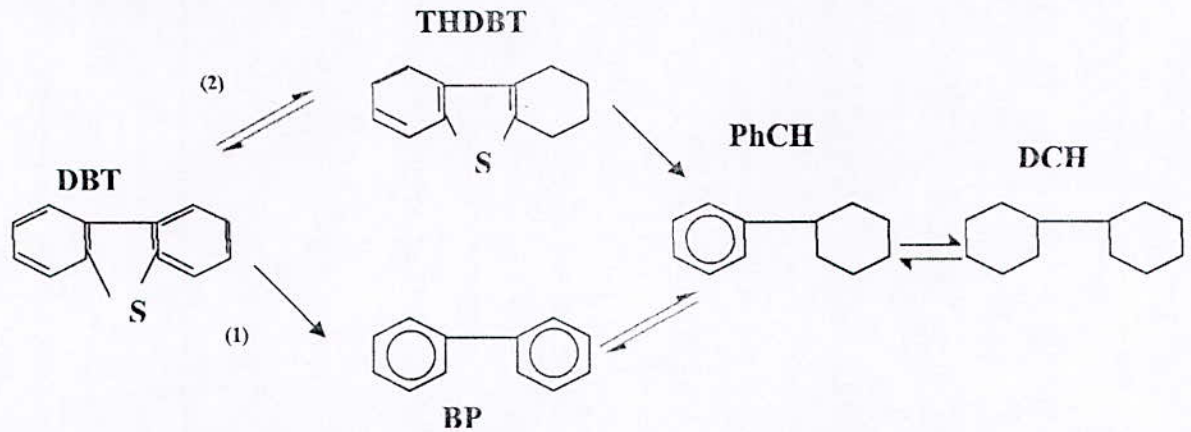


Figure III.02 Schéma réactionnel de l'hydrodésulfuration du dibenzothiophene (DBT).

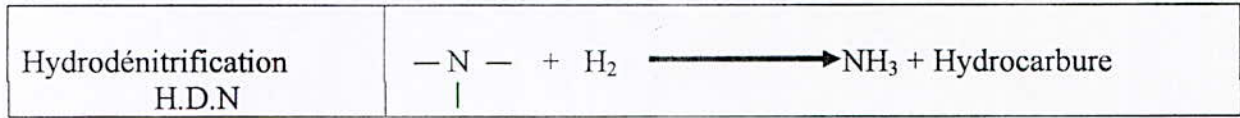
- DBT : Dibenzothiophene
- BP : Biphényle
- THDBT : Tetrahydrodibenzothiophène
- PhCH : Phénylcyclohexane
- DCH : Dicyclohexyle

D'une façon générale les réactions d'hydrodésulfuration présentent les caractéristiques suivantes :

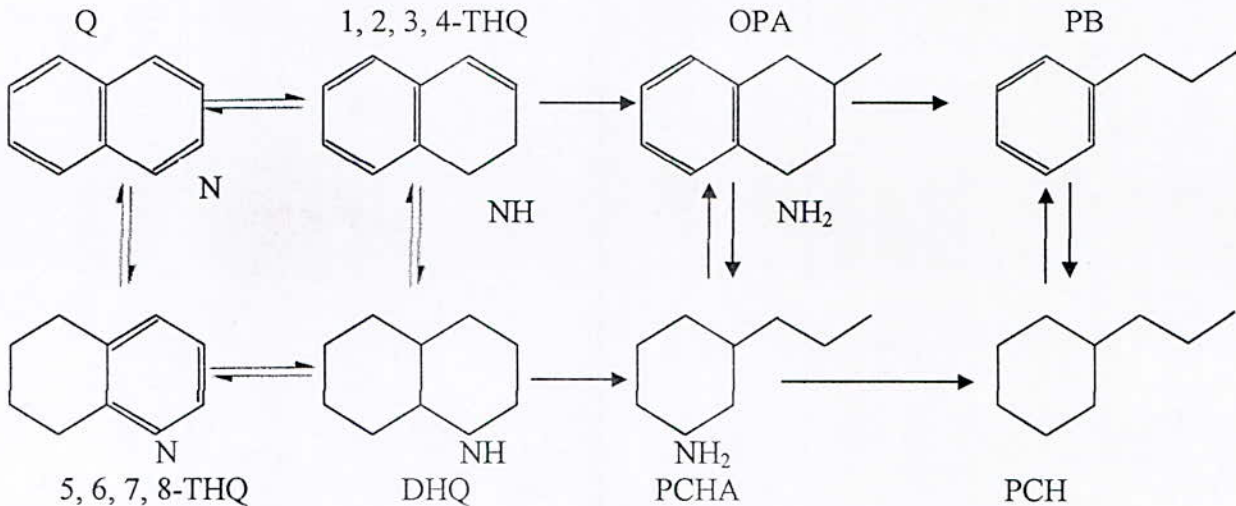
- Consommation importante d'hydrogène.
- Production des légers correspondants aux chaînes carbonées résiduelles après élimination du soufre.
- Dégagement de la chaleur (réactions exothermiques).

#### 4.2.2 L'azote :

De la même manière l'azote peut être éliminé par combinaison avec l'hydrogène avec la formation d'ammoniac selon la réaction :



Un exemple de décomposition de la quinoléine qui représente un type des molécules azotées difficiles à décomposer présents dans les gasoils est représenté par le schéma suivant :

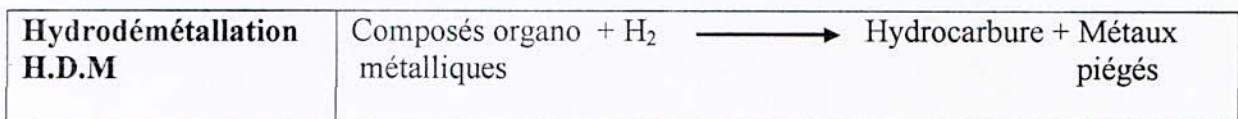


**Figure III.03 : Schéma réactionnel de l'hydrodésulfuration de la quinoléine (Q)**  
 THQ: Tetrahydroquinoléine, DHQ: Decahydroquinoléine, OPA: ortho-propylaniline  
 PB: Propylbenzène, PCHA: propylcyclohexylamine; PCH: Propylcyclohexane

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

**4.2.3 Les métaux :**

Les réactions d'hydrodéméallation (**HDM**) correspondent à la destruction des molécules organo- métalliques et au piégeage des métaux sur la surface catalytique.



A titre d'exemple on voit avec un débit de 100T/h d'un résidu sous vide contenant 400 ppm de métaux en supposant l'hydrodéméallation totale, 40 Kg/h de métaux se déposent sur le catalyseur. Il est clair que dans ces conditions, l'opération reste possible tant que la masse catalytique n'a pas atteint son seuil de saturation en métaux. Celui-ci dénommé **taux de captation** est habituellement limité à 35 à 40 % de la masse du catalyseur mis en œuvre [01].

## 4.2.4 Les insaturés :

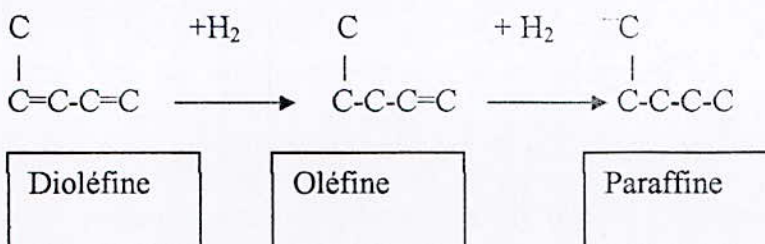
Les dioléfines contenues dans les produits des procédés de conversion thermiques ou catalytiques provoquent la polymérisation dans les conditions des réactions d'hydrodésulfuration, pour cela il est préférable de les éliminer avant l'hydrotraitement de la charge avec un catalyseur moins acide.

Les insaturés sont faciles à éliminer :



Cette hydrogénation peut se faire selon le schéma :

## • Pour les chaînes :



## • Pour les polyaromatiques :

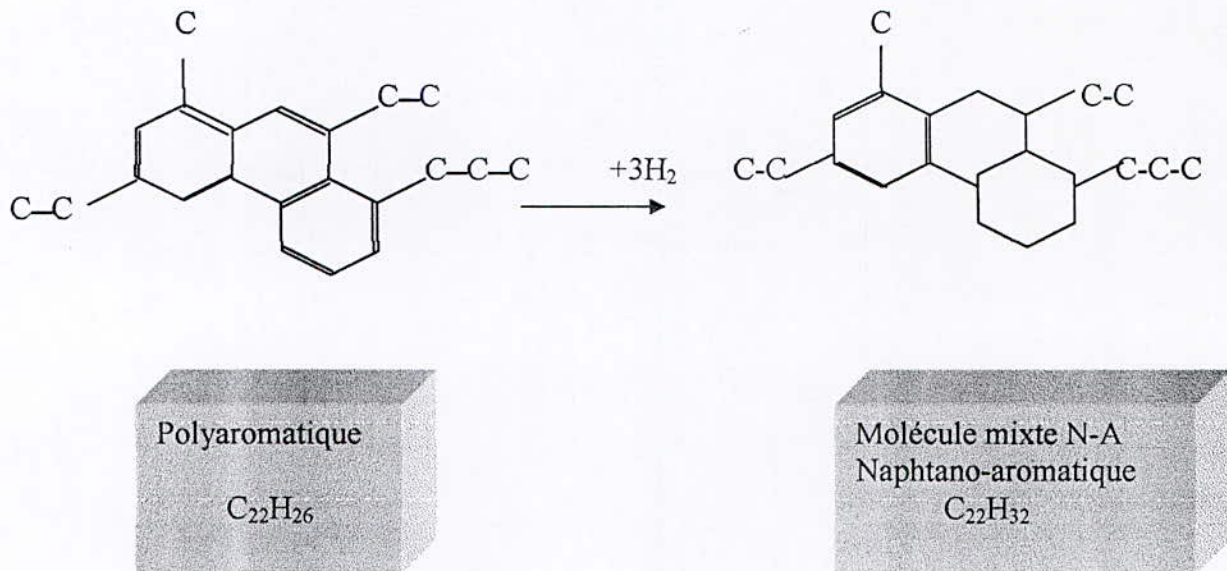
L'hydrogénation des polyaromatiques se déroule par hydrogénation successive de chaque cycle aromatique, l'hydrogénation des premiers cycles est relativement facile par rapport aux derniers noyaux aromatiques. Et d'une manière générale celle des mono-aromatiques est difficile. Ces réactions sont très favorisées par l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène.

L'hydrogénation se fait en deux étapes, dans la première on a l'hydrogénation de dioléfine en oléfine et dans la deuxième on a la formation de paraffine.

L'hydrogénation partielle des polyaromatiques nous permet d'avoir des composés naphténiques, dans le cas de gasoil cette réaction joue deux rôles très importants :

- Diminution de la teneur en polyaromatiques dans la coupe (pour atteindre les spécifications)
- Augmentation de l'indice de cétane.

Cette réaction se déroule selon le schéma :



**Figure III.04 Hydrogénation du Polyaromatique**

Et d'une manière générale les réactions d'hydrogénation ont des principales caractéristiques qui 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 alcoolés est important.

#### 4.3 Mécanisme des réactions :

La stoechiométrie des réactions d'hydrotraitement est fortement dépendante de la nature des composés hétéroatomiques ou insaturés. On remarque que dans ces réactions il y a toujours consommation d'hydrogène et que l'hydrogénation des noyaux aromatiques est plus consommatrice d'hydrogène que les réactions de rupture carbone-hétéroatome [01].

Donc la formulation du catalyseur et le choix des paramètres opératoires dépend essentiellement de la nature de la charge à traiter (leur composition chimique).

La décomposition des mercaptans, alcools, et amines aliphatiques est faible et ne fait intervenir que des réactions de rupture des liaisons carbone-hétéroatome. Le mécanisme de rupture de ces liaisons est encore largement débattu.

Les deux mécanismes les plus probables sont l'élimination et la substitution nucléophile selon le schéma :



**A- Elimination (E2) :**



**B- Substitution (SN2) :**

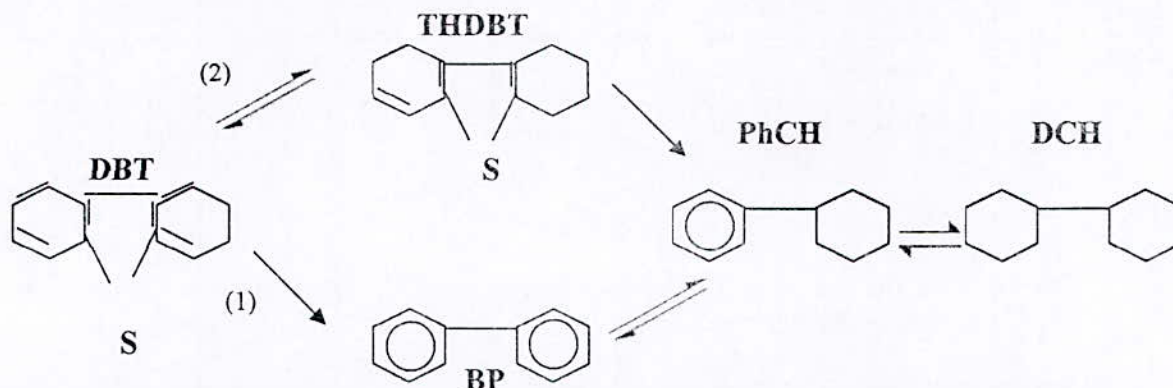
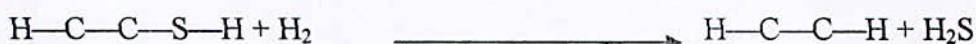
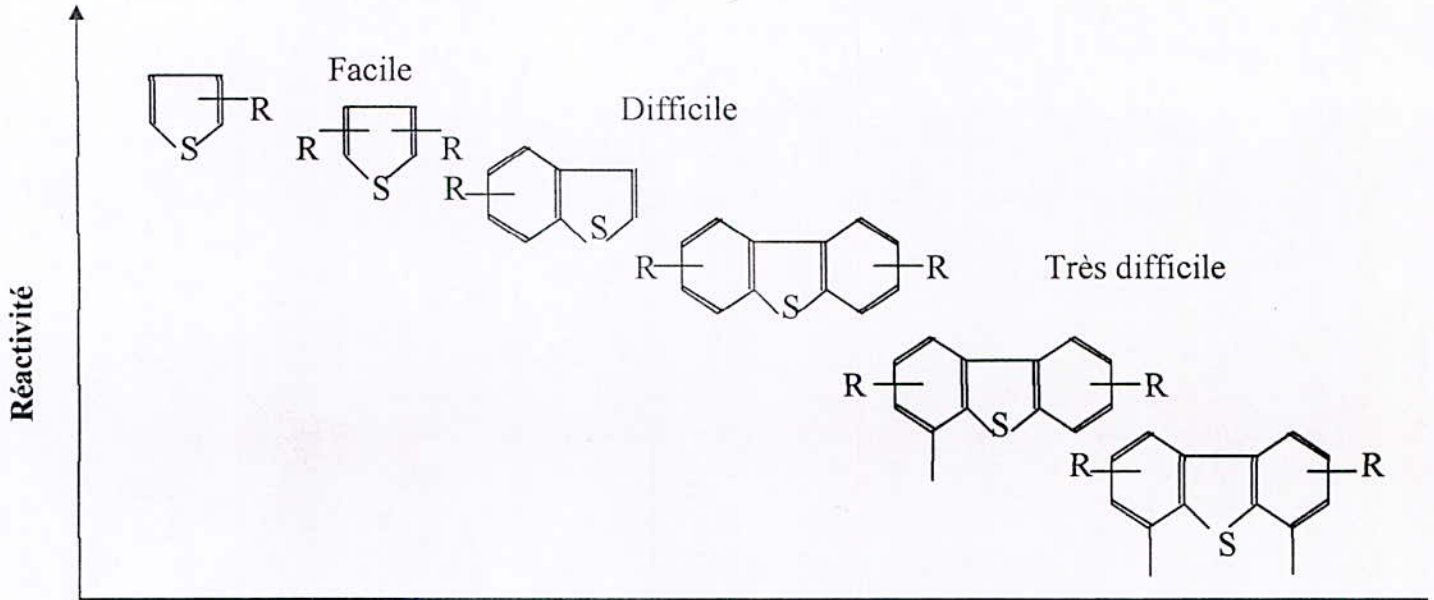


Figure III.05 Schéma réactionnel de l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène

- DBT : Dibenzothiophene
- BP : Biphényle
- THDBT : Tetrahydrodibenzothiophène
- PhCH : Phénylcyclohexane
- DCH : Dicyclohexyle

Dans le cas des composés contenant des cycles aromatiques, les schémas réactionnels peuvent être plus complexes avec de nombreux composés intermédiaires et un réseau des réactions parallèles et consécutives faisant intervenir des réactions d'hydrogénation des cycles aromatiques, de liaisons insaturées et des réactions de rupture carbone-hétéroatome.

De nombreux composés soufrés présents dans les coupes pétrolières ne réagissent pas de la même manière comme la montre la figure III.06 :



Réactivité relative des composés soufrés présents dans un gasoil

Figure III.06.

On remarque que les composés de type Alkyldibenzothiophènes sont les plus difficiles à transformer. Ces derniers on les trouve dans le gasoil fortement soufré.

Un exemple de décomposition de la quinoléine qui représente un type des molécules azotées difficiles à décomposer présents dans les gasoils est représenté par le schéma suivant :

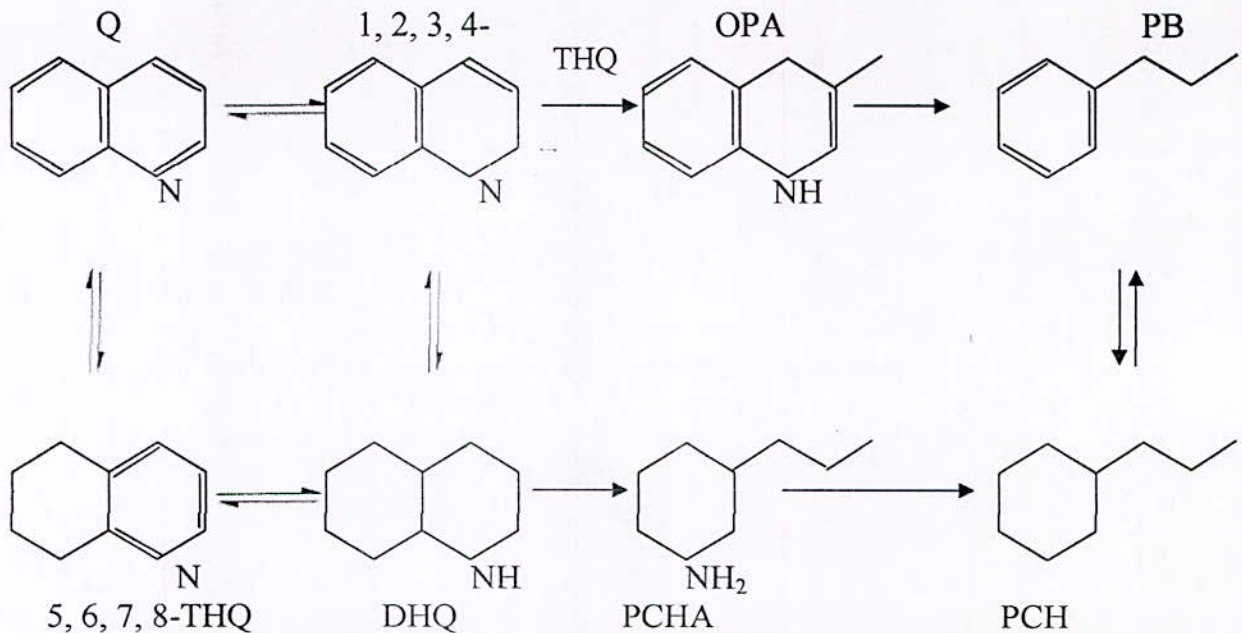


Figure III.07 Schéma réactionnel de l'hydrodézazotation de la quinoléine (Q).

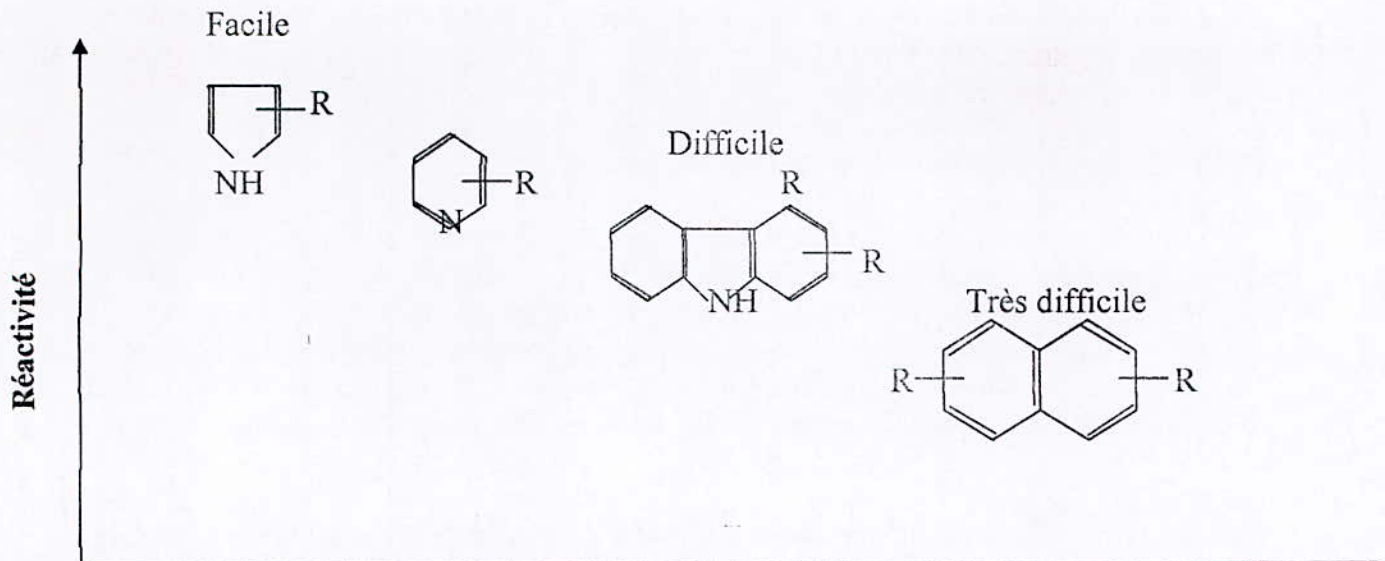
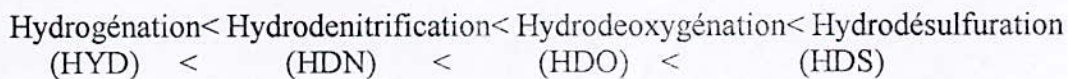


Figure III.08  
Réactivité relative des composés azotés présents dans un gasoil.

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

Les dioléfines contenues dans les produits des procédés de conversion thermiques ou catalytiques provoquent la polymérisation dans les conditions des réactions d'hydrodésulfuration, pour cela il est préférable de les éliminer avant l'hydrotraitement de la charge avec un catalyseur moins acide [01].

Les molécules soufrées, azotés et aromatiques ont des réactivités différentes, et l'ordre de réactivité croissante entre les différentes réactions de l'hydrotraitement est :



#### 4.4 Les problèmes posés par les sous produits des réactions d'hydrotraitement :

Les réactions d'hydrotraitement génèrent de l' $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  qui peuvent influencer sur la réactivité du catalyseur.

L' $\text{H}_2\text{S}$  a un effet complexe sur les diverses réactions de l'hydrotraitement, c'est un inhibiteur de l'hydrogénation et de la désulfuration et un promoteur de la réaction d'élimination d'azote (la liaison C-N)[01].

$\text{NH}_3$  est un inhibiteur de toutes les réactions ; son effet est plus puissant que celui d' $\text{H}_2\text{S}$ . L'eau a un faible effet inhibiteur sur l'hydrogénation et la désulfuration et semble promouvoir légèrement la rupture de la liaison C-N.

#### 4.5 La sévérité de l'hydrotraitement :

La sévérité de l'hydrotraitement est fonction de la nature de la charge et de la réaction prépondérante. En effet plus la coupe est lourde plus la quantité d'hétéroatome augmente, plus les composés hétéroatomiques sont complexes, plus leur réactivité est faible et plus ils s'adsorbent fortement à la surface du catalyseur. Et par conséquent des conditions opératoires d'hydrotraitement plus sévères, notamment la pression partielle et la température. Le tableau III.03 présente des conditions opératoires d'hydrotraitement pour diverses charges.

**Tableau III.03 : Conditions opératoires typiques de l'hydrodésulfuration des distillats et des résidus [01]**

Coupe pétrolière	Point de coupe (°C)	Vitesse spatiale ( $\text{h}^{-1}$ )	$\text{PH}_2$ (bar)	Température débit cycle (°C)	Rapport ( $\text{H}_2/\text{HC}$ $\text{Nm}^3/\text{m}^3$ )	Consommation d' $\text{H}_2$ (%pds)
Naphta	70-180	4-10	5-10	260-300	100	0,05-0,1
Kérosène	160-240	2-4	15-30	300-340	150	0,1-0,2
Gasoil	230-350	1-4	15-40	320-350	150-300	0,3-0,5
Gasoil sous vide	350-550	1-2	40-70	360-380	300-500	0,4-0,7
BRA	350 <sup>+</sup>	0,3-0,5	100-130	360-380	1000	1,0-1,5
Résidu Sous vide	550 <sup>+</sup>	0,15-0,3	120-160	360-380	1000	1,5-2,0

#### 4.6 La cinétique des réaction :

De très nombreuses lois cinétiques ont été proposées pour les réactions d'hydrodésulfuration. Elles dépendent, entre autre, de la nature des réactifs et des conditions opératoires. Une loi généralement observée pour les réactifs simples est[01] :

$$v = \frac{k \cdot K_{\text{HC}} \cdot P_{\text{HC}}}{(1 + K_{\text{HC}} \cdot P_{\text{HC}} + \sum_i K_i \cdot P_i)} \cdot f(P_{\text{H}_2})$$

Avec :

HC : désigne le réactif (hydrocarbure) ;

H<sub>2</sub> : l'hydrogène ;

i : l'ensemble des composés inhibiteur ;

k : constante de la vitesse de la réaction ;

K<sub>i</sub> : les constantes d'adsorption des produits i ;

P<sub>i</sub> : la pression partielle ;

F : Une fonction plus ou moins complexe de la pression partielle d'hydrogène.

En présence d'H<sub>2</sub>S et de composés fortement adsorbés et donc inhibiteurs, on obtient souvent des lois d'ordre un par rapport l'hydrocarbure et l'hydrogène de type :

$$V = K_1 \cdot P_{CH} \cdot P_{H_2}$$

K<sub>1</sub> : constante de vitesse ;

P<sub>HC</sub> : pression d'hydrocarbure ;

P<sub>H<sub>2</sub></sub> : pression d'hydrogène.

### III.5. Conditions de mise en œuvre des réactions chimiques d'hydrorafinage :

#### 5.1 Variables opératoires:

Les variables opératoires cinétiques et thermodynamiques principales des procédés d'hydrotraitement sont[01]:

- La pression partielle d'hydrogène ;
- La température moyenne pondérée du réacteur (T<sub>m</sub>) ;
- La vitesse horaire spatiale (VVH).

De plus deux variables secondaires sont importantes :

- Le taux de recyclage et la pureté de l'hydrogène recyclé ;
- La pression partielle d'H<sub>2</sub>S.

Le choix de ces variables conduit à la détermination :

- la pression opératoire
- schéma du procédé

#### 5.1.1 La pression partielle d'hydrogène :

L'hydrogène étant l'un des réactifs principaux dans les réactions d'hydrorafinage, le choix de son niveau de pression est très important pour le bon fonctionnement du procédé.

Dans la figure III.09, on remarque l'influence de la pression partielle sur la performance d'hydrodésulfuration d'un gasoil moyen :

**Explication du graphe (Figure III.09) :**

Ce graphe peut être divisé en trois zones :

\* 0 ———→ A : indique que la concentration en hydrogène à la surface du catalyseur augmente lorsque la pression d'hydrogène augmente, entraînant un accroissement de la vitesse de réaction.

\* A ———→ B ———→ C : dans ces deux zones la pression d'hydrogène a peu d'influence sur la vitesse de réaction, car la surface du catalyseur est saturée en hydrogène et réactifs adsorbés.

La pression partielle d'hydrogène a donc pour but de déplacer les réactions dans le sens favorable, de minimiser les réactions parasites telles que l'hydrocraquage et le dépôt de coke à la surface du catalyseur et assure ainsi une longue durée fonctionnement stable de catalyseur.

- Plus la charge est lourde plus la pression partielle d'hydrogène est grande (éviter la formation de coke sur la surface du catalyseur)

Pour la même charge la pression partielle d'hydrogène varie avec les performances requises.

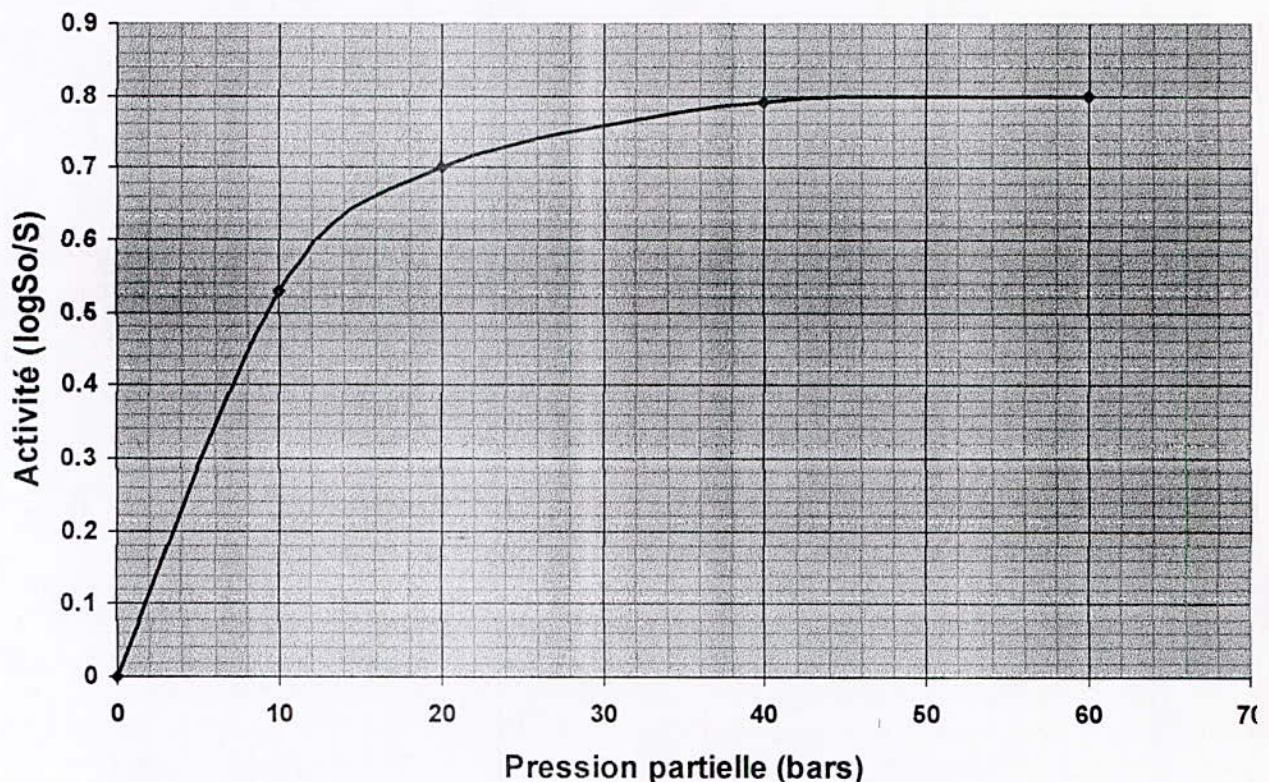


Figure III.09 Influence de la pression partielle d'hydrogène sur la performance en hydrodésulfuration d'un gasoil moyen

- Hydrodésulfuration : 15-25 bars
- Hydrostabilisation (Hydrogénation modérée) : 25-35 bars
- Hydrodésaromatation (Hydrogénation profonde) : 35-60 bars

L'amélioration de l'indice de cétane et la réduction de la teneur en aromatique exigent des pressions partielles d'hydrogène particulièrement élevées.

Le choix de la pression partielle d'hydrogène est donc réalisé sur la base des considérations suivantes :

- Assurer des réactions rapides pour minimiser la quantité de catalyseur et donc la taille du réacteur .
- Assurer un fonctionnement stable tout au long du cycle .
- Minimiser le craquage thermique et la formation de coke.

### 5.1.2 La température moyenne pondérée du lit catalytique :

Dans les unités d'hydrotraitement on doit opérer à performance constante et à pression constante. Donc la désactivation progressive du catalyseur est compensée par l'augmentation de la température de réaction. On peut aussi définir une température de début de cycle ( $T_{DDC}$ ) et température de fin de cycle ( $T_{FDC}$ )[01].

De plus l'exothermicité des réactions provoque un gradient croissant de température dans le lit catalytique. A défaut de connaître exactement la température en chaque point du lit catalytique, le positionnement de thermocouples permet de mesurer les températures de plusieurs tranches du lit de catalyseur et l'on peut aussi définir une température moyenne pondérée du lit catalytique par :

$$T_m = \frac{\sum_i T_i \cdot V_i}{\sum_i V_i}$$

Avec :

$V_i$  : le volume de chaque tranche.

$T_i$  : la température de chaque tranche.

L'état thermique du lit catalytique est caractérisé par cette température néanmoins, ce qui concerne la cinétique des réactions chimiques c'est évidemment le gradient de température du lit catalytique qui déterminant.

On peut mesurer plusieurs autres températures pour un réacteur d'unité d'hydrotraitement et en particulier :

- La température à la sortie du four de chauffage de la charge ;
- La température à l'entrée du réacteur ( $t_e$ ) ;
- La température à la sortie du réacteur ( $t_s$ ).

D'une manière simple pour un réacteur contenant un lit de catalyseur on peut définir en première approximation la température moyenne pondérée par :

$$T_m = (t_e + t_s)/2 = t_e + 0.5 * (t_s - t_e) = t_s - 0.5*(t_s - t_e)$$

Ou encore, pour prendre en compte le gradient, on peut aussi choisir la règle suivante :

$$T_m = (t_e + 2 * t_s)/3 = t_e + \frac{2}{3}(t_s - t_e) = t_s - \frac{1}{3}(t_s - t_e)$$

On peut distinguer deux températures moyennes pondérées début de cycle et fin de cycle.

### 5.1.3 La vitesse spatiale horaire : (VVH)

Elle nous permet de connaître la quantité de catalyseur à mettre en place pour obtenir une performance donnée. Elle s'exprime en m<sup>3</sup> de la charge (à 15°C) par m<sup>3</sup> de catalyseur par heure.

La VVH dépend de l'activité de catalyseur, de la nature de la charge et de la pression partielle d'hydrogène. Pour une charge donnée il y a donc un compromis entre P<sub>H<sub>2</sub></sub>, VVH et delta (T) entre début et fin de cycle.

Avec l'augmentation de temps de séjour on a une augmentation de taux de désulfuration[01].

### 5.1.4 Le taux d'hydrogène de recyclage :

L'utilisation optimale du catalyseur impose des pressions partielles d'hydrogène relativement importantes. Il est donc nécessaire d'introduire avec la charge des quantités d'hydrogène notablement supérieures à celles qui correspondent à la consommation chimique. Afin de minimiser le besoin en hydrogène, un recyclage de gaz est prévu à partir d'un ballon séparateur, qui est complété par un appoint. La pression partielle d'H<sub>2</sub> dépend donc du rapport entre le débit de recyclage d'H<sub>2</sub> et sa pureté et de débit d'hydrocarbure, pour une pression totale fixée, et une pureté de gaz d'appoint et une consommation d'hydrogène donnée dans le réacteur, en dehors du maintien de la pression partielle d'hydrogène le gaz de recyclage assure aussi la turbulence nécessaire au contact des réactifs dans le réacteur., de plus le gaz recyclé à l'entrée de l'unité augmente la turbulence à l'entrée des échangeurs de chaleur et le four de préchauffe, améliore les conditions de transfert de chaleur et prévient dans une certaine mesure le dépôt de salissures dans ces appareils [01].

Dans le cas de réactions fortement exothermiques, il est également nécessaire de contrôler le gradient thermique dans le réacteur en répartissant entre chaque lit une quantité suffisante de gaz (utilisé dans le cas des charges lourdes qui contiennent des molécules réfractaires). Ceci permet d'opérer au plus proche de l'isotherme et de minimiser le vieillissement prématuré du catalyseur en réduisant les hautes températures dans le fond de chaque lit catalytique et en particulier le premier lit.

### 5.1.5 Concentration en hydrogène sulfuré dans le gaz de recyclage :

La séparation n'est jamais parfaite, donc il y a une quantité d'hydrogène sulfuré véhiculée par le gaz de recyclage, qui a un effet inhibiteur sur les réactions de désulfuration et



d'hydrogénation selon les performances requises (désulfuration profonde, réduction des aromatiques).

Le gaz de recyclage peut contenir des traces d'H<sub>2</sub>S que l'on peut recycler avec le gaz ou encore des quantités importantes qui nécessitent un lavage aux amines.

Cependant il est utile de conserver une certaine pression partielle d'H<sub>2</sub>S afin de maintenir l'état de sulfuration de la phase catalytique.

### III.6. Les catalyseurs d'hydrotraitement :

#### 6.1 Généralités :

##### 6.1.1 Définition :

Un catalyseur est une substance qui va diminuer l'énergie d'une réaction chimique (diminution des énergies d'activation des réactifs), par conséquent on a une augmentation de la constante de vitesse, donc la réaction devient très rapide comme le montre la relation cinétique suivante :

$$V = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot S^n$$

Avec :

- E<sub>a</sub> : l'énergie d'activation apparente de la réaction ;
- S : teneur en soufre dans le produit à la sortie du réacteur ;
- T : la température de la réaction ;
- R : la constante des gaz parfaits ;
- k<sub>0</sub> : constante de la vitesse apparente ;
- n : ordre apparent de la réaction ;

Pour la même teneur en soufre à la sortie (S<sup>n</sup>), et pour les conditions opératoires de pression et de température, d'après cette relation avec la diminution de l'énergie d'activation on a une augmentation de la vitesse de réaction[01].

Les catalyseurs d'hydrorafinage sont constitués par une alumine poreuse sur laquelle sont déposés des oxydes métalliques. Ceux-ci se transforment rapidement dans l'unité en marche en sulfures métalliques qui sont les espèces chimiques favorisant les transformations recherchées, les métaux des oxydes utilisés diffèrent selon le type des réactions recherchées. Ils sont généralement utilisés par couples, on emploie ainsi surtout :

- Le cobalt et le molybdène pour la désulfuration. Les oxydes correspondant confèrent une couleur bleue à ce type de catalyseurs (Co-Mo).
- Le nickel et le molybdène pour la désazotation et pour l'hydrogénation (Ni-Mo) de couleur verte à l'état d'oxydes.

Ces catalyseurs se présentent généralement sous la forme d'extrudés de 1 à 3 mm de diamètre. Les quantités à mettre en œuvre dépendent de difficulté des réactions à obtenir. Elles

sont ainsi beaucoup plus grandes en désulfuration pour les charges lourdes que pour les charges légères.

Le coke est le principal poison de ces catalyseurs, ce qui nécessite des régénérations permettant de l'éliminer par brûlage contrôlé.

### 6.1.2 Composition chimique :

Les catalyseurs d'hydrotraitements sont composés d'un support oxyde et d'une phase active sous la forme de sulfure de molybdène ou de tungstène promu par le cobalt ou nickel. Les formules employées sont les associations Co Mo et Ni W pour la phase active et l'alumine  $\delta$  de grande aire spécifique pour le support. Les teneurs en métaux sont habituellement de l'ordre de 9% en masse de Mo et 2.5% de Co ou de Ni. De nos jours les catalyseurs sont plus en plus chargés en métaux avec de 12% à 15% en masse de Mo et de 3% à 5% en masse de Co ou de Ni. Et le tableau III.04 illustre les différents types de catalyseurs commerciaux avec leur composition chimique[01] :

Tableau III.04 : Les différents types des catalyseurs[01].

CATALYSEUR	NALCO		PROCATALYSE		KETJEN	GIRDLER	
	471	810	HR 304	HR 306	153.3 P	A	B
<b>Composition chimique</b>							
%pds : Co	3,5	3,5	>2,2	>3,5	3	1,8	3,5
MoO <sub>3</sub>	12,5	12,5	>12	>19	15,0	10,2	10
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,05	<0,03	<0,09	0,07	<0,04	<0,04
Fe	0,03	0,2	<0,04	<0,04	0,1	<0,08	<0,08
<b>Surface spécifique</b> (m <sup>2</sup> /g)	270	153	340	340	240	—	—
<b>Volume poreux</b> (m <sup>3</sup> /g)	0,48	0,32	0,75	0,65	0,53	—	—
<b>Densité apparente</b> (g/cm <sup>3</sup> )	0,68	0,68	0,5	0,55	0,69	0,68	0,68
<b>Granulométrie</b> (mm)	—	—	3	3	3	3,2	6,35

#### ◇ Remarque:

La composition chimique d'un catalyseur d'hydrotraitement dépend essentiellement de :

- La charge à traiter : leur composition initiale en impuretés, et la nature de ces impuretés ainsi les performances requises (le taux d'élimination).
- Les conditions de fonctionnement du réacteur : par exemple chaque composition

chimique de catalyseur a une température limite d'utilisation que l'on ne peut pas dépasser, donc on fait le choix de catalyseur qui pourra supporter la température de fin de cycle. Ainsi la pression partielle d'hydrogène conditionne la durée de cycle.

**6.2 Le choix de type de catalyseur :**

Le choix de type de catalyseur est fonction du type des réactions d'hydrotraitements. Le tableau III.05 illustre le type de catalyseur pour chaque type de réactions :

**Tableau III.05 : Le choix du type de catalyseur en fonction du type de réactions.**

Types des réactions	Types de catalyseur
- Hydrodésulfuration	Co Mo
- Hydrogénation	Ni Mo
- Hydrodeazotation	Ni Mo
- Hydrogénation des coupes très peu chargées en soufre	Ni W

♦ Certaines de ces formules catalytiques sont parfois dopées par le phosphore ou le fluor, on trouve également des formules contenant trois métaux Ni Co Mo ou Fe Co Mo.

**III.7. Mise en œuvre des procédés :**

Le schéma de procédé d'une unité d'hydroraffinage est relativement simple comme le montre celui figurant ci-après (Figure II.05)[08]

**7.1 Description de procédé :**

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

Elle passe en suite dans le réacteur à l'état d'un mélange liquide vapeur, malgré l'exothermicité des réactions qui provoque une élévation de température c'est nécessaire de prévoir une trempe avec un fluide froid pour refroidir le mélange ou aussi par le gaz de recyclage].

A la sortie du réacteur le mélange obtenu est refroidi dans des échangeurs de chaleur à l'aide de la charge initiale (fluide réfrigérant le gasoil), puis séparé dans des ballons séparateurs en deux étapes : dans la première étape (ballon séparateur haute pression) ce qui permet d'obtenir :

- Un gaz riche en H<sub>2</sub> : qui est recyclé afin de minimiser la consommation d'hydrogène.
- Un liquide qui est envoyé vers le deuxième ballon séparateur.

Dans la deuxième étape (ballon séparateur basse pression), ce qui permet d'obtenir :

- Un gaz riche en H<sub>2</sub>S, qui est envoyé vers lavage aux amines.
- Un liquide qui envoyé vers une colonne de stabilisation où on va séparer :

- Des produits légers (gaz soufré + essence), qui résultent de la décomposition des impuretés. Car l'élimination du soufre de l'azote etc.... conduit en effet à une destruction de nombreuses molécules et à la production des fractions légères.
- Un produit hydrosouffré (gasoil), de même volatilité que le charge mais aux caractéristiques améliorées.

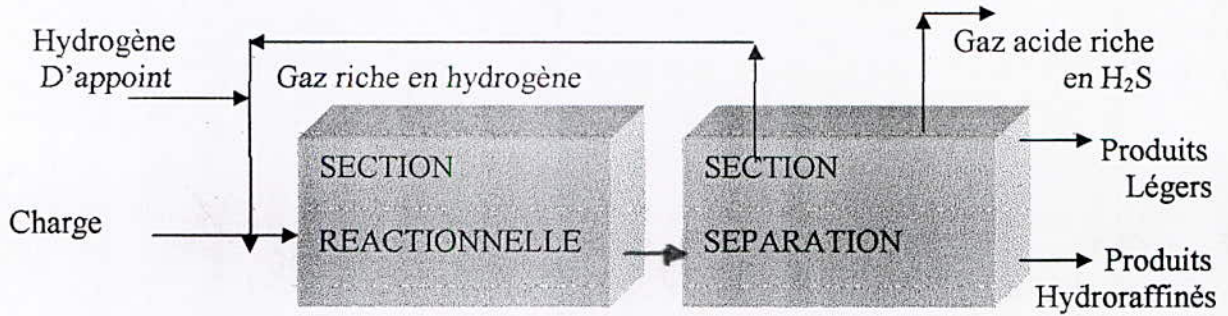


Figure III.10

Schéma synoptique d'une unité d'hydrodésulfuration de gasoil

### III.8. Hydrodésulfuration du gasoil :

#### 8.1 Introduction :

Comme on a dit précédemment les spécifications de gasoil ont beaucoup évolué, et en particulier la teneur en soufre et en polyaromatiques. Et le tableau III.06 montre les exigences de la teneur en soufre dans le gasoil jusqu'à l'an 2008[08].

Tableau III.06 : Evolution de la teneur en soufre dans le gasoil en fonction du temps.

Année	Avant1996	1996	1999	2005	2008
Taux de soufre (ppm)	2000	500	350	50	30
Aromatiques % vol	-	-	11%	6%	6%

#### 8.2 Problème du soufre dans le gasoil :

Le gasoil moteur et le fuel oil domestique sont constitués en grande partie des coupes gasoils et kérosènes obtenues dans la distillation initiale du pétrole brut. Quand elles sont issues de brut moyen teneur en soufre (MTS) ou haute teneur en soufre (HTS) ces coupes ont des teneurs en soufre incompatibles. Avec les spécifications de l'an 2005, même avec un brut bas teneur en soufre (cas de l'Algérie) la coupe gasoil issue de distillation atmosphérique ne répond pas aux spécifications, ce qui nécessite l'hydrodésulfuration. Le tableau III.07 montre la relation entre la teneur en soufre du brut et celle du gasoil :

Tableau III.07 : Relation entre la teneur en soufre du brut et celle du gasoil .

	BRUT			GASOIL	
	Origine	Densité à 15°C	%S (pds)	Densité à 15°C	%S (pds)
<b>BTS</b>	Hassi Messaoud	0,802	0,12	0,845	0,06
	Nigerian Medium	0,897	0,28	0,885	0,2
<b>MTS</b>	Arabian Light	0,854	1,75	0,86	1,3
	Kuwait	0,87	2,5	0,857	1,7
<b>HTS</b>	Kirkuk	0,845	1,95	0,84	1,2

### 8.3 Les différents types des gasoils :

Il existe plusieurs types de gasoil qui sont distingués à partir de leur procédé d'obtention, parmi ces types on peut citer :

- Gasoil de distillation atmosphérique.
- Gasoil de coking.
- Gasoil de light cycle oil.

### 8.4 Caractéristiques du procédé d'hydrodésulfuration du gasoil :

Un procédé d'hydrodésulfuration de gasoil présente plusieurs caractéristiques qui sont :

#### 8.4.1 Le taux de désulfuration :

Pour obtenir un pool gasoil possédant une teneur en soufre moyenne inférieure aux valeurs imposées par les nouvelles spécifications. On procède à la désulfuration poussée des coupes gasoil pour lesquelles on pratique des taux de désulfuration relativement élevés. Le taux de désulfuration est défini comme la variation de la teneur en soufre (entrée – sortie) rapportée à la teneur en soufre initiale.

$$\text{Taux de désulfuration} = (\text{delta } (\%S) / \%S \text{ initial}) * 100$$

Le taux de désulfuration varie d'un procédé à un autre en fonction de la charge à traiter (la teneur en soufre initiale)

## 8.4.2 Conditions opératoires de la section réactionnelle :

### 8.4.2.1 Le réacteur

C'est un réacteur à lit fixe. Il est conçu pour répartir au mieux le mélange biphasique sur la section du réacteur.

Pour traiter 100T/hr de gasoil le réacteur est conçu pour contenir de 50 à 150 tonnes de catalyseur mais tout dépend des exigences et de la nature de la charge à traiter.

### 8.4.2.2 La température de réaction:

Elle est comprise généralement entre 340 et 380°C à l'entrée du réacteur. L'exothermicité des réactions chimiques d'hydroraffinage provoque une augmentation de la température réactionnelle susceptible de conduire à la formation de coke et de génère des composés lourds provoquant une coloration de produit.

Pour lutter contre l'accroissement des températures, les unités récentes sont équipées d'un quench ou injection de produit froid (en général gaz riche en hydrogène) directement dans le réacteur. Cela conduit de prévoir deux ou plusieurs lits catalytiques entre lesquels sont mises en place ces injections. Dans notre cas on a une charge issue de la distillation atmosphérique pour cela on ne prévoit pas un quench.

La température est ajustée, grâce au four qui précède le réacteur. La compensation de la perte d'activité du catalyseur conduit à augmenter progressivement la température de réaction.

### 8.4.2.3 La pression partielle d'hydrogène :

La pression et plus particulièrement la pression partielle d'hydrogène sont les 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. La pression partielle d'hydrogène dans un procédé d'hydrotraitement de gasoil varie entre 20 et 60 bars suivant la nature de la charge.

## 8.4.3 Conditions opératoires La section de séparation :

L'effluent du réacteur est refroidi partiellement et pénètre dans la section de séparation qui comprend généralement :

- Un ballon séparateur haute pression (38 à 55 bars) : qui permet de recycler un gaz riche en hydrogène grâce à un compresseur de recyclage.
- Un ballon séparateur basse pression (10 à 5 bars) : qui sépare les phases liquides et vapeurs obtenues par détente du liquide du ballon haute pression. Le gaz contient principalement de l'hydrogène, des hydrocarbures légers, et une grande partie d'hydrogène sulfuré qui s'est formé dans la réaction.
- Un rebouillage par l'effluent du réacteur ou la vapeur d'eau afin d'éliminer les hydrocarbures légers et l'H<sub>2</sub>S résiduel de la coupe à traiter. Le gasoil est soutiré au fond.

de cette colonne et le contrôle de cette opération est effectué à travers le point d'écoulement de gasoils ainsi que leur point initial.

**8.5 Les rendements en produits :**

Les produits obtenus lors d'une opération d'hydrodésulfuration sont :

- L'hydrogène sulfuré et l'ammoniac qui sont envoyés vers une section de lavage.
- Les légers qui sont généralement constitués de l'éthane au butane.
- Une essence légère (150 C<sup>+</sup>)
- Le gasoil hydrotraité qui est soutiré au fond d'une colonne de stabilisation.

Le tableau II.11 montre les rendements en produits pour l'hydrotraitement d'un gasoil de distillation atmosphérique :

**Tableau III.08 : Rendements en produit pour l'hydrotraitement des gasoils**

<b>Gasoil désulfuré</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- rendement en masse de l'ordre de 95-98 en masse.</li> <li>- abaissement de la densité, rendement volume proche de 100%.</li> <li>- Indice de cétane amélioré (+4 à 8 points).</li> </ul>
<b>Essence et légers</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- production de l'ordre 1 à 3 % en masse.</li> <li>- contient de l'H<sub>2</sub>S cette coupe est remélangée généralement au brut.</li> </ul>
<b>Gaz riche en H<sub>2</sub>S</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- dilution de l'H<sub>2</sub>S par l'hydrogène et des hydrocarbures légers.</li> <li>- Si on a des quantités très importantes en H<sub>2</sub>S il faut l'envoyer vers unité CLAUUS.</li> </ul>

**III.9. Le choix des paramètres opératoires pour le prétraitement de gasoil Algérien :**

**9.1 Les caractéristiques de la charge :**

En se basant sur la revue de l'IFP [09], qui est citée dans [01], qui donne les principaux paramètres opératoires pour un procédé d'hydrotraitement d'un gasoil de distillation atmosphérique, on peut déterminer les paramètres de notre procédé.

Ce choix est fait car les caractéristiques du gasoil algérien sont proches de celles publiées dans cette revue. Les caractéristiques des deux charges sont données dans le tableau III.09 :

Tableau III.09 : Les caractéristiques des deux gasoils .

Charges	Gasol 01	Gasol 02 (référence)
Teneur en soufre (% pds)	0,108	1,31
Teneur en azote (ppm)	30	70
Teneur en aromatiques (% pds)	18	26,7
Indice de cétane	58.7	53
Densité	0,8326	0,846
Distillation ASTMD 86 (°C)		
PI	202	217
50%	281	294
PF	386	353

N.B :- Gasol 01 : Gasol algérien (voir données de base).

Gasol 02 : C'est un gasol de distillation atmosphérique (gasol de référence) qui est publié dans [09].

Tableau III.10 : Les paramètres opératoires de la section réactionnelle.

Charges	Gasol 01	Gasol 02
Catalyseur	CoMo	CoMo
Pression partielle d'H <sub>2</sub> (bar)	40	40
Température moyenne du lit catalytique (°C)	380	380
VVH (h <sup>-1</sup> )	3	3
Consommation chimique d'H <sub>2</sub> (% pds)	0,46	0,46
Taux de désulfuration (%)	97,2	96,4
Injection de quench	non	non

Tableau III.11 : Les rendements en produits après hydrotraitement

Produits d'hydrotraitement	Gasol 01	Gasol 02
H <sub>2</sub> S + NH <sub>3</sub> (% masse)	1,11	0,094
C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub> (% masse)	0,3	0,3
C <sub>5</sub> - 150°C (% masse)	3,5	3,2
150°C <sup>+</sup> (% masse)	96,33	96,83
Total (% masse)	100,4	100,4

Tableau III.12 : Les paramètres opératoires pour la section de séparation

	Température (°C)	Pression (bars)
Premier ballon séparateur (V100)	40	55
Deuxième ballon séparateur (V101)	40	5



## Chapitre IV: dimensionnement de l'unité

## CHAPITRE IV : DIMENSIONNEMENT DE L'UNITE

### IV.1.Préparation\_des\_données :

#### Détermination de la quantité du gasoil à désulfurer :

En se basant sur les quantités de gasoil produites dans les deux unités topping de la raffinerie de SKIKDA

Le débit du gasoil léger sortie topping est  $Q_{LGO}=440 \text{ m}^3/\text{h}$

Le débit du gasoil lourd sortie topping est  $Q_{HGO}=220 \text{ m}^3/\text{h}$

#### Détermination des débits massiques du gasoil léger et lourd :

Les débits massiques sont calculés par la formule suivante:

$$M_{HGO} = Q_{HGO} \cdot F_{HGO}$$

$$M_{LGO} = Q_{LGO} \cdot F_{LGO}$$

Tels que  $F_{HGO}$ ,  $F_{LGO}$  sont des facteurs de correction des enregistreurs de débit qui sont donnés en fonction de la densité par la formule suivante

$$F = 0,83 (d_4^{40} / 0,8)^{1/2}$$

Tel que  $d_4^{40}$  est la densité à 40°C (40°C c'est la température à laquelle le débit du gasoil est mesuré)

#### Pour HGO :

Tel que  $d_4^{20}(\text{HGO})= 0. 0.8446$

$$F_{HGO} = 0,83 \left( \frac{0,8446}{0,8} \right)^{1/2}$$

$$F_{HGO} = 0,8528$$

$$M_{HGO} = 187,62 \text{ T/h}$$

**Pour LGO :**

Tel que  $d_4^{40}(\text{LGO}) = 0.8103$

$$F_{\text{LGO}} = 0,83 \left( \frac{0,8103}{0,8} \right)^{1/2}$$

$$F_{\text{LGO}} = 0,8353$$

$$\Rightarrow M_{\text{LGO}} = 367,53 \quad \text{T/h}$$

*Donc le débit massique total du gasoil sortie de deux unités topping est :*

$$M_{\text{TOT}} = 555,15 \quad \text{T/h.}$$

**Fractions massiques :**

$$W_{\text{HGO}} = \frac{M_{\text{HGO}}}{M_{\text{TOT}}} \Rightarrow W_{\text{HGO}} = 0,3380 \Rightarrow 33,80 \%$$

$$W_{\text{LGO}} = \frac{M_{\text{LGO}}}{M_{\text{TOT}}} \Rightarrow W_{\text{LGO}} = 0,6620 \Rightarrow 66,20 \%$$

**Détermination de la teneur en soufre :**

D'après le département technique de la raffinerie de SKIKDA la teneur en soufre du pétrole brut est variable et la valeur maximale que peut contenir le pétrole brut est 1200 ppm répartie comme suit :

600 ppm	pour LGO
2000 ppm	pour HGO

Teneur moyenne en soufre dans le gasoil =  $W_{\text{LGO}} \times 600 + W_{\text{HGO}} \times 2000$

$$\% S = 0,3380 \times 2000 + 600 \times 0,6620$$

$$\% S = 1073,20 \text{ ppm}$$

Taux de désulfuration =  $(\text{delta } (\%S) / \%S \text{ initial}) \times 100$

*Teneur en soufre initial = 1073.20 ppm*

*Teneur en soufre final = 30 ppm*

*Donc le taux de désulfuration = 97.20%*

## IV.2. Estimation des caractéristiques de la charge:

Les analyses sont effectuées au niveau du laboratoire des analyses de la raffinerie de SKIKDA RA1K

### 1..analyse du pétrole brut :

Densité : 0,794  
 TVR : 0,945 atm  
 Teneur en soufre : 460 ppm  
 Viscosité à 25 c° : 2,835 Cst

### 2.analyse du gasoil : voir tableau 1V-02

Nous avons travaillé sur des échantillons actuels du gasoil léger et lourd des deux unités topping U10 et U11 de la raffinerie de SKIKKA

➤ 1<sup>ère</sup> nous avons préparé deux mélanges

Mélange de LGO contient 50% de LGOU10 et 50% de LGOU11  
 Mélange de HGO contient 50% de HGOU10 et 50% de HGOU11

➤ 2<sup>ème</sup> nous avons préparé le mélange du gasoil à désulfurer dans les proportions suivantes :

$$V_{LGO} = Q_{LGO} / (Q_{LGO} + Q_{HGO}) = 440 / (440 + 220) = 66.67 \%$$

$$V_{HGO} = Q_{HGO} / (Q_{LGO} + Q_{HGO}) = 220 / (440 + 220) = 33.33 \%$$

### 3. Calcul de la viscosité

La viscosité est calculée par la formule suivante  
 $\mu = ts \cdot f$  (Cst)

ts : le temps d'écoulement de l'échantillon entre deux traits du viscosimètre (s)

f : facteur caractérisant le type du viscosimètre

Tableau IV.01 Résultats des analyses de la viscosité

T (° F)	HGO		LGO		mélange	
	100	104	100	104	100	104
ts (s)	486	59	174	21	227	27
F	0,01477	0,1197	0,01477	0,1197	0,01477	0,1197
$\mu$ (Cst)	7,18	7,06	2,57	2,51	3,35	3,23

Tableau IV.02 Résultats des analyses du gasoil léger et gasoil lourd et leur mélange

	Gasol lourd	Gasol léger	Mélange
Densité à 15°C	0.8576	0.8253	0.8326
Densité à 40 °C	0.8446	0.8103	0.8176
Couleur ASTM	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Point d'éclair (°C)	117	78	84
Point d'écoulement (°C)	6	-25	-6
Point d'aniline (°C)	81.3	72.2	76.7
Indice de cétane	60	52.89	58.7
Indice de Diesel	66	55	64
Teneur en soufre (ppm)	575	170	348
Distillation ASTM			
PI	239	186	202
5%	268	210	224
10%	282	219	238
15%	-	-	245
20%	296	231	261
30%	312	240	270
40%	322	246	281
50%	329	251	292
60%	338	256	306
70%	345	263	313
80%	353	270	324
90%	364	279	344
95%	374	283	366
PF	382	309	386

#### 4. Caractéristiques de la charge d'hydrodésulfuration:

Nous récapitulons les principales caractéristiques la charge à traiter dans l'unité sachant que la capacité d'une unité d'hydrotraitement du gasoil insérée dans une de distillation atmosphérique traitant 7.5 MT/an est de 2 MT/an

Donc nous devons implanter une unité d'hydrodésulfuration dans chaque unité topping traitant chacune 2MT/an

Les principales caractéristiques de la charge à traiter sont récapitulées dans le tableau IV.03:

Tableau IV.03 : principales caractéristiques de la charge

Capacité (T/an)	2 10 <sup>6</sup>
Densité d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	0.8326
Distillation ASTMD 86 (% Vol)	
PI	202°C
10%	238°C
50%	292°C
90%	344°C
PF	386°C
Viscosité a 40 °C (Cst)	3.25
Indice de cétane	58.7
Indice de diesel	64
Point d'écoulement (°C)	-6
Point d'aniline (°C)	76.7
Teneur en soufre (ppm)	348

### IV.3.Disponibilité de l'hydrogène à la raffinerie de SKIKDA

D'après le département technique de la raffinerie la disponibilité de l'hydrogène à la raffinerie RA1K est de l'ordre 80 000 Nm<sup>3</sup>/h produite par les deux unités de reforming 1 et 2 dont la composition est donnée dans le tableau IV.04

Tableau IV.04 : composition du gaz riche en hydrogène

Constituant	Reforming1 (%Mol)	Reforming2 (%Mol)	La moyenne(%Mol)
H <sub>2</sub>	78.50	73.50	76.00
C <sub>1</sub>	4.89	9.22	7.05
C <sub>2</sub>	6.43	7.38	6.91
C <sub>3</sub>	5.15	5.14	5.14
I-C <sub>4</sub>	1.51	1.33	1.47
N-C <sub>4</sub>	1.35	1.36	1.36
I-C <sub>5</sub>	0.68	0.67	0.67
N-C <sub>5</sub>	0.47	0.41	0.44
N-C <sub>6</sub>	0.72	0.63	0.67
C <sub>7</sub>	0.20	0.25	0.33
H <sub>2</sub> O (ppm)	4.00	4.00	4.00
C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.002	0.002	0.002

Remarque : la teneur de l'eau est négligeable par rapport aux autres constituants

#### La masse volumique du gaz riche en hydrogène

La masse volumique d'un mélange gazeux dans les conditions normales (1 atm et 0°C) est donnée par la formule suivante :

$$\rho = PM / 22.4 \quad (\text{Kg/m}^3)$$

Tel que PM le poids moléculaire du mélange gazeux

$$PM = \sum (PM_i * X_i)$$

Avec

$PM_i$  : poids moléculaire du constituant  $i$

$X_i$  : la fraction molaire du constituant  $i$

Tableau IV.05: poids moléculaire des constituants du gaz de reforming

Elément	C1	C2	C3	I-C4	N-C4	I-C5	N-C5	N-C6	C7	H <sub>2</sub>	C <sup>=</sup> 4
PM	16	30	44	58	58	72	72	86	100	2	56
X(%Mol)	7.056	6.91	5.14	1.47	1.36	0.67	0.44	0.67	0.23	76.00	0.020

*Finalemment le poids moléculaire du mélange est  $PM = 10.26 \text{ g/Mol}$  Et la masse volumique du gaz =  $0.45 \text{ Kg/m}^3$*

#### IV- Dimensionnement de l'unité d'hydrodésulfuration du gasoil :

##### I. Description du schéma du procédé :

Le schéma de l'unité de l'hydrodésulfuration du gasoil est présenté sur La figure IV.01

Le gasoil est aspiré du bac de stockage par la pompe 01 qui le porte à la pression de service 45 bar

Parallèlement le gaz riche en hydrogène et le gaz de recyclage sont comprimés par les compresseur 1 et compresseur 2 respectivement, ces derniers vont porter la pression du gaz riche en hydrogène et le gaz de recyclage a la pression de service 45 bar.

A l'aide des deux échangeurs de chaleur E01 et E02 et le four F1 qui précèdent le réacteur R1 la charge qui est constituée du gasoil et du gaz riche en hydrogène est portée a la température de service qui est 380 °C

En suite, la charge passe dans le réacteur R1 à l'état d'un mélange liquide vapeur, malgré l'exothermicité des réactions qui provoque une élévation de température c'est nécessaire de prévoir un « quench » avec un fluide froid pour refroidir le mélange ou aussi par le gaz de recyclage].

A la sortie du réacteur la charge obtenu est refroidie dans les échangeurs de chaleur E01 et E02 à l'aide de la charge initiale (fluide réfrigérant le gasoil), puis dans l'aieoro réfrigérant ce dernier va refroidir la charge jusqu' a 40°, puis elle est séparée dans des ballons séparateurs en deux étapes :

Dans la première étape (ballon séparateur haute pression) **BSHP** ce qui permet d'obtenir :

- Un gaz riche en  $H_2$  : qui est recyclé afin de minimiser la consommation d'hydrogène.
- Un liquide qui est envoyé vers le deuxième ballon séparateur.

Dans la deuxième étape (ballon séparateur basse pression), **BSBP** ce qui permet d'obtenir :

- Un gaz riche en  $H_2S$ , qui est envoyé vers lavage aux amines.
- Un liquide qui est envoyé vers la colonne de stabilisation **C1** où on va séparer :
- Des produits légers (gaz soufré + essence), qui résultent de la décomposition des impuretés. Car l'élimination du soufre de l'azote etc.... conduit en effet à une destruction de nombreuses molécules et à la production des fractions légères.
- Un produit hydrosouré (gasoil), de même volatilité que le charge mais aux caractéristiques améliorées qui est envoyé vers le bac de stockage.

### **I1-Bilan de matière de l'unité d'hydrodésulfuration du gasoil**

Le bilan de matière de l'unité d'hydrodésulfuration est calculé par le logiciel CHEMCAD après l'avoir simulé sur ordinateur [06] voir tableau IV.06

#### **Calcul Débit du gasoil**

$M_{GO} = \text{capacité de l'unité} / 8000 \text{ h}$  donc  $M_{GO} = 2 \cdot 10^9 \text{ Kg} / 8000 \text{ h} = 250000 \text{ Kg/h}$

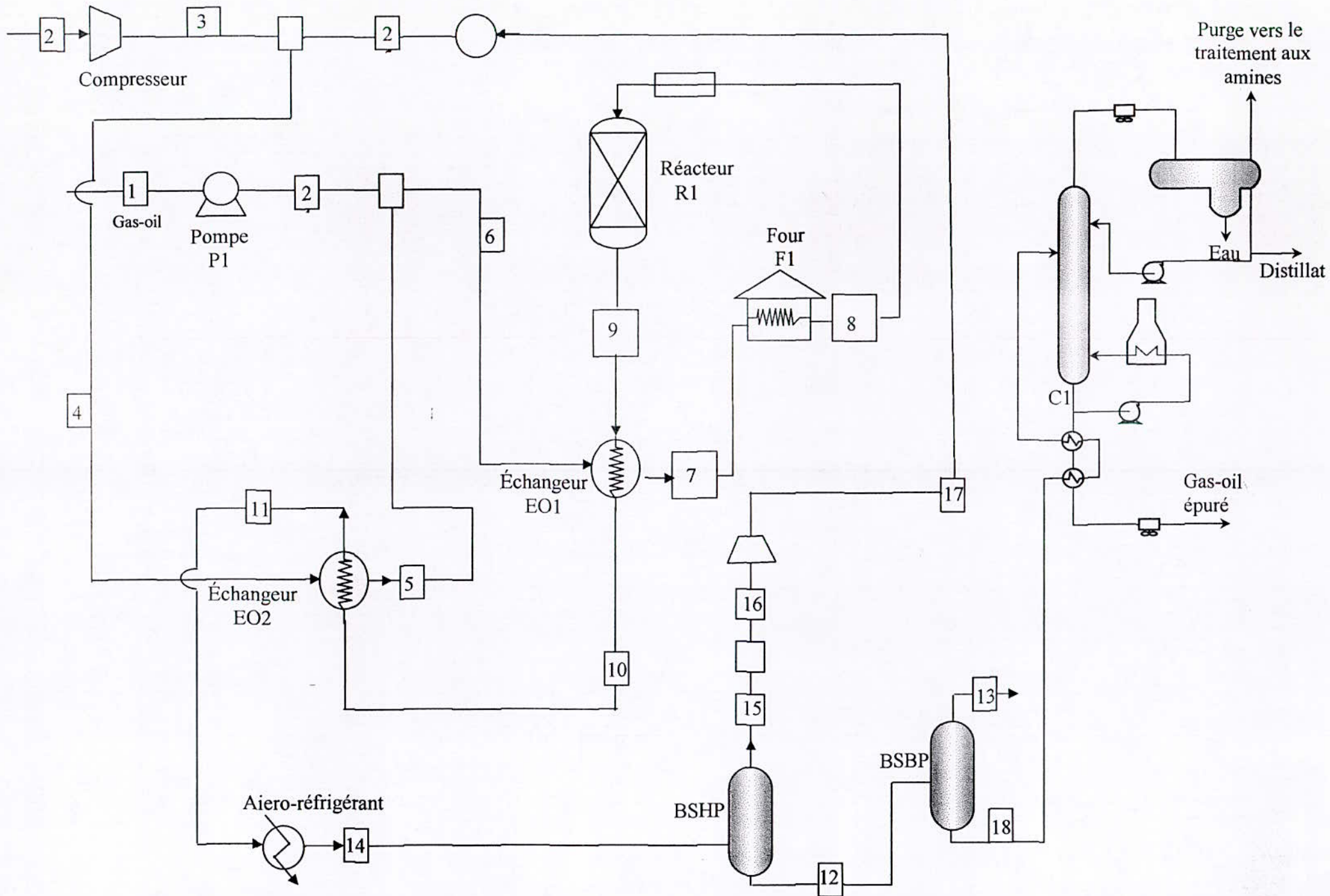
#### **Calcul Débit du gaz riche en hydrogène**

Nous avons utilisé un taux de recyclage égal à  $300 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3$  charge (GO) lors de la simulation du procédé. Donc le débit du gaz riche en hydrogène sera:

$M_{GAZ(H_2)} = M_{GO} \cdot \text{taux de recyclage} \cdot \text{masse volumique du gaz} / \text{masse volumique du GO}$

Donc  $M_{GAZ(H_2)} = 250000 \cdot 300 \cdot 0.4583 / 832.6 = 41 \text{ 283.33 Kg/h}$





## IV.06 : Bilan de matière de l'unité d'hydrodésulfuration [06]

Constituant	Entrée (Kg/h)	Sortie (Kg/h)
H <sub>2</sub>	6147.91	6131.61
H <sub>2</sub> S	0.00	277.10
NH <sub>3</sub>	0.00	7.50
C1	4542.66	4542.67
C2	8338.31	8338.33
C3	9104.41	9354.41
I-C4	3442.71	3692.71
N-C4	3172.15	3422.15
I-C5	1963.05	3422.15
N-C5	1291.33	5541.33
N-C6	2341.25	2341.25
C7	932.90	932.90
C <sup>=</sup> 4	4.50	4.50
Gasoil	250000.00	0.000
Gasoil désulfuré	0.000	240965.43
Total	291281	291265

Sachant qu'il y a une perte au niveau de l'unité de 16 Kg

## III- Dimensionnement de la section réactionnelle

## III-1 Le réacteur

## 1- Les paramètres opératoires

On se basant sur la revue IFP [09] qui traite une charge dont les caractéristiques sont proche de notre gasoil .On peut adopter les paramètres opératoires suivantes : voir tableau IV.07

Tableau IV.07: conditions opératoires de la section réactionnelle

Charge	Gasoil 01	Gasoil 02
Catalyseur	CoMo	CoMo
Pression partielle d'H <sub>2</sub> (bar)	40	40
Température moyenne du lit catalytique	380	380
VVH (h <sup>-1</sup> )	3	3
Consommation chimique d'H <sub>2</sub> (%poids)	0.46	0.46
Taux de désulfuration	96.2	97.20
Injection de quench	Non	Non

Tel que gasoil 01 : gasoil de référence revue IFP [09]

Gasoil 02 : gasoil à traiter de la raffinerie de SKIKDA

## 2- rendement en produits après hydrotraitement du gasoil

### Calcul du rendement en H<sub>2</sub>S

#### La quantité de soufre dans la charge

$$1073,20 \text{ ppm} \Leftrightarrow 1073,20 \cdot 30 \text{ g de soufre} \xrightarrow{\quad} 1 \text{ T/h}$$

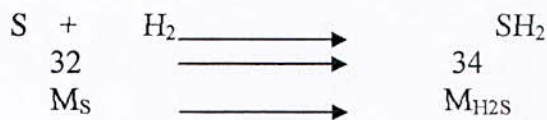
$$M_S \xrightarrow{\quad} 250 \text{ T/h}$$

$$M_S = 260,80 \text{ Kg/h}$$

*Donc le débit du soufre égale à 260,80 Kg/h*

#### La quantité de H<sub>2</sub>S formée

D'après la réaction d'hydrodésulfuration nous avons



$$M_{\text{H}_2\text{S}} = M_S \cdot 34/32 = 260,80 \cdot 34/32$$

*Donc le débit du gaz H<sub>2</sub>S formé est égal à 277.10 Kg/h*

Donc le rendement du gaz H<sub>2</sub>S par rapport à la charge (gasoil) est 0.11% pds et les rendements des autres produits par rapport à la charge (gasoil) sont donnés dans le tableau IV.08

**Tableau IV.08: rendement en produits**

Produit d'hydrotraitement	Produit % massique
H <sub>2</sub> S	0.11
C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub>	0.3
C <sub>5</sub> -150 °C	3.2
Gasoil désulfuré	96.38
Total	100

## 3 - Bilan de matière du réacteur

A l'entrée du réacteur nous avons une charge constituée d'un mélange de gasoil et du gaz riche en hydrogène portée à la température et à la pression opératoires. Les propriétés et la composition à l'entrée et la sortie du réacteur sont donnés le tableau IV.09

Tableau IV.09 : bilan de matière du réacteur [06]

Constituant	Entrée (Kg/h)	Sortie (Kg/h)
H <sub>2</sub>	7836.80	7820.51
H <sub>2</sub> S	42.06	319.16
NH <sub>3</sub>	0.97	8.47
C1	5692.14	5692.15
C2	9891.67	9891.67
C3	10129.96	10380
I-C4	3677.14	3927.14
N-C4	3337.55	3587.55
I-C5	2096.82	5846.82
N-C5	1394.13	5644.13
N-C6	2357.25	2357.25
C7	935.18	935.18
C <sup>-</sup> 4	4.75	4.75
<b>Gasoil</b>	<b>250000.00</b>	<b>0.00</b>
Gasoil désulfuré	0.0000	240965.47
<b>Débit total</b>	<b>297396</b>	<b>297380</b>

Sachant qu'il y a une perte au niveau du réacteur égale à 16 Kg

#### 4 - Dimensionnement du réacteur

Nous avons un réacteur à lit catalytique fixe a travers lequel circule la charge considérée.

La VVH qui est le débit volumique de la charge/ volume du catalyseur conditionne le volume du lit catalytique ainsi que les dimensions du réacteur ,dont la hauteur L qui est une fonction de la perte de charge a travers le lit catalytique qui est donnée par l'expression suivante[03]

$$\Delta P/L = f/1.271 \cdot 10^{12} (1-\varepsilon/\Phi_s)^{(1+\beta)} G^2 / \varepsilon^3 \rho D_p \quad \text{bar/m}$$

Avec :

- $\Delta P$  perte de charge (bar)
- $G$  vitesse massique au dessous du lit (Kg/hm<sup>2</sup>)
- $D_p$  diamètre moyen d'un grain de catalyseur (mm)
- $\rho$  masse volumique de la charge (Kg/h)
- $f$  coefficient de friction déterminé en fonction du nombre du reynold's (Kg/hm)
- $\beta$  exposant déterminé en fonction du nombre de reynold's
- $\varepsilon$  coefficient du vide

$\Phi_s$  facteur de forme obtenue pour les particules ayant une forme géométrique simple déterminé Par l'expression suivante:

$$\Phi_s = V_P^{0.67} / A_P$$

Avec

$V_P$  volume de la particule  $m^3$   
 $A_P$  surface de la particule  $m^2$

Connaissant la perte de charge et la VVH on pourra ainsi calculer la hauteur globale du lit catalytique et par la suite le diamètre du réacteur

La détermination du volume global du réacteur est fonction du nombre de lits. Celui-ci étant défini par le problème de transfert de chaleur .pour une réaction exothermique

La hauteur du lit est variable selon l'avancement de la réaction et la chaleur a éliminer entre les lits pour cela nous adoptons le volume suivant:

$$V_{REACTEUR} = 1.2 \text{ à } 1.3 V_{CATALYSEUR}$$

**IV.10 : Caractéristiques de la charge [06]**

Chute de pression $\Delta P$	(bar)	1.10
Température (°C)	Entrée	380.00
	Sortie	465.00
Fraction vaporisée (%Mol)	Entrée	0.98
	Sortie	1.00
Vitesse massique de la charge	(Kg/m <sup>2</sup> h)	36996.98
Masse volumique de la charge (380°C.40bar)	(Kg/m <sup>3</sup> )	40.84
Débit volumique du gasoil a 15°C	(m <sup>3</sup> )	300
Viscosité (N-s/m)	Liquide	0.00014
	Vapeur	1.465exp-005

Nous récapitulons les caractéristiques techniques du réacteur dans le tableau IV.11

**Tableau IV.11 Caractéristiques techniques du réacteur**

Vitesse massique	(Kg/hm <sup>2</sup> )	36997
Vitesse spatiale horaire	(h <sup>-1</sup> )	3
Diamètre moyen des grains du catalyseur	(mm)	3
Diamètre du réacteur	(m)	3.2
Volume catalytique	(m <sup>3</sup> )	100
Volume du réacteur	(m <sup>3</sup> )	120
Hauteur du lit catalytique	(m)	12.4
Hauteur du réacteur	(m)	15
La perte de charge	(bar)	1.10

## III-2 les compresseurs

## III-2-1 Le compresseur du gaz d'appoint

## 1. composition molaire du gaz d'appoint

La composition du gaz d'appoint qui est le gaz de reforming de la raffinerie de SKIKDA est donnée dans le tableau IV.12

Tableau IV.12: composition du gaz d'appoint

Constituant	Entrée (%Mol)
H <sub>2</sub>	76
H <sub>2</sub> S	0.00
NH <sub>3</sub>	0.00
C1	7.05
C2	6.91
C3	5.14
I-C4	1.47
N-C4	1.36
I-C5	0.67
N-C5	0.44
N-C6	0.67
C7	0.23
C <sup>=</sup> 4	0.0032
Gasoil	0.00
Gasoil désulfuré	0.00
Débit total Kg/h	41281.22

## 2. Caractéristiques thermodynamiques du gaz d'appoint

Les propriétés du gaz d'appoint sont données dans le tableau IV.13 comme suit [6]

Tableau IV.13: Caractéristiques thermodynamique du gaz d'appoint

Propriété	P <sub>c</sub> (bar)	T <sub>c</sub> (°C)	C <sub>p</sub> (kJ/kg-K)	C <sub>p</sub> /C <sub>v</sub>	PM	Z
Gas d'appoint	102.026	-93.62	3.62	1.30	10.26	0.99

### 3.Caractéristiques techniques du compresseur du gaz d'appoint

Les caractéristiques techniques du compresseur du gaz d'appoint sont données dans le tableau IV.14 comme suit [06]

**Tableau IV.14 : Caractéristiques techniques du compresseur du gaz d'appoint**

Taux de compression		3.75
Rendement mécanique		0.75
Pression d'aspiration	(bar)	12
Pression de refoulement	(bar)	45
Température d'aspiration	(°C)	30
Température de refoulement	(°C)	160.63
Type de compression		Adiabatique
Puissance du compresseur	( MJ/h)	15547.4

### III-2-2 Le compresseur du gaz de recyclage

#### 1- Composition molaire du gaz de recyclage

La composition molaire du gaz de recyclage est donnée dans le tableau IV.15 comme suit [06]:

**Tableau IV.15 : Composition molaire du gaz de recyclage**

Constituant	Entrée (%Mol)
H <sub>2</sub>	84.11
H <sub>2</sub> S	0.12
NH <sub>3</sub>	0.0057
C1	7.19
C2	5.18
C3	2.33
I-C4	0.40
N-C4	0.28
I-C5	0.18
N-C5	0.14
N-C6	0.018
C7	0.0022
C <sup>=</sup> 4	0.00044
Gasoil	0.00
Gasoil désulfuré	0.00
<b>Débit total</b>	<b>6115.32</b>

**2.Caractéristiques thermodynamiques du gaz de recyclage**

Les propriétés du gaz d'appoint sont données dans le tableau IV.16 comme suit [06]

**Tableau IV.16: Caractéristiques thermodynamiques du gaz de recyclage**

Propriété	$P_c$ (bar)	$T_c$ (°C)	$C_p$ (kJ/kg-K)	$C_p/C_v$	PM	Z
Gaz de recyclage	68.45	-162.39	5.36	1.37	6.13	1.01

**3.Caractéristiques techniques du compresseur du gaz de recyclage**

Les caractéristiques techniques du compresseur sont données le tableau IV.17 comme suit [06]

**Tableau IV.17 Caractéristiques techniques du compresseur du gaz de recyclage**

Taux de compression	1.20
Rendement mécanique	0.75
Pression d'aspiration (bar)	38
Pression de refoulement (bar)	45
Température d'aspiration (°C)	40
Température de refoulement (°C)	58.73
Type de compression	Adiabatique
Puissance du compresseur (MJ/h)	454

**III.3 la pompe**

Le gasoil a désulfurer est aspirer du bac de stockage par une pompe qui porte le gasoil a la pression service en aval dont les caractéristiques techniques sont données dans la taleau IV.18 comme suit [06]

**Tableau IV.18: Caractéristiques techniques de la pompe**

Température aspiration (°C)	40
Température de refoulement (°C)	39.75
Pression d'aspiration (bar)	1.0132
Pression de service en aval (bar)	45
Débit massique (T/h)	250
Débit volumique (m <sup>3</sup> /h)	307
La puissance de la pompe (MJ/h)	1351.5
Efficacité	0.75
Type de la pompe	Centrifuge
Hauteur manométrique (m)	550.85



**IV- Dimensionnement de circuit de chauffage****IV.1. les échangeurs de chaleur****1- Méthode de dimensionnement**

Nous procéderons au dimensionnement des échangeurs en utilisant le logiciel CHEMCAD qui donne les résultats suivants

**2- Echangeur E1****Tableau IV.19: Caractéristique géométrique de l'échangeur E01 [06]**

	Cote tube	Cote calandre
Type TEMA*		
Diamètre extérieur (m)	0.0191	1.016
Diamètre intérieur (m)	0.0157	-----
Longueur du tube (m)	6.10	-----
Nombre de tube	1767	-----
Nombre de passe	1	1
Pas (m)	0.023	-----
Espacement entre chicane	-----	-----
Disposition des tubes	Carrée	-----

(\*) TEMA: spécification (Tubular Exchanger Manufacturers Association)

**Tableau IV.20 : Caractéristiques physiques des fluides [06]**

E 1	Cote tube	Cote calandre
Fluide	Effluent du réacteur	Charge*
Température d'entrée (°C)	465.36	89.84
Température de sortie (°C)	330.58	270.00
Etat physique	Liquide	Liquide
Reynold's	225675	58260
Vitesse m/s	5.60	5.04

(\*) La charge est constituée du gasoil et du gaz riche en hydrogène

Tableau IV.21 ; Les résultats des calculs [06]

E1	Cote tube	Cote calandre
Débit (Kg/h)	296380.28	296396.53
H (W/m <sup>2</sup> °C)	1956.35	29895.11
ΔP calculée (bar)	0.309	0.325
ΔP admissible (bar)	0.34	0.34
Encrassement (m <sup>2</sup> °C/W)	-----	
U calculé (W/ m <sup>2</sup> °C)	345.75	
DTLM (°C)	206.73	
Facteur de correction	1	
A nécessaire (m <sup>2</sup> )	241.99	
A installée (m <sup>2</sup> )	633.89	
q échangée (Kcal/h)	1.63E+005	

## 3- échangeur E2

Tableau IV.22 : Caractéristiques géométriques de l'échangeur E02

	Cote tube	Cote calandre
Type TEMA		
Diamètre intérieur m	0.01905	1.98
Epaisseur m	0.016	-----
Longueur du tube m	0.91	-----
Nombre de tube	5668	-----
Nombre de passe	1	1
Pas m	0.024	-----
Espacement entre chicane		-----
Disposition des tubes	Carrée	-----

(\*) TEMA: spécification (Tubular Exchanger Manufacturers Association)

Tableau IV.23 Caractéristiques physiques des fluides

E 2	Cote tube	Cote calandre
Fluide	Effluent du réacteur	Gasoil
Température d'entrée °C	330.58	138.75
Température de sortie °C	321	200.00
Etat physique	Liquide	Liquide
Reynold's	1329	249888
Vitesse m/s	5.60	6.18

Tableau IV. 24 : Les résultats des calculs

E2	Cote tube	Cote calandre
Débit (Kg/h)	296380.28	47396.58
H (W/m <sup>2</sup> °K)	406.61	1521
ΔP calculée (bar)	0.316	0.19
ΔP admissible (bar)	0.34	0.34
Encrassement (m <sup>2</sup> K/W)	-----	
U calcule (W/ m <sup>2</sup> °K)	246.67	
DTLM (°C)	154.81	
Facteur de correction	1	
A nécessaire (m2)	93.42	
A installée (m2)	310.18	
q échangée (MJ/h)	1.28E+004	

## V- Dimensionnement de la section de séparation

### V.1. les ballons séparateurs

La section de séparation contient deux ballons séparateurs:

- Un ballon séparateur haute pression qui permet de séparer l'effluent du réacteur en deux phases ,une phase gazeuse qui est constituée d'un gaz riche en hydrogène qui est recyclé et phase liquide qui est constituée d'un gasoil non stabilisé
- Et un ballon basse pression qui permet de séparer H<sub>2</sub>S du gasoil non stabilisé

La composition de la phase vapeur et liquide de chaque ballon est donnée par le logiciel CHEMCAD comme suit[06]: voir tableau IV.25 et tableau IV.26

Tableau IV.25:Composition molaire de la phase liquide et la phase vapeur du ballon séparateur haute pression [06]

Ballon haute pression (55bar)	Phase vapeur (%Mol)	Phase liquide (%Mol)
Température (°C)	40	40
Pression (bar)	38	55
fraction vaporisée (%Mol)	1.0000	0.0000
H <sub>2</sub>	83.57	2.96
H <sub>2</sub> S	0.12	0.23
NH <sub>3</sub>	0.010	0.00084
C1	7.14	1.70
C2	5.42	5.00
C3	2.58	7.31
I-C4	0.42	3.00
N-C4	0.30	3.00
I-C5	0.22	4.42
N-C5	0.15	4.44
N-C6	0.020	1.65
C7	0.0026	0.57
C <sup>=</sup> 4	0.00048	0.0039
Gasoil	0.00	0.00
Gasoil désulfuré	0.00	65.63
Débit volumique (m <sup>3</sup> /h)	2201.10	353.32

Tableau IV.26:Composition molaire de la phase liquide et la phase vapeur du ballon séparateur basse pression [06]

Ballon basse pression (5bar)	Phase vapeur (%Mol)	Phase liquide (%Mol)
Température (°C)	40	40
Pression (bar)	5	5
fraction vaporisée (%Mol)	1.0000	0.0000
H <sub>2</sub>	30.52	0.10
H <sub>2</sub> S	0.82	0.17
NH <sub>3</sub>	0.0080	0.000074
C1	14.49	0.37
C2	26.58	2.80
C3	18.34	6.17
I-C4	3.39	2.96
N-C4	2.45	3.06
I-C5	1.86	4.69
N-C5	1.32	4.76
N-C6	0.16	1.81
C7	0.021	0.63
C <sup>=</sup> 4	0.0039	0.0039
Gasoil	0.00	0.00
Gasoil désulfuré	0.00	72.45
Débit volumique (m <sup>3</sup> /h)	767.12	338.34

**Calcul des dimensions du ballon séparateur**

**Définition du temps de rétention (Hold up time) et temps d'alarme (surge time):**

**Temps de rétention (Hold up time) ( $T_H$ ):** c'est le temps nécessaire pour maintenir un soutirage normal (effluent) au ou il y a un problème au niveau de l'alimentation [05]

**Temps d'alarme (surge time) ( $T_s$ ):** c'est un temps de sécurité que l'on se donne si on a un problème au niveau de l'évacuation du liquide ( vanne sortie liquide bloquée en position fermé)[05]

Le diamètre du ballon est déterminé a partir de la formule suivante [05]

$$D = (4(V_H + V_S) / \pi 0.6 (L/D))^{1/3} \quad (\text{ft})$$

Avec

$V_H$  volume qui correspond au temps de rétention (Hold up) ( $\text{ft}^3$ )

$V_S$  volume qui correspond au temps de sécurité (surge) ( $\text{ft}^3$ )

Et

$V_H$  et  $V_S$  se calculent comme suit

$$V_H = T_H * Q_L \quad (\text{ft}^3)$$

$$V_S = T_S * Q_L \quad (\text{ft}^3)$$

Avec

$Q_L$  : débit volumique de la phase liquide ( $\text{ft}^3/\text{mn}$ )

**Estimation de  $T_S$  et  $T_H$** 

Sachant que pour un ballon alimentant un autre ballon et d'après [05]

$$T_H = 5 \text{ mn} \quad \text{et} \quad T_S = 2 \text{ mn}$$

Et un ballon alimentant une colonne

$$T_H = 5 \text{ mn} \quad \text{et} \quad T_S = 3 \text{ mn}$$

**Estimation de  $L/D$  : d'après [05]**

Si	$0 < p < 250$	psi	$L/D = 1.5$	a	3
	$250 < p < 500$	psi	$L/D = 3$	a	4
	$p > 501$	psi	$L/D = 4$	a	6

**Calcul de la vitesse critique de la vapeur [05]**

$$U_V = 0.75 U_T$$

$$U_T = K ((\rho_L - \rho_V) / \rho_V)^{1/2}$$

Tableau IV.27 : Caractéristiques techniques du ballon haute pression

débit volumique de la phase vapeur	(m <sup>3</sup> /h)	2201
masse volumique de la phase vapeur	(Kg/m <sup>3</sup> )	13.12
débit volumique de la phase liquide	(m <sup>3</sup> /h)	353.30
masse volumique de la phase liquide	(Kg/m <sup>3</sup> )	774.5
Vitesse critique de la vapeur U <sub>v</sub>	(m/s)	0.57
Temps de rétention ( Hold up time)	(mn)	5
Temps de securité ( surge time)	(mn)	2
Rapport L/D		4
Diamètre	(m)	2.5
Longueur	(m)	10

Tableau IV.28: Caractéristiques techniques du ballon basse pression

débit volumique de la phase vapeur	(m <sup>3</sup> /h)	767.12
masse volumique de la phase vapeur	(Kg/m <sup>3</sup> )	4.92
débit volumique de la phase liquide	(m <sup>3</sup> /h)	338.33
masse volumique de la phase liquide	(Kg/m <sup>3</sup> )	781.47
Vitesse critique de la vapeur U <sub>v</sub>	(m/s)	0.94
Temps de rétention ( Hold up time)	(mn)	5
Temps de sécurité (surge time)	(mn)	3
Rapport L/D		3
Diamètre	(m)	3
Longueur	(m)	9

# liste des symboles

**Liste des symboles**

HGO : gasoil lourd  
LGO : gasoil léger  
M : débit massique  
Q : débit volumique  
X : fraction molaire  
W : fraction massique  
G: vitesse massique  
 $\rho$ : masse volumique  
d : densité  
TVR: tension de vapeur Reid  
 $\mu$ :viscosité  
t:temps  
T:température  
PM: poids moléculaire  
DTLM:différence de température logarithmique moyenne  
U : coefficient global d'échange de chaleur  
h : coefficient de transfert de chaleur  
A : surface de l'échangeur de chaleur  
q : quantité de chaleur échangée  
 $T_H$  : temps de Hold up  
 $T_S$  : temps de surge  
 $U_T$ : vitesse critique des vapeurs  
P : pression  
T : température  
 $P_C$  : pression critique  
 $T_C$  : température critique  
 $C_p$  : chaleur spécifique  
Z : facteur de compressibilité  
VVH : vitesse spatiale horaire  
D : diamètre  
L : longueur  
V : volume  
 $\Delta P$  : perte de charge  
f : coefficient de friction  
 $\varepsilon$  : coefficient du vide  
 $\Phi_s$  : coefficient de forme  
 $A_p$  : surface de la particule  
 $V_p$  : volume de la particule  
 $D_p$  : diamètre de la particule



# Conclusion et recommandations

### Conclusion et recommandations:

Les spécifications futures (2008) exigent un gasoil aux caractéristiques sévères notamment en:

- Produits soufrés (teneur en soufre inférieure ou égale à 30 ppm)
- Teneur en aromatiques inférieure à 6%

Le gasoil algérien ne pourra plus répondre à ces exigences notamment en matière de teneur en soufre, à cet effet l'implantation d'une unité d'hydrodésulfuration est plus que nécessaire

L'implantation d'une unité d'hydrodésulfuration permettra à l'Algérie d'avoir une part de marché non négligeable en Europe.

Cette étude nous a permis de proposer une solution basée sur les données de la raffinerie de SKIKDA en tenant compte de toutes les contraintes et tous les paramètres. Elle peut être considérée comme préliminaire.

Nous recommandons qu'elle soit complétée par:

- Le dimensionnement de la colonne de stabilisation
- Le dimensionnement du four
- Une étude d'implantation et calcul des tuyauteries
- Une étude technico-économique (étude de faisabilité et de rentabilité)

Il est à noter que les deux premiers points ont été abordés mais non finalisés faute de temps

Sachant que les paramètres opératoires ont été estimés en se basant sur le procédé **IFP** qui traite une charge gasoil dont les caractéristiques sont proches de celles notre gasoil. Il est à noter que ces données nous ont permis de faire une estimation technique.

Cependant, pour des calculs plus précis il est recommandé de faire des tests à l'échelle pilote pour le choix des paramètres opératoires (**pression partielle d'hydrogène et la température**) pour un catalyseur donné et avoir des rendements de produits plus représentatifs

# Bibliographie

**BIBLIOGRAPHIE**

- [01] **P.LEPRINCE.**  
Procédés de transformation. Édition Technip 1998
- [02] **P.WUITHIER**  
Raffinage et génie chimique. Edition Technip 1972 (tomme I et II)
- [03] **A.CHAUVEL, P.LEPRINCE, Y.BARTHEL.**  
Manuel d'évaluation économique des procédés. Edition Technip 1976
- [04] **Manuel opératoire raffinerie de SKIKDA**
- [05] **H.MIMOUN.**  
Calcul des dimensions des équipements industriels. Boumerdes 1999
- [06] **Logiciel CHEMCAD**
- [07] **J.C GUIBET.**  
Carburants et moteurs .édition Technip 1997 (tomme I et II)
- [08] **M.A.Masri**  
Procédés de transformations .séminaire IAP .1998
- [09] **G.HEINRICH,S.KASTLEN et KERDRAON**  
Raffinage du gasoil: désulfuration profonde et réduction des aromatiques par hydrotraitement .Revue de l'institut français du pétrole, vol 49 N° 05, octobre 1994, P475-485

Annexe

## Méthode de dimensionnement des équipements

### I. Méthode de dimensionnement du réacteur:

#### 1. calcul de la perte charge a travers le lit catalytique:

$$\Delta P/L = f/1.271 \cdot 10^{12} (1-\varepsilon/\Phi_s)^{(1+\beta)} G^2 / \varepsilon^3 \rho D_p \quad \text{bar/m}$$

Avec :

$$\Delta P = 1.1 \text{ bar}$$

$$G = 36\,996.28 \text{ Kg/hm}^2$$

$$D_p = 3 \text{ mm}$$

$$\rho = 40.84 \text{ Kg/h}$$

$$f = 1.1 \text{ Kg/hm}$$

$$\beta = 0.05$$

$$\Phi_s = 0.44$$

$$\varepsilon = 0.50$$

Donc:

$$\Delta P/L = 1.1/1.271 \cdot 10^{12} (1-0.50/0.44)^{(1+0.05)} 36996.98^2 / 0.50^3 40.84 \cdot 3.2 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta P/L = 8.29 \cdot 10^{-2}$$

Sachant la perte de charge a travers le lit catalytique est [06]

$$\Delta P = 1.1 \text{ bar}$$

*Donc la hauteur du lit catalytique est égale a 13.26 m*

#### 2. calcul du volume du lit catalytique

Sachant que  $V_{VH} = Q_{GO} / V_{CAT}$

Et

$$V_{VH} = 3$$

$$Q_{GO} = 300.31 \text{ m}^3$$

*Donc le volume du lit catalytique est égal a  $V_{CAT} = 100 \text{ m}^3$*

**2. calcul du volume du réacteur**

Sachant que  $V_{REC} = 1.2 V_{CAT}$

*Donc le volume du réacteur est égal à  $V_{REC} = 120 m^3$*

**3. Calcul du diamètre lit catalytique**

$$D = (4V_{CAT} / \pi L)^{1/2}$$

$$D = (4 * 100 / 3.14 * 13.26)^{1/2}$$

*Donc le diamètre du lit catalytique qui le diamètre du réacteur est égal :*

$$D = 3.2 m$$

**4. calcul de la hauteur du réacteur**

$$L = V_{RAC} / (\pi D^2 / 4)$$

$$L = 120 / (3.14 * 3.2^2 / 4)$$

*Donc la hauteur du réacteur est égale à  $L = 15m$*

## II. méthode de dimensionnement des ballons séparateurs

### 1. calcul du volume de rétention et le volume de sécurité :

$V_H$  volume qui correspond au temps de rétention (Hold up) ( $\text{ft}^3$ )  
 $V_S$  volume qui correspond au temps de sécurité (surge) ( $\text{ft}^3$ )

Et

$V_H$  et  $V_S$  se calculent comme suit

$$V_H = T_H * Q_L \quad (\text{ft}^3)$$

$$V_S = T_S * Q_L \quad (\text{ft}^3)$$

Avec

$Q_L$  : débit volumique de la phase liquide ( $\text{ft}^3/\text{mn}$ )

### 2. calcul du diamètre du ballon séparateur

$$D = (4(V_H + V_S) / \pi * 0.6 (L/D))^{1/3} \quad (\text{ft})$$

Pour le ballon haute pression

Tel  $T_H = 5 \text{ mn}$  et  $T_S = 2$

$$Q_L = 207.94 \text{ ft}^3/\text{mn}$$

$$V_H = 1039.74 \text{ ft}^3 \quad \text{donc } D = (4(1039.74 + 415.98) / \pi * 0.6 * 4)^{1/3} \quad (\text{ft})$$

$$V_S = 415.98 \text{ ft}^3$$

$$D = 9.17 \text{ ft} = 2.80 \text{ m}$$

Sachant que  $L/D = 4$  donc  $L = 11.18 \text{ m}$

Pour le ballon basse pression

Tel  $T_H = 5 \text{ mn}$  et  $T_S = 3$

$$Q_L = 199.12 \text{ ft}^3/\text{mn}$$

$$V_H = 995.64 \text{ ft}^3 \quad \text{donc } D = (4(995.64 + 597.38) / \pi * 0.6 * 3)^{1/3} \quad (\text{ft})$$

$$V_S = 597.38 \text{ ft}^3$$

$$D = 10.40 \text{ ft} = 3.17 \text{ m}$$

Sachant que  $L/D = 3$  donc  $L = 9.51 \text{ m}$