République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Africaine Ahmed DRAYA ADRAR

Faculté des sciences et technologie

Département des hydrocarbures et des énergies renouvelables

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN GENIE CHIMIQUE

THEME

Vérification des paramètres de fonctionnement du réacteur, du régénérateur et de la colonne de fractionnement de l'unité RFCC – Raffinerie d'ADRAR

SOTENU LE : 25/06/ 2019

Présenté par :

M elle MOULAY OMAR Najet
Mme AZARRIH Soumia

Encadreur : Dr. M.SAKMACHE

M.A.B Univ Adrar

Devant le jury :

Président : Dr. M.Dahou
M.A.A Univ Adrar

Examinateur : Dr. L.Ouazine

M.A.B Univ Adrar

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements

Nous remercions tout d'abord notre Dieu qui nous a donné la force et la puissance pour terminer ce modeste travail.

Tous nos remerciements à notre Encadreur Mr. SAKMECHE Mounir

Pour son grand soutien et ses conseils considérables.

Nous remercions très sincèrement, les membres de jury d'avoir bien accepter de juger ce travail

Nous voudrons exprimer nos remerciements aux Personnels de La raffinerie d'Adrar.

Nous adressons nos meilleurs et chaleureux remerciements à nos familles de leurs aides précieuses et constantes.

Un grand Merci à toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Moulay Omar najet

Azarrih soumia

Dédicaces

Nous dédions ce travail :

A nos très chers pères ....

A nos très chères mères ....

A nos frères et sœurs ....

A nos familles respectives....

A tous nos collègues de groupe de génie chimique ....

A nos meilleurs amis chacun à son nom....

A toute personne qui nous ont aidés de près ou de loin....

Nous sommes très fiers de vous offrir la primeur de nous efforts et de nous sentiments pour exprimer notre amour envers vous. Vous avez constitué toujours un point de repère et un guide. Il est impossible de dresser la liste exhaustive de tous nos collègues et amis, présents ou déjà partis sans risquer d'en oublier. Qu'ils sachent simplement que nous les associons à ce travail et que nous ne les oublierons pas.

Moulay Omar najet

Azarrih soumia

Liste des abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

A203 201 : Aéroréfrigérant 203 201

BRA : Brut Réduit Atmosphérique

CC : Craquage Catalytique

CDU : Unité de distillation atmosphérique

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

CRU : Unité de Reformage catalytique de naphta

d : Densité

DY : Délaminage Y (zéolithe

d.f.a.c: diamètre des fenêtres d'accès aux cavités Y désaluminé)

D-203 203 : Ballon de séparation 203 203

D203 201 : Ballon tampon

D203 203 : Ballon de séparation

E- 203 202 : Echangeur 203 202

FCC : Fluid Catalytic Cracking (ou Craquage catalytique à lit fluidisé)

FAU : Faujasite type de zéolithe

HC : Hydrocarbures

HCO : Heavy Cycle Oil

Jet A1 : Carburant pour aviation (kérosène)

LCO : Light Cycle Oil

LPG : Liquefied petroleum Gas (ou GPL gaz de pétrole liquéfié)

MA : micro activité

MI203 202 : Mixeur 203 202

LISTE DES ABREVIATIONS

NOR : Indice d'octane recherche

P-203 202 : Pompe 203 202

RA1D : Raffinerie d'ADRAR

REHUSY : Zéolite réutilisée

REHY : zéolite Y du matériau composite peut être du type HY REY ou REHY

REY : Rare Earth Zéolithe

RFCC : Résidu fluidisé du craquage catalytique

RSV : Résidu sous vide

R203 102 : Régénérateur 203 102

SONATRACH : Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation, et la Commercialisation des Hydrocarbures

TEP : Tonnes Equivalent Petrol

T.C.C: Thermofor catalytic cracking

U203 : Unité de craquage catalytique

201 U202 : Unité de reformage catalytique

202 C203 102 : Colonne de fractionnement

203 U201 : Unité de distillation atmosphérique

203 102 R203 102 : Réacteur 203 102

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Carte géographique SONATRACH en Algérie …….. 3

Figure II.1 : Schéma générale d'une unité de craquage catalytique …… 23

Figure II.2 : Quelques types de catalyseurs ……. 30

Figure III.1 : Vue partielle des sections Réacteur/Régénérateur et Fractionnement …….. 38

Figure III.2 : Section réaction / régénération ……... 39

Figure III.3 : Section de fractionnement …….. 39

Figure III.4 : Le réacteur 203201 (unité RFCC) …….. 43

Figure III.5 : Le régénérateur 203101 (unité RFCC) ……... 46

Figure III.6 : Structure générale d'une zéolithe ……... 51

Figure III.7 : Structures Chimiques des Zéolithes ……... 51

Figure III.8 : Schéma de la composition des catalyseurs de FCC et de leur fonction ……. 54

Figure IV.1 : L'appareil WES-1D Auto MAT Unit …… 64

Figure IV.2 : Le gasoil standard comme charge pour le réacteur à lit fixe …. 64

Figure IV.3 : Les produits finis du craquage catalytique ……... 64

Figure IV.4 : Variation de la micro activité du catalyseur régénéré pendant le mois de mars 2019 ……...…… 64

Figure IV.5 : Chromatogramme CPG des produits de réaction de craquage du gasoil standard par le catalyseur ACHIEVE®-276 et promoteur de combustion CP®5 (x= minute, y= millivolt) …….. 65

Figure IV.6 : Variation de rendement de charge et produits de l'unité RFCC pendant 11 jours …… .. 68

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Capacité de la production annuelle de la raffinerie d'Adrar …... 5

Tableau II.1 : Principales réactions des différentes familles d'hydrocarbures en CC ……. 20

Tableau II.2 : Propriétés catalytiques fondamentales …….. 32

Tableau III.1 : Caractéristique de certaines zéolithes utilisées dans le raffinage …… 52

Tableau III.2 : La composition et les caractéristiques structurales de quelques zéolithes ……. 53

Tableau IV.1 : Natures principales de la matière première ……. 58

Tableau IV.2 : Les résultats de la micro activité du catalyseur régénéré pendant le mois de mars 2019 : (les analyses de la micro activité sont effectuées une par semaine) …….. 66

Tableau IV.3 : Rendement de l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar (Année 2019) …… 68

Tableau IV.4 : Indices de la qualité d'essence normale 10 mars 2019 …….. 71

Tableau IV.5 : Indices de la qualité de diesel 10 mars 2019 …….. 71

Tableau IV.6 : Bilan de matière pour l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar (Année 2018) ……. 74

Tableau IV.7 : Calcul l'enthalpie des gaz …….. 77

Tableau IV.8 : Illustre les résultats du calcul de L'enthalpie de (l'essence, diesel, slurry) …… …… 77

Tableau IV.9 : Illustre les résultats du calcul de L'enthalpie de (la vapeur d'eau, catalyseur, coke) …… 78

Tableau IV.10 : L'enthalpie des pertes …… 78

Tableau IV.11 : Bilan thermique pour l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar (Année 2018)…… 78

Tableau IV.12. Bilan thermique de la colonne de fractionnement pour l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar …….. 82

Table des matières

TABLES DES MATIERES

Remerciement et dédicaces

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Description de la raffinerie d'Adrar

I.1.Description de la société SONATRACH 3

I.2.Situation Géographique de la Raffinerie 4

I.3.Capacité de la production annuelle 4

I.4.Charges et produits 5

I.4.1.Charge (pétrole brut) 5

I.4.2.Produits finis 5

I.4.3. Produits intermédiaires 6

I.5. Unités de Production 6

I.5.1. Unité de traitement Topping CDU (U201) 7

I.5.1.1. Section de distillation atmosphérique 7

I.5.1.2. Unité gaz plant (Fractionnel section)..... 7

I.5.2. Unité reforming catalytique CRU (U202) 9

I.5.3. Unité de craquage catalytique fluidifié RFCC (U203) 10

I.6. Les utilités..... 10

I.6.1. Unité de traitement des eaux 10

I.6.2. Unité de production de vapeur 11

I.6.3.Unité de production d'énergie électrique 12

I.6.4.Unité de production d'air comprimé 13

I.6.5. Unité d'exploitation des eaux de refroidissement et eaux usées 13

I.7. Le stockage des produits 14

Chapitre II : Généralités sur le craquage

Introduction 15

II.1.Principe de craquage 15

II.2.Les différents types de craquage 15

II.2.1.Craquage par voie thermique 15

II.2.2.Craquage par voie catalytique 16

TABLES DES MATIERES

II.3.Craquage catalytique 16

II.3.1.Définition 16

II.3.2.Historique 17

II.3.3. Craquage des principales familles d'hydrocarbures..... 17

II.3.3.1Craquage des paraffines 17

II.3.3.2.Craquage des naphtènes..... 18

II.3.3.3.Craquage des oléfines 18

II.3.3.4.Craquage des aromatiques 19

II.4.Technique de craquage catalytique 21

II.4.1.Principes directeurs 21

II.4.2.Unité de craquage catalytique 22

II.4.3. Charges et produits 23

II.4.4. Réactions et mécanismes 24

II.5.Les procédés de craquage catalytique 26

II.5.1.Le craquage catalytique à lit fixe 26

II.5.2.Le craquage catalytique à lit fluidisé FCC 27

II.5.3.Le Craquage catalytique à lit mobile TCC 28

II.6. Les catalyseurs industriels 29

Introduction 29

II.6.1.Définition 29

II.6.2.La catalyse 29

II.6.3.Principaux types de catalyseur 30

II.6.4.Les caractéristiques et les propriétés principales des catalyseurs 31

II.6.4.1.Caractéristiques catalytiques fondamentales (les performances des catalyseurs) 32

II.6.4.2.Caractéristiques intrinsèques 33

II.6.4.3.Caractéristiques non catalytiques 33

II.6.4.4.Les Propriétés 33

II.6.5.Désactivation et régénération des catalyseurs 35

II.6.5.1.Les différents modes de la désactivation du catalyseur 35

II.6.5.1.1.Les causes physique 35

II.6.5.1.2.Empoisennement par des impuretés 35

II.6.5.1.3.Encrassement par cokage 36
II.6.5.2.La régénération des catalyseurs 36

Chapitre III : Description du RFCC

Introduction..... 37
III.1 Description du procédé de craquage catalytique RFCC 37
III.2. Principe de fonctionnement du procédé RFCC 40
III.2.1. Section réaction – régénération 40
III.2.1.1. Description du réacteur R 203101 de l'unité RFCC..... 40
III.2.1.1.1. Le Riser 40
III.2.1.1.2. Le Désengageur 41
III.2.1.1.3. Le Stripper 41
III.3.1.1.4. Alimentation en Charge du réacteur 41
III.2.1.2. Description du régénérateur R 203102 de l'unité RFCC 44
III.2.1.2.1. Le lit dense 44
III.2.1.2.2. La zone diluée 45
III.2.1.2.3. Fonction des cyclones du R 203102 45
III.2.2. Section de fractionnement 47
III.2.2.1. Vapeurs de tête de la colonne de fractionnement (C203 201) 47
III.2.2.2. Gasoil Leger L.C.O (light cycle oil) 47
III.2.2.2.1. Refroidissement du gasoil 47
III.2.2.3. Le gaz oil lourd de recyclage H.C.O (Heavy Cycle Oïl) 48
III.2.2.4. Le produit du fond de la colonne (C203 201) 48
III.2.2.5. Les reflux de colonne fractionnement 48
III.2.2.5.1. Reflux de tête 48
III.2.2.5.2. Reflux moyen 48
III.2.2.5.3. Reflux du fond 49
III.2.3. Section de gestion de catalyseur 49
III.3. Le Catalyseur du craquage catalytique 49
III.3.1 Introduction 49
III.3.2. Historique 50
III.3.3 Catalyseurs zéolithique 50
III.3.2.1. Propriétés de la Zéolithe 52

III.3.3.2. Quelques types de zéolithes ……... 52

III.3.3.3. Les zéolithes dans les procédés industriels 53

III.3.3.4. Type de zéolithe "Y" utilisé dans le FCC 54

III.3.3.5. Désactivation et régénération des zéolithes 54

III.4. Formation de coke 55

III.4.1. Nature et formes du coke déposé à l'intérieur du réacteur R 203101……..... 55

III.5. Les Produits finis issus du procédé RFCC 56

III.6. Caractéristiques des produits …….. 56

III.7. Trois équilibres à respecter dans le procédé ……... 56

Chapitre IV : Partie calcul

Introduction ……...…… 57

IV.1. Les conditions et la nature principale de la matière première (BRA) du procédé de craquage catalytique RFCC …… 57

IV.2. Catégorie du catalyseur …… 58

IV.2.1. Les propriétés typiques du catalyseur ACHIEVE®-276 et promoteur de combustion CP®5 de FCC de la raffinerie d'Adrar …… 59

IV.2.2. Activité de catalyseur …… 60

IV.3. Technique d'analyse …….. 60

IV.3.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) ……..... 60

IV.3.2. Détermination de la micro activité du catalyseur régénéré de l'unité de craquage catalytique RFCC ……..... 60

IV.4. Les conditions opératoires …… 66

IV.4.1. Température …… 66

IV.4.2. Pression …… 66

IV.4.3. Vitesse spatiale …… 67

IV.5. Rendement de charge résidu et de produits finis de l'unité RFCC d'Adrar …….. 67

IV.6. Influence de propriétés de charge sur les rendements …… 69

IV.7. Qualités des produits finis …….. 70

IV.7.1. Indices de la qualité d'essence normale ……... 70

IV.7.2. Indices de la qualité de diesel …… 70

IV.8. Calcul de réacteur ……... 71

IV.8.1 Volume de la charge …… 71

IV.8.2. Volume du catalyseur dans le réacteur …….. 71

IV.8.3. La masse du catalyseur dans le réacteur …….. 71
IV.8.4. Volume du lit fluidisé …….. 72
IV.8.5. Débit du catalyseur passant à travers le réacteur ……. 72
IV.8.6. Vapeur d'eau pour le stripage …….. 72
IV.8.7. Taux de conversion …….. 73
IV.8.8. Masse du coke non brûlé …… . 73
IV.8.9. Enthalpie de la charge ……. 75
IV.8.10. Enthalpie du catalyseur ……. 75
IV.8.11. Enthalpie de la vapeur d'eau injecté dans la ligne de transfert …….. 75
IV.8.12. Enthalpie de la vapeur d'eau de purge ……... 76
IV.8.13. Enthalpie des gaz …….. 76
IV.8.14. L'enthalpie de (l'essence, diesel, slurry) ……... 77
IV.8.15. L'enthalpie de (la vapeur d'eau, catalyseur, coke) …… 77
IV.8.16. Enthalpie des pertes ……... 77
IV.9.Calcul de la colonne de fractionnement …….. 79
IV.9.1.Nombre de plateaux …….. 79
IV.9.2.Quantité de vapeur d'eau …….. 79
IV.9.3.Température au sommet de la colonne ……. 80
IV.9.3.1.La pression au sommet de la colonne …… 80
IV.9.3.2.La quantité du reflux froid ……. 80
IV.9.3.3.Pression partielle des vapeurs d'essence …… 80
IV.9.4.Température de soutirage du gas-oil léger …… 81
IV.9.4.1.Quantité de reflux du gas-oil léger ……. 81
IV.9.4.2.Pression de soutirage du gas-oil léger …… 81
IV.9.4.3.Pression partielle des vapeurs du gas-oil léger …….. 81
IV.9.5.La température au fond de la colonne …….. 82
IV.9.6.Bilan thermique de la colonne …….. 82
IV.9.6.1.Calcul ΔQ ……... 83
IV.9.7.Dimensionnement de la colonne ……... 83
IV.9.7.1.Le diamètre de la colonne ……...……... 83
IV.9.7.2.Débit des vapeurs au sommet …… 83

IV.9.7.3.Volume des vapeurs au sommet ……. 84
IV.9.7.4.La masse volumique des vapeurs à T = 90 °C ……...…… 85
IV.9.7.5.La masse volumique du liquide à T=90 °C …… 85
IV.9.7.6.La vitesse maximale des vapeurs ……...… 85
IV.9.8.La section de la colonne ……... 86
IV.9.9.La hauteur de la colonne …….. 86
Conclusion générale 88
Références bibliographiques
Annexe
Résumé

Introduction générale

Après l'Independence en 1962, l'Algérie a suivi une stratégie pétrolière basée sur la production des dérivés essentiels du pétrole selon l'évolution économique.

Le pétrole est considéré comme le premier source d'énergie dans le monde, il est constitué d'un mélange complexe de très nombreux composés, hydrocarbures pour la plupart.

L'obtention des produits pétroliers répondant à des spécifications données nécessite une séparation préalable en différentes fractions ou coupes, lesquelles doivent être purifiées où subir des transformations, notamment en vue de besoins pétrochimiques ultérieurs.

Ainsi le raffinage du pértrole est une industrie lourde destinée à transformer le pértorle brut en produits énergétiques, tels que carburants et combustiles, et en produits non énergétiques, tels que matières premières pétrochimiques, lubrifiants, paraffines et bitumes.

L'industrie du raffinage utilise différentes téchniques et procédés afin d'obtenir le maximum de produits à forte valorisation. Parmi ceux-ci, on distingue les grandes familles suivantes :

- Le premier comprend les techniques de séparation, tels que l'extraction, l'absorption, l'adsorption, et la distillation fractionné qui représentant la base fondamentale de raffinage.
- Le deuxième regroupe les techniques de la conversion par transformation moléculaire, qui sous l'effet conjugué de la chaleur, la pression et un catalyseur (dans le cas d'une réaction du craquage catalytique encore appelé FCC « fluid catalytic cracking » celle qui fait l'objet de notre étude).
- Le troisième groupe comprend les techniques des épurations et des finitions.

A l'heure actuelle, le craquage catalytique est le procédé de raffinage le plus important et le plus employé au sein d'une raffinerie moderne qui a pour but de convertir les coupes lourdes a longue chaines d'hydrocarbonés en coupes légères.

L'unité de craquage catalytique à lit fluidisé RFCC été introduite en Algérie dans le cadre de la construction de la raffinerie d'Adrar en 2006 (la seule unité au niveau national et la deuxième au niveau continentale).

L'unité de RFCC renferme plusieurs sections, dans ce travail, nous étudierons les principes de fonctionnement des deux (2) sections principales : section réaction / régénération et section de fractionnement.

Notre travail est subdivisé en deux parties essentielles, la première partie divisée en trois chapitres présente une étude bibliographique, le premier chapitre donne une présentation de la structure d'accueil, la raffinerie d'Adrar, le deuxième chapitre porte sur des généralités sur le craquage, le troisième chapitre présente une description détaillée du craquage catalytique à lit fluidisé (CCF).

La deuxième partie est totalement expérimentale, réalisée à l'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar, porte la détermination de la nature et les propriétés de charge utilisé, les caractérisations et l'analyse du catalyseur utilisé dans l'unité RFCC, les paramètres du CCF et leur rendement et enfin les bilans de matières et thermiques des deux sections principales.

Enfin, nous terminons ce modeste travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I :
Description de la raffinerie d’ADRAR

I.1 Introduction

SONATRACH est une société fondée en 1963 qui ouvre principalement dans l'exploration, le produit, le transport, le traitement et la commercialisation des produits pétroliers liquides et gazeux.

Elle est la première entreprise du continent africain. Elle est classée la 12ème parmi les compagnies pétrolières mondiales. Sa production globale (tous produits confondus) est d'environ 160 millions de TEP (Tonnes Equivalent Pétrole) en 2015.

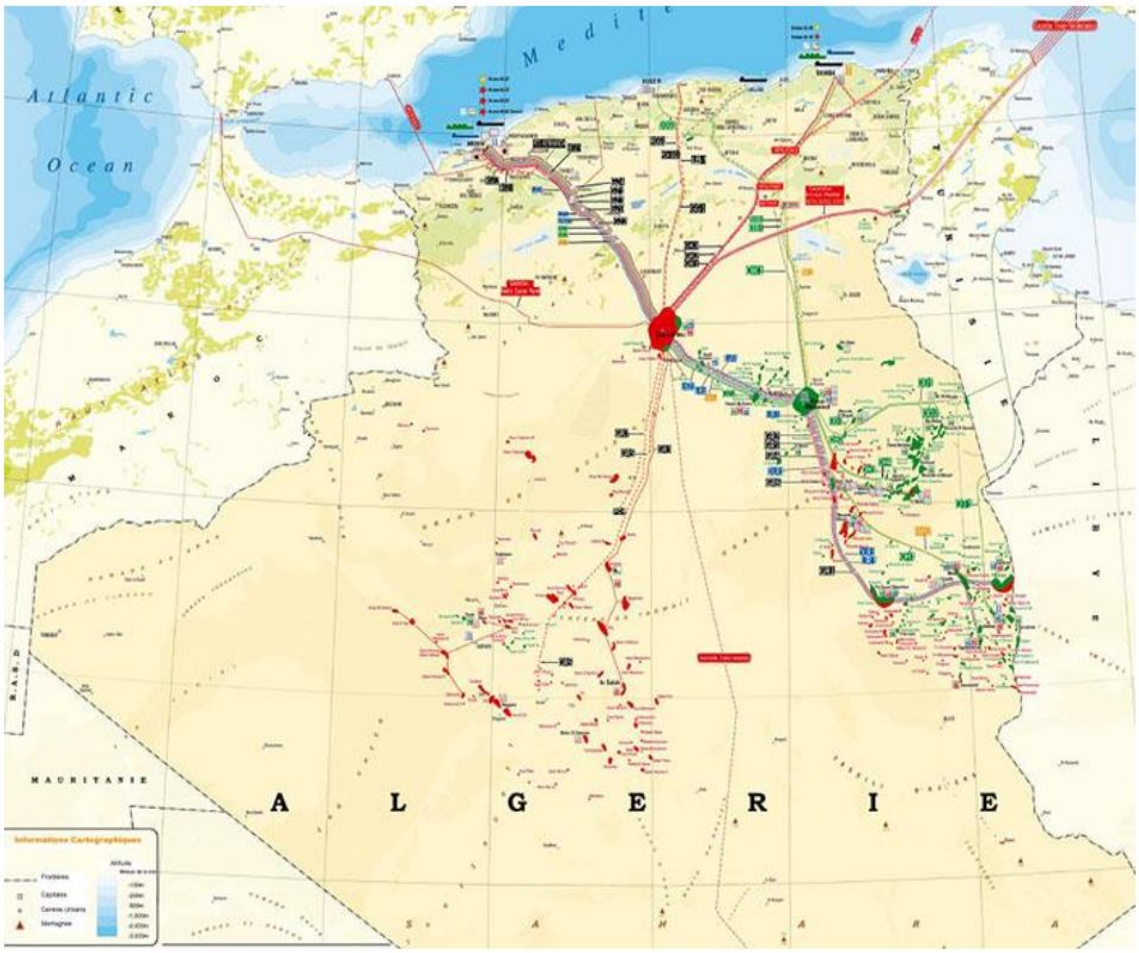


Figure I.1. Carte géographique SONATRACH en Algérie.

I.2. Situation Géographique de la Raffinerie d'Adrar

SORALCHIN raffinerie est construite dans la zone industrielle d'Adrar. Le site de la raffinerie est sur la partie orientale de la ville appelée Sbaa au nord d'Adrar.

Le site de la raffinerie est d'environ 1400 km d'Alger, à environ 44 km de la ville Adrar, et à environ 2 kilomètres de la ville de Sbaa.

La raffinerie occupe une superficie totale de 75 hectares et elle est constituée principalement de :

- Trois unités de productions (distillation atmosphérique, reformage catalytique et craquage Catalytique).
- Une unité de séparation des GPL.
- Une salle de contrôle principale.
- Des bacs de stockage de produit pétroliers.
- Des Unités des utilités avec ses auxiliaires.
- Des bâtiments (technique et laboratoire, administratif, un atelier de maintenance, Station de brigade anti-incendie…).

L'alimentation en pétrole brut se fait à partir des gisements du bassin de Touat à travers une pipe de 08 pouces.

La raffinerie est principalement alimentée en gaz par les différentes unités de production (autonome), plus un appoint du gaz naturel à partir de la station de SONATRACH de Sbaa par une pipe de 04 pouces .

I.3. Capacité de la production annuelle

La capacité annuelle de traitement de la raffinerie de Sbaa est de 600 000 Tonnes environ de pétrole brut pendant une période de 330 jours en continu (par jour de vingt-quatre (24) heures).

Le brut aspiré à partir des bacs de stockage, l'usine le transforme en produits sous diverses formes et qualité comme il est mentionné dans le tableau si-dissous :

Tableau I.1. Capacité de production annuelle de la raffinerie d'Adrar.

Produits	Quantités (Tonnes / An)
propane	20500
butane	32500
essence super	10000
essence normale	208300
kérosène	30000
gaz oil	238400
fuel oil	13000

I.4. Charge et produits

I.4.1. Charge (pétrole brut)

Le Pétrole brut est stocké dans trois bacs à toit flottant, chacun a une capacité nominale de 6000 m³ correspondant à une autonomie d'exploitation de sept jours environ, Ces bacs sont équipés de toutes les accessoires et systèmes de régulation, de commande et de sécurité.

La capacité nominale de traitement est de douze mille cinq cent (12 500) barils/ jour de pétrole brut provenant des gisements situés dans la cuvette de **Sbaa**, **Hassi Ilatou**, **Dechiera**, **Otra**.

I.4.2.Produits finis

➢ **Essence :**

Les essences sont stockées dans six 06 bacs de stockage d'une capacité de 3000 m³, L'essence 96 « super » provenant de l'unité reforming catalytique est stocké dans deux bacs d'une capacité de 500 m³ chacun, et l'essence 89 « normal » provient de l'unité RFCC et stocké dans quatre bacs d'une capacité de 3000 m³ chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

➢ **Gasoil :**

Le gasoil est stocké dans quatre bacs de stockage à toit fixe d'une capacité unitaire de 4000 m³ chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

➢ **Kérosène JET A :**

Le JET A1 est stocké dans quatre bacs de stockage à toit fixe d'une capacité unitaire de 500 m³ chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

➢ **Propane :**

Le propane est stocké dans deux sphères de stockage de capacité unitaire de 1000 m³ chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

➢ **Butane :**

Le butane est stocké dans trois sphères de stockage de capacité unitaire 1000 m³ chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

➢ **Le fuel oïl :**

Le fuel oil issu de la RFCC est stocké dans bacs de stockage d'une capacité de 300 m³ (destiné pour l'alimentation des chaudières).

I.4.3. Produits intermédiaires

➢ **BRA (Résidu fond de colonne Topping):**

Le BRA issue de l'unité de distillation CDU et qui sert comme une charge pour l'unité RFCC est stockée dans trois bacs de stockage à toit fixe d'une capacité unitaire de 3000 m³ chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

➢ **Naphta :**

Le naphta est stocké dans quatre bacs à toit fixe d'une capacité de 1000 m³ chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

I.5. Unités de Production

La raffinerie renferme trois unités de production :

I.5.1. Unité de traitement Topping CDU (U201)

L'unité principale de distillation atmosphérique (U201) est constituée des sections suivantes :

- Section de distillation atmosphérique.
- Section de stabilisation de naphta.
- Section de séparation des GPL et séchage de butane.
- Section de purification/traitement du kérosène pour la production du Jet A1.

I.5.1.1. Section de distillation atmosphérique

Cette unité est conçue pour traiter 600 000 tonnes de brut par an (sa capacité limite est de 700 000 tonnes/an tandis que sa capacité minimale est de 420 000 tonnes/an).

Principales spécifications du brut traité :

- ✓ Densité = 0.834 g/l
- ✓ Teneur en NaCl : 8 mg/l
- ✓ Teneur en soufre : 0.14%
- ✓ Acidité : 0.04 mg KOH/g.

Au vu de ces spécifications, le brut traité est classé comme étant un brut aromatique à faible teneur en soufre.

Le procédé est principalement composé d'un circuit de préfractionnement, d'une colonne atmosphérique, conçue pour séparer le pétrole en naphta, kérosène, gasoil léger/lourd et BRA.

Chaque produits est acheminés vers un endroit spécifique :

- Naphta léger : vers la section de stabilisation de naphta.
- Naphta lourd : vers le stockage.
- Kérosène : vers l'unité de traitement et de purification du kérosène.
- Gasoil léger et lourd : vers le parc de stockage.
- BRA : vers le parc de stockage et l'unité de RFCC.

I.5.1.2. Unité gaz plant (Fractionnel section)

- ➢ **Dépropaniseur (C-201 202):**

En plus des L.P.G de l'unité distillation atmosphérique, les L.P.G des unités reforming catalytique et craquage catalytique sont recueillis dans le ballon accumulateur D-201 202.

La charge du dépropaniseur est aspirée par la P-201 202 / 1.2 et refoulée à travers l'échangeur E-201 206 (échange thermique avec le gasoil 2ème soutirage).

L'alimentation de la colonne se fait au niveau du 27ème plateau à une température de 70.6°C. Les vapeurs de tête sont refroidies par le condenseur E-201 207 et recueillies dans le ballon de reflux D-201 203.

La phase liquide du ballon D-201 203 est aspirée par la P-201 203 / 1.2, une partie est refoulée vers la tête de la colonne comme reflux, l'autre partie sert de charge d'alimentation du déethaniseur.

La pression et la température de tête sont respectivement : 1.58 MPa et 43.2 ºC.

Le rebouillage du fond de la colonne se fait avec de la vapeur à 1.0 MPa et 250 °C au niveau du E- 201 208, la température du fond est de 97.7 ºC.

Le fond du dépropaniseur constitue par la coupe du butane, alimentera le dépentaniseur et servira de charge pour cette colonne.

- **Déethaniseur (C-201 203) :**

La charge du déethaniseur est constituée de la phase liquide du ballon de reflux du dépropaniseur.

L'alimentation de la colonne se fait par la P-201 205/1.2 au niveau du 19ème plateau à une température de 40 ºC.

Les vapeurs de tête constituées essentiellement d'éthane sont refroidies par le condenseur E-201 110, le mélange biphasique est recueilli dans le ballon de reflux D-201 204.

Le dégazage des incondensables se fait vers le réseau fuel gaz, la phase liquide est refoulée par la P-201 205/1.2 vers la tête du déethaniseur comme reflux. Les pressions et températures de tête sont respectivement : 2.73 MPa et 49.1 °C.

Le rebouillage du fond de la colonne se fait au niveau de E- 201 211 par une eau chaude (T=115ºC, P=0.35 MPa) venant de l'unité de craquage catalytique. La température du fond est estimée à 69 °C.

Refroidissement du fond :

Le fond de la colonne constitue de propane commercial sera refroidi à travers le condenseur E201 112 (T de sortie : 40 ºC) et sera expédié vers les sphères pour stockage.

- **Dépentaniseur (C-201 204) :**

La charge de cette colonne est constituée du fond du dépropaniseur, l'alimentation se fait au niveau du 19ème plateau à une température de 44.1 °C.

Lors de la séparation à l'intérieur de la colonne, les vapeurs de tête sont refroidies dans le condenseur E-201 213, les produits (liquide + gaz) sont accumulés dans le ballon de reflux D-201 205.

Les gaz incondensables sont évacués vers le réseau fuel gaz, la phase liquide aspirée par la P-201 206／1.2 est constituée de butane commercial dont une partie est refoulée vers la tête de la colonne comme reflux.

Les pressions et températures de tête sont respectivement de : 0.37 MPa et 41.6 ºC.

Le rebouillage du fond est réalisé au niveau de E-201 114 par de la vapeur, la température dans cette zone de la colonne est de : 83.3 °C.

Refroidissement du fond de la colonne :

Le fond aspiré par la pompe P-201 207/1.2 est refroidi dans le condenseur E-201 115 et expédie vers le stockage comme : naphta léger (light naphta) qui sera un des constituants de la charge de l'unité reforming.

I.5.2. Unité reforming catalytique CRU (U202)

L'unité reforming catalytique est conçue pour traiter la charge naphta produite par l'unité distillation atmosphérique. Les produits de l'unité sont essentiellement :

- Du carburant sans plomb à haut indice d'octane: NO=96 dénommé couramment essence super sans plomb.
- Des L.P.G
- Du naphta léger (light naphta).
- Naphta raffine (refined oil) : fond de C-202 202 (fond colonne d'évaporation).
- Des gaz incondensables (combustible pour fours de l'unité) et de l'hydrogène (pour réactions du process).

I.5.3. Unité de craquage catalytique fluidifié RFCC (U203)

L'unité craquage catalytique est la 3éme unité de production de la raffinerie et la 1ère unité dans son genre en Algérie.

Elle traite le résidu atmosphérique, sa capacité est de 300 000 tonnes par an, ses produits sont :

- Une essence normale d'indice d'octane compris entre 89 et 90.
- Un gasoil appelé couramment LCO caractérisé par son faible indice de cétane.
- Une coupe lourde plus dense que le gasoil et appelée couramment HCO.
- Le slurry qui est le résidu lourd des produits de craquage catalytique utilisé comme fioul.
- Les G.P.L et les gaz incondensables.

L'unité de RFCC renferme plusieurs sections dont deux sections principales :

- Section réaction-régénération.
- Section de fractionnement (colonne de fractionnement).

I.6. Les utilités

Ces installations fournissent les utilités nécessaires au fonctionnement des unités de la raffinerie.

I.6.1. Unité de traitement des eaux

La Raffinerie possède trois forages identiques situés au Nord-est à 1 km de distance, pour leur alimentation en énergie électrique, les trois forages ont un transformateur (6.3KV /0.4KV/250KVA) pour chacun, la puissance d'un forage est de 57 KW, avec un débit de 150 m^3/h, le transport est assuré par de pipe-line de 12 pouces connecté en parallèle, pour le stockage il y a deux bacs T-40401/1 et 2 de réseau incendie (2×3000 m^3, H= 14.77 m), et un bac T-40401/3 d'une capacité de 2000 m^3, H=12.3 m.

Réseau eau incendie :

Les réseaux eau-incendie est équipé par deux électropompes (6.3KV/250KW /-160L/S10bars) et une motopompe diesel identique, deux suppresseurs assurent une sou-pression du réseau en permanences.

Réseau eau potable :

Les deux pompes P40 402 1et 2 alimentent la station d'adoucissement d'eau potable qui se trouve à la base vie (après adoucissement l'eau est distribuée avec un débit de 2.5 m^3/h sous une pression de 2.5-03bars .

I.6.2. Unité de production de vapeur

Pour la production de la vapeur la raffinerie de Sbaa est dotés de trois chaudières de 35T/h /35bars/440 °C chacune, et un générateur de vapeur 20-26T/h 35bars/440 °C au niveau de l'unité RFCC.

En marche normale, deux de ces trois chaudières doivent être en service et la troisième en attente (elle peut être utilisée en démarrage pour des besoins de vapeur).

Cette vapeur dite vapeur moyenne pression (35 bars/440 °C) est produite par les chaudières et le générateur de vapeur de l'unité RFCC est utilisé pour :

- Alimentation des trois turbogénérateurs.
- Alimentation des deux turbo ventilateurs de l'unité RFCC.
- Alimentation de désurchauffeur de chaudière (afin de diminue la température et la pression de vapeur).

Un autre réseau s'appelle réseau de vapeur basse pression (10bars /260°C), c'est le produit de soutirage des deux turbo ventilateurs plus le désurchauffeur, il est utilisé pour :

1. Compresseur gaz RFCC
2. Unité de distillation atmosphérique.
3. Unité de reforming.
4. Unité RFCC.
5. Bacs de stockage des produits pétroliers.
6. Les eaux usées.
7. La centrale base de vie.
8. Base de vie.

L'exploitation des chaudières est assurée par un système de contrôle automatique DCS de ABB.

I.6.3. Unité de production d'énergie électrique

La consommation totale en énergie électrique de la raffinerie selon le design est de 6900 KW, pour cela ; Trois turbogénérateurs d'une puissance de 6000 KW/6.3KV pour chacun sont installés, deux en service l'autre en stand-by.

Deux générateurs turbo diesel d'une capacité de 1100 KW chacun utilisés comme source de secours en cas d'interruption accidentel d'énergie électrique.

Une ligne de SONELGAZ d'une puissance de 16 MVA / 31KV/ 6.3KV. En marche normale ; deux générateurs en service alimentent la sous-station principale de distribution d'énergie électrique et l'autre en stand-by.

La station principale de distribution d'énergie électrique (6.3 KV) alimente 12 sous-stations électriques 6.3 KV/0.4 KV et 5 départ 6.3 KV vers des moteur MT' Sous station 6.3 KV/0.4 KV :

- S.S Transformation sécurité 1x 1250 KVA.
- S.S Transformateur1 de la centrale 1000 KVA.
- S.S Transformateur2 de la centrale 1000 KVA.
- S.S pompier (bacs de stockage) 2 X 630 KVA
- S.S Reforming 2 x 800 KVA.
- S.S GTS 2 X 1250 KVA.
- S.S RFCC 2 X 800 KVA
- S.S Circulation d'eau de refroidissement 2 x 630 KVA.
- S.S eaux usées 2 x 500 KVA.
- S.S Maintenance 1 x 800 KVA.
- S.S Base de vie 1 x 1600 KVA.
- S.S Forages 3 x 250 KVA.

Départ vers moteur moyenne tension :

- Compresseur d'air 3 x 560 KW.
- Compresseur pre-hydrogene 2 x 355 KW.
- Compresseur circulation d'hydrogène 2 x 200 KW.
- Pompe anti-incendie 2 x 250 KW.
- Pompe de circulation 3x160 KW + 2 x 50 KW.

I.6.4. Unité de production d'air comprimé

La production de l'air service et de l'air instrument est assuré par trois compresseurs d'air identique deux (02) en service et un (01) en stand-by.

L'air instrument est séché à travers une batterie de deux sécheurs, un sécheur en service et l'autre en stand-by.

Le ballon de stockage d'air instrument assure une autonomie de fonctionnement de la raffinerie de 30 Minutes, en cas d'arrêt d'urgence.

Air non purifie (service) :

Les caractéristiques de l'air service sont les suivantes :

- Pression : 8.8 bars.
- Température : ambiante.

Air purifié (instrument) :

Les caractéristiques de l'air instrument sont les suivantes :

- Pression : 8 bars ;
- Température : ambiante.
- Point de rosée : - 20 °C (à la pression de réseau).
- Autres : Absence d'huile et poussières .

I.6.5. Unité d'exploitation des eaux de refroidissement et eaux usées

Réseau eau de refroidissement :

Un appoint en eau de traitement des eaux (osmose inverse) vers les bassins et deux tours d'aéroréfrigérant, ces deux tours, un pour le central ; avec un débit de 4000 m^3/h et une pression et température de sortie de 03 bars ; 32 °C et 02 bars ; 42 °C en retour, la deuxième pour les unités combinées avec un débit de 3000 m3/h et une pression et température de sortie de 4.5 bars-32 °C et 2.5 bars-42 °C en retour.

Le traitement des eaux de refroidissement se base sur le maintien de son PH dans les limites de 8.5 et 9.5 par l'acide chlorhydrique, et l'élimination des algues par le chlore et d'autres biocides.

Eaux usées :

La capacité de traitement des eaux usées est de 100 m/h avec deux systèmes en service :

- Eau usée à haute concentration.
- Eaux usées à faible concentration.

L'eau usée à haute concentration est le produit des eaux contaminées avec du l'acide chlorhydrique due à la régénération des adoucisseurs de traitement des eaux et aussi au rejet concentré de l'osmose inverse environ 20 m/h .

I.7. Le stockage des produits

- Trois bacs (toit flottante) de stockage du brut la capacité de chacun est de 6000 m^3.
- Un bac pour le stockage de naphta (charge de démarrage) 1000 m^3.
- Trois bacs pour le naphta (charge de reforming) 1000 m^3.
- Six bacs pour l'essence normale 90 avec une capacité de 3000 m^3 pour chacun.
- Un bac d'essence super 96 de 500 m^3.
- Deux bacs de 500 m^3 d'essence non conforme.
- Quatre bacs de gasoil 4000 m^3 capacité de chacun.
- Quatre bacs pour le kérosène de 500 m^3.
- Deux bacs de diesel non conforme de 500 m^3.
- Trois bacs de 3000 m^3 pour le fuel (charge de RFCC).
- Quatre bacs de 300 m^3 pour le fuel (alimentation de chaudière).
- Deux sphères de capacité de 1000 m^3 de propane.
- Trois sphères de 1000 m^3 pour butane.
- Deux sphères de 400 m^3 pour LPG (charge).
- Une sphère de 400 m^3 pour LPG non conforme .

CHAPITRE II : Généralités sur le craquage

Introduction

Le craquage des hydrocarbures est un procédé de conversion par lequel, Sous l'influence de la chaleur, associée ou non à des catalyseurs, on transforme un mélange d'hydrocarbures en un mélange de plus faible masse moléculaire, cette définition n'est que partiellement valable.

En effet, si globalement il est possible par craquage de transformer une fraction lourde en fraction plus légère, il faut dès maintenant signaler que les réactions de scissions moléculaires s'accompagnent le plus souvent de réactions de condensation qui conduisent à des produits plus lourds que la charge [1].

II.1. Principe de craquage

Le craquage, est une opération fragmente (ou coupe) les fractions d'hydrocarbures à longue chaine, à point d'ébullition plus élevé, pour donner des molécules plus courtes plus utiles tels que des hydrocarbures gazeux, des essences de base, du gazole et du fioul.

Durant le craquage, certaines molécules se combinent (se polymérisent) pours en former de plus grosses.

Bilan du craquage:

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_pH_{2p+2} + C_{n-p}H_{2(n-p)}$$

Alcane lourd Alcane léger Alcène

II.2. Les différents types de craquage

Les proportions des produits obtenus par séparation à partir des pétroles bruts ne coïncident avec le profil des besoins du marché ni en quantité ni en qualité.

Les procédés de transformation ce sont les procédés majeurs du raffinage et de la pétrochimie [2], parmi ces grandes familles les procédés de conversion effectuent des transformations moléculaires qui accomplissent cette adéquation.

Elles se classent donc en fonction des schémas réactionnels et des conditions opératoires, On distingue:

II.2.1.Craquage par voie thermique

Le craquage thermique est la pyrolyse de fractions pétrolière sous l'influence de la chaleur.

Il s'agit d'une réaction endothermique conduisant à une forte augmentation du nombre des molécules qui sera donc favorisée par une augmentation de la température et une diminution de la pression.

Cette opération peut être pratiquée sur une grande variété de chaleur allant du méthane à des résidus lourds, elle met en jeu un mécanisme par radicaux libres ou interviennent des réactions successives (réactions primaires et réactions secondaires) [3].

II.2.2.Craquage par voie catalytique

Le craquage par voie catalytique permet d'obtenir des molécules plus simples par fragmentation d'hydrocarbures complexes, d'améliorer ainsi la qualité et d'augmenter la quantité de produits légers plus intéressants et de diminuer la quantité de résidus. Des hydrocarbures lourds sont exposés, dans des conditions de température élevée et de basse pression, à des catalyseurs qui initient les réactions chimiques.

Au cours de ce processus, il y a réarrangement de la structure moléculaire, ce qui transforme les charges d'hydrocarbures lourds en fractions plus légères, par exemple kérosène, essence, gaz de pétrole liquéfiés, fioul domestique et charges pétrochimiques. On choisit le catalyseur de façon à obtenir à la fois la réactivité la plus élevée possible et la meilleure résistance à l'attrition.

Les catalyseurs utilisés dans les unités de craquage des raffineries sont normalement des matières solides poreuses (zéolite, hydrosilicate d'aluminium, argile de bentonite traitée, terre à foulon, bauxite et Silico-aluminates) se présentant sous forme de poudres, de billes, de pastilles ou de granules façonnés appelés extrudites[4].

II.3.Craquage catalytique

II.3.1.Définition

Le craquage catalytique est une opération de craquage au cours de laquelle les grosses molécules d'alcane se brisent. L'opération s'effectue vers 500°C à une pression voisine de la pression atmosphérique, il est donc moins couteux et à l'aide d'un catalyseur à base de silicate d'aluminium. Les réactions donnent principalement naissance à des alcanes plus légers, linéaire, ramifies ainsi qu'à des alcènes. Le propane et le butane sont séparés des mélanges, de même que les alcènes : éthylènes, propènes, butènes.

Ces produits sont utilisés comme produits de base de la pétrochimie .Ces produits donnent des gaz, de l'essence et du gazole .Grace à ce craquage, on améliore la qualité de l'essence, on obtient des caractéristiques supérieures (carburant pour moteur et produits chimiques particuliers) [5].

II.3.2.Historique

Les premiers essais de réduction de la masse moléculaire de coupes pétrolières lourdes remontent à 1912, ils sont suivis vers 1920 de la mise au point du procédé **McAfee** de craquage en batch en présence d'AlCl3 comme catalyseur, ce procédé sera utilisé pendant 14 ans à la raffinerie Gulf de Port Arthur. En 1923, l'ingénieur français **Eugène Houdry** entreprend des études qui aboutissent au procédé de craquage catalytique en lit fixe dont la première unité démarre en 1936 avec un catalyseur à base d'argile naturelle (montmorillonite). En 1940, le catalyseur naturel est remplacé par un catalyseur synthétique à base de silice-alumine plus actif et sélectif. Le craquage catalytique est beaucoup plus rapide et sélectif que le craquage thermique [6].

La désactivation rapide de ces catalyseurs nécessite des unités de régénération en alternance avec les réacteurs. Plusieurs modèles technologiques sont proposés par les industriels pour faciliter le déroulement du cycle réaction-régénération tels que le lit fixe, lit mobile et le lit fluide. Plusieurs recherches ont été réalisées dans le perfectionnement des catalyseurs du point de vue structure, texture et composition afin d'améliorer les qualités et les rendements en essences produites [7].

II.3.3.Craquage des principales familles d'hydrocarbures

Les principales familles d'hydrocarbures sont: les paraffines, oléfines, aromatiques et les naphtènes.

II.3.3.1. Craquage des paraffines

Les molécules à masse moléculaire élevée craquent plus facilement que les molécules à masse moléculaire basse, à 500 °C sur un catalyseur Silice- Alumine – Zircone, le pourcentage de la conversion est [8]:

n C_5H_{12}< 1 % ; n C_7H_{16}: 3% ; n $C_{12}H_{26}$:18 % ; n $C_{16}H_{34}$: 42%

Les isoparaffines se craquent plus vite que les normales paraffines à 550 °C et sur un catalyseur Silice - Alumine - Zircone, le pourcentage de conversion est [9] :

C -C - C - C - C- C	14 %
C - C - C - C-C | C	25 %
C - C - C - C-C | C	25 %
C - C - C - C | | C C	32 %
C | C - C - C -C | C	10 %

II.3.3.2. Craquage des naphtène

Ils sont craqués plus facilement que les normales paraffines, la déshydrogénation des naphtènes en aromatiques n'intervient que très peu, les naphtènes sont craqués en paraffines et en oléfines [10].

II.4.3.3. Craquage des oléfines

Elles ont des vitesses de craquage très importantes que celles des paraffines. Elles sont susceptibles d'être isoméries [10].

L'addition d'un proton à une molécule d'oléfine fournit le même ion que celui résultant d'un détachement d'un ion hydrure d'une molécule de paraffine ayant le même nombre de carbone.

Le craquage catalytique des oléfines engendre parfois les naphtènes et les aromatiques. [11]

$$C_xH_{2x} \longrightarrow C_yH_{2y} + C_zH_{2z} \qquad x = y + z$$

Oléfine Oléfine Oléfine

$$C_xH_{2x} \longrightarrow C_xH_{2x-2} + H_2$$

Oléfine Dioléfine Hydrogène

La transformation des oléfines à des paraffines et des dioléfines ou des aromatiques, cette réaction de transfert d'hydrogène jeu un rôle considérable dans le craquage catalytique

Oléfine 1 + oléfine 2 ⟶ paraffines + dioléfine

Oléfines ⟶ paraffines + aromatique

Leur mécanisme est en général facilement explicable par les propriétés de l'ion carbonique. L'explication est cependant plus délicate pour l'aromatisation des naphtènes et la condensation des aromatiques [12].

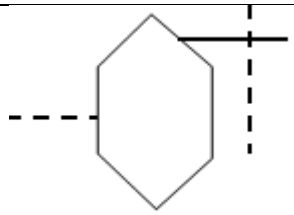
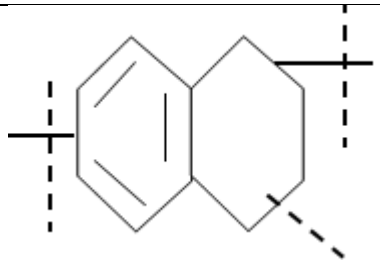
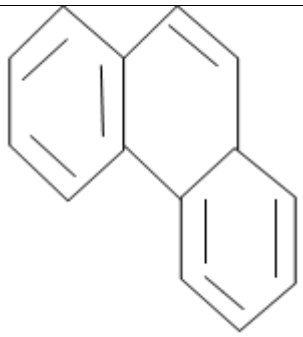
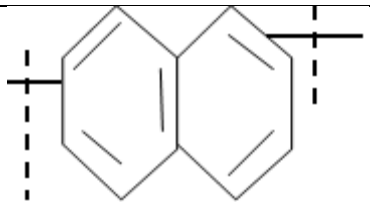
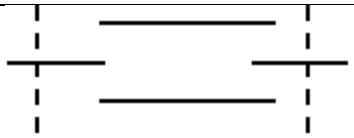
II.3.3.4. Craquage des aromatiques

Les noyaux aromatiques sont très stables. Les chaînes latérales se coupent au niveau des noyaux. Les aromatiques lourdes se condensent et conduisent au coke [8].

La qualité de la charge influe considérablement sur la sélectivité du craquage catalytique.

Ainsi la présence des hétéroatomes dans la charge catalytique tels que le soufre, l'azote et les organométalliques donnent naissance à des réactions secondaires parasitaires. Les molécules soufrées et azotées sont partiellement transformées en H_2S et NH_3 que l'on retrouve dans les gaz légers [13].

Tableau II.1. Principales réactions des différentes familles d'hydrocarbures en craquage catalytique.

Hydrocarbures	Structure chimique schématique	Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus
Paraffines (Normale et iso)		**Rupture de la chaîne HC en divers points, les ruptures en bout de chaîne sont favorisées**	**Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de Carbone, peu de Méthane**
Naphtènes		**Rupture des cycles et des chaînes latérales**	**Paraffines et oléfines un peu d'aromatiques**
Naphtènes aromatiques		**Ouverture du cycle naphténique, rupture des chaînes latérales au niveau des cycles aromatiques**	**Paraffines, oléfines et aromatiques**
Aromatiques sans Chaîne latérale		**Craquage négligeable**	**Coke**
Aromatiques avec Chaîne latérale		**Rupture des chaînes latérales au niveau des cycles aromatiques**	**Oléfines et aromatiques**
Oléfines		**Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points**	**Oléfines ramifiées, un peu de paraffines**

II.4. Technique de craquage catalytique

Le craquage catalytique est le procédé le plus employé dans l'industrie du raffinage de pétrole pour convertir les fractions pétrolières à haut point ébullition en produits de base points d'ébullition appropriés pour l'usage comme essence et gasoil. [14]

II.4.1. Principes directeurs

Un catalyseur solide a pour but d'accélérer une réaction chimique déterminée et de ce fait, lors de la mise en œuvre, on doit considérer l'ensemble (catalyseur, réaction chimique et conditions opératoires appropriées). Par ailleurs, lors de l'application industrielle, on veillera à préserver, dans toute la mesure du possible, les caractéristiques essentielles du catalyseur, à savoir :

- Son activité.
- Sa sélectivité.
- Sa stabilité.

Des considérations d'ordre fondamental permettent de définir les impératives d'une mise en œuvre idéale. Il faut, avant tout, éviter que des phénomènes diffusionnels ne viennent altérer les qualités intrinsèques de la surface catalytique ; ces phénomènes diffusionnels peuvent intervenir à l'intérieur ou à l'extérieur du grain de catalyseur. [15]

Le craquage catalytique moderne opère en phase gazeuse et basse pression (2-3 bar), il utilise le catalyseur comme solide caloporteur. La température de réaction varie entre 500 et 540 °C et le temps de séjour est de l'ordre de la seconde. Les catalyseurs utilises actuellement sont constitués d'un mélange acide de silice alumine amorphe et de zéolite (10 à 40 %). De manière générale, les zéolites sont des aluminosilicates cristallins. De structure tridimensionnelle, comprenant des pores interconnectes de façon régulière. Dans le cas du craquage catalytique. C'est une zéolite à large pores (diamètre : 100 nm) qui est utilisez les molécules les plus volumineuses peuvent ainsi accéder aux sites actifs.

Son activité craquante découle de son caractère acide ; elle est parfois améliorée par la présence de terres rares (Lanthane. Cérium...).

Les catalyseurs de craquage catalytique ne sont pas empoisonnés par des impuretés comme le soufre et l'azote, mais. En revanche, ils craignent les métaux, même à l'état de traces.

Il est donc nécessaire d'utiliser des charges entièrement démétallisées. [16]

II.4.2. Unité de craquage catalytique

Une unité classique de craquage catalytique comprend deux sections principales :

- Le réacteur (ou riser) dans lequel ont leu les réactions de craquage avec dépôt de coke sur le catalyseur.
- Le régénérateur où une injection d'air permet le brûlage du coke à une température comprise 650 et 720 °C.

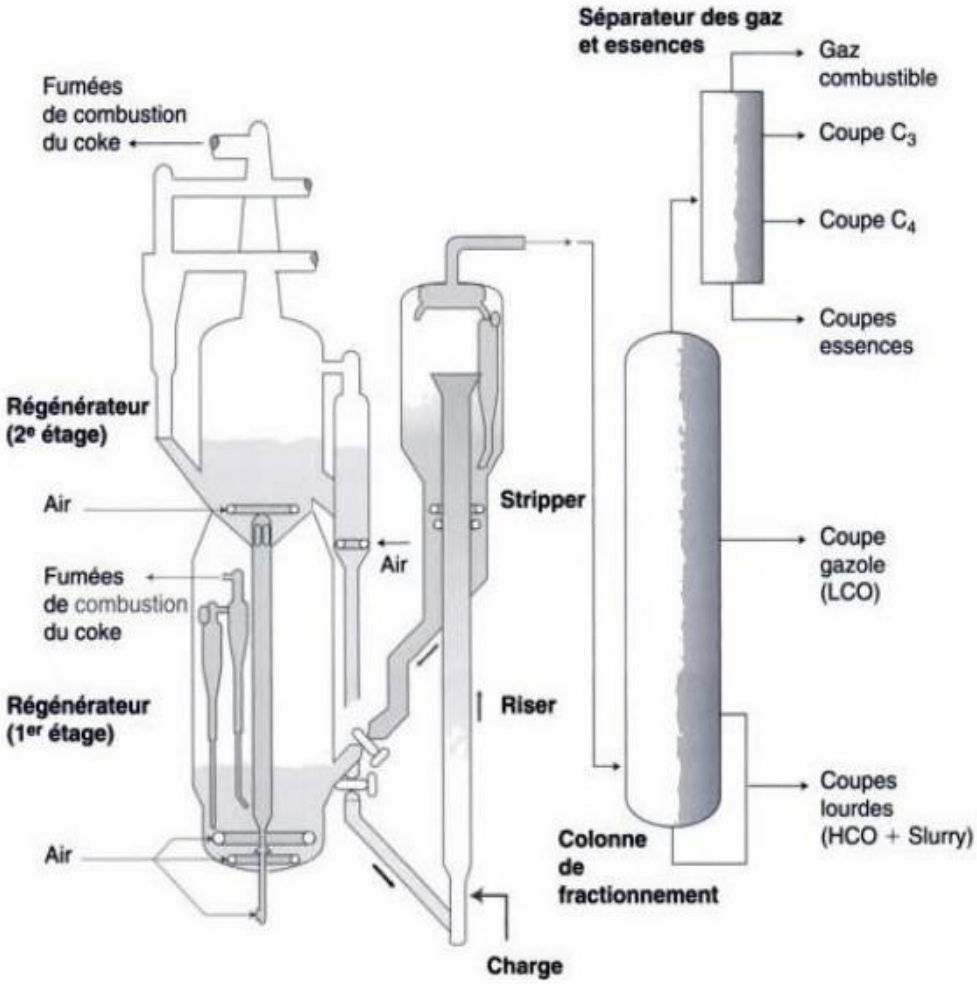


Figure II.1. Schéma générale d'une unité de craquage catalytique**.**

II.4.3. Charges et produits

A. Charges

La charge typique alimentant le FCC est le distillat sous vide du point d'ébullition initial **350-380 °C** et de point final **550-560 °C** environ. Mais très souvent le raffineur y ajoute d'autres charges de poids moléculaires comparables, qu'il cherche à valoriser, provenant de diverses unités de transformation. [17]

Les charges pour ce procédé très flexible sont en général des distillats sous vide, des huiles désasphaltées, des résidus hydrotraités ou non ainsi que les sous-produits d'autres procédés tels que extraits, paraffine, distillats de viscoréduction et cokéfaction, résidu d'hydrocraquage, convertis en mélange avec la charge principale. [18]

B. Produits

Les produits de conversion du craquage catalytique sont largement oléfiniques pour les fractions légères et fortement aromatiques pour les fractions lourdes. [19]

Un éventail très large de produits est obtenu allant des gaz légers (C_4-) aux fractions très lourdes (HCO_2 :350-550 °C, slurry : 550 °C) et même coke. Le produit habituellement le plus recherché est l'essence dont le rendement moyen est de l'ordre de 50 % en poids par rapport à la charge.

II.4.4. Réactions et mécanisme

a. L'ion carbonium

Dans le craquage thermique, le doublet d'électron qui lie les noyaux de deux atomes de carbone se sépare de telle sorte qu'un électron reste sur chaque noyau, il y a ainsi formation de radicaux libres **C : C → Ċ + Ċ…… (1)**

Dans le craquage catalytique, le doublet reste sur le même noyau de l'atome de carbone et l'autre se charge d'électricité positive, il y a ainsi formation d'ion positif dit ion carbonium.

$$\mathbf{C : C \rightarrow C: + C^{+} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)}$$

Ce mode de rupture demande une énergie considérable et il ne peut se produire qu'en présence de donneurs de protons H^+ qui sont les centres actifs du catalyseur. [20]

b. Formation de l'ion carbonium

Formulée pour expliquer l'action catalytique de certains acides dans les réactions d'alkylation et de polymérisation à basse température des oléfines et des isoparaffines, la théorie de l'ion carbonium peut s'appliquer par la rupture des molécules d'hydrocarbures à haute température et en présence d'un catalyseur. L'ion carbonium est un produit intermédiaire fugace résultant de l'addition à une oléfine d'un proton H^+, venant du catalyseur. **H^+ + oléfine → ion carbonium $^+$ .....…… (3)**

Cette addition s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui est plus important pour l'addition sur un carbone tertiaire que secondaire et secondaire que primaire, d'où tendance à l'isomérisation et facilite le craquage des isoparaffines. L'ion carbonium peut à son tour s'ajouter à une oléfine pour donner un ion carbonium plus long

R^+_1 + oléfine → R^+_2 ……. (4)

Cette alkylation ou polymérisation s'accompagne aussi d'un dégagement de chaleur.

Dans le craquage, c'est exactement la réaction inverse qui se produit.[20]

R^+_2 → R^+_1 + oléfine ……. (5)

c. Mécanisme d'action de l'ion carbonium

Soit le craquage d'une oléfine longue en chaîne droite, la double liaison étant en position -1, il y a d'abord formation d'un ion carbonium par la réaction **(3)**. Puis l'ion carbonium alkyle en position normale s'isoméries instantanément pour venir en position secondaire.

C^+ - C-C-C-C-R→ C - C^+-C-C-C- R isomerisation.....(6)

Ensuite, il y a rupture de la chaîne en position bêta avec formation d'un ion carbonium plus court.

C - C^{α}+-C^{β}-C –R → C-C=C + R-C+ …….....(7)

La rupture en position bêta n'autorise pas la formation des oléfines plus courtes que le propylène. Les ions carbonium ainsi formés s'isomérisent instantanément et subissent le craquage à leur tour formant chaque fois du propylène et un ion carbonium plus court.

Le phénomène se poursuit jusqu'à ce que l'ion carbonium ne puisse plus se séparer en deux fragments de chacun au moins trois atomes de carbone. Alors il peut s'alkyler sur une oléfine, en créant une oléfine et un ion carbonium, ou bien sur une paraffine avec formation d'une paraffine et d'un ion carbonium, ou bien il peut perdre un proton et le rendre au catalyseur

dans une réaction inverse de la réaction **(3)**.

$$C^{+}_{n} H_{2n+1} + C_{m} H_{2m} \rightarrow C_{n} H_{2n} + C^{+}_{m} H_{2m+1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

$$C^{+}_{n} H_{2n+1} + C_{m} H_{2m+2} \rightarrow C_{n} H_{2n+2} + C^{+}_{m} H_{2m+1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

Ces dernières réactions sont caractéristiques de ce qu'on appelle le « transfert d'hydrogène ».

Les propriétés principales de l'ion carbonium sont celles qui découlent des réactions ci - dessus, à savoir :

- Formation à partir d'un proton venant du catalyseur
- Isomérisation du carbone primaire sur le carbone secondaire et même tertiaire, si l'activité catalytique est très forte :

$$C\text{-}C^{+}\text{-}C\text{-}C\text{-}R \rightarrow C\text{-}C^{+}(C)\text{-}C\text{-}R \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

- Scission en une oléfine et un ion plus court.
- Alkylation sur une paraffine ou une oléfine.

Le mécanisme suivant lequel intervient l'ion carbonium dans le craquage des aromatiques est encore obscur.

Pour les hydrocarbures saturés, cycliques ou en chaîne ouverte, il semble qu'il y ait d'abord formation d'oléfines par un très léger craquage thermique, puis d'ions carbonium en présence de catalyseur. Une fois formés, ils provoquent les réactions de craquage proprement dites [20].

II.5. Les procédés de craquage catalytique

Les multiples procédés actuellement utilisés dans craquage catalytique différent principalement dans la méthode de manipulation du catalyseur bien qu'il y ait un chevauchement en ce qui concerne le type de catalyseur et la nature des produits. Le catalyseur qu'il soit naturel activé, ou synthétique, est utilisé sous forme de bille, granulé ou microsphère et peut être employé en tant que lit fixe, lit mobile ou fluidisé.

Le procédé de lit fixe est le premier utilisé industriellement comme son nom l'indique le catalyseur est fixé dans le réacteur et on opéré à une alimentation en continue de la charge le procédé de lit mobile utilise une réaction dans laquelle le craquage aura lieu et un four en lequel le catalyseur épuisé est régénéré, le mouvement entre la capacité est fourni par divers moyens. Le procédé de lit fluidisé diffère de celui à lit fixe ou bien à lit mobile par introduction de catalyseur (en poudre) en parallèle avec la charge. [21]

II.5.1. Le craquage catalytique à lit fixe

C'est le premier procédé industriel, réalisé en 1936 par « **HOUDRY** » qui utilisait trois réacteurs travaillant alternativement en réaction puis régénération, chaque opération étant séparée de la suivante par une purge de gaz produit dans l'opération précédente.

Pour un réacteur, le cycle complet durait 30 minutes à raison d'un tiers pour la phase de craquage proprement dite, d'un tiers pour la régénération du catalyseur et d'un tiers pour les purges à la vapeur d'eau intermédiaire destinées à éviter tout contact entre hydrocarbures gazeux et air de combustion. Dans ce procédé, les vapeurs d'hydrocarbures sont portées aux environs de 480° C et traversent ensuite une masse de catalyseur logée dans un réacteur.

Les réactions qui se produisent sont activées mais le chargement du catalyseur d'un dépôt de coke le désactive en quelques minutes. Il faut donc brûler le coke pour le régénérer.

Le réacteur est mis hors service et le coke est brûlé par injection d'air ou de gaz inerte, d'où le débit est réglé pour la vitesse de combustion. Le brûlage est très exothermique et détruira le catalyseur si on ne maintient pas sa température constante par circulation d'un liquide de refroidissement dans un lit du catalyseur. Le premier procédé industriel utilisait un refroidissement par sels fondus (nitrate de sodium et nitrate de potassium) dont la circulation en boucle fermée dans des faisceaux réfrigérants permettait de transférer une partie des calories produites par la combustion du coke à la charge de craquage. Les cycles de régénération étaient à peu près le double du temps de traitement.

La taille des réacteurs était limitée, ce qui limitait la capacité des unités, à moins de multiplier considérablement le nombre des réacteurs. Le procédé avait un coût opératoire élevé, en plus l'alternance rapide en phase dans chaque réacteur est une gêne (30mn par cycle dont 10mn seulement en réaction). Les vannes d'isolement nécessaires aux différents traitements étaient coûteuses, en plus de possibilité de provocation d'une corrosion prohibitive des faisceaux réfrigérants disposés dans les lits catalytiques si la teneur en soufre

des charges traitées dépasse 0,2 %. Ces divers inconvénients devaient à terme provoquer le déclin des unités à lit fixe au profit des techniques plus attrayantes que constituent les procédés à lit mobile et lit fluidisé. [10]

II.5.2. Le craquage catalytique à lit fluidisé FCC

Le procédé FCC est le procédé le plus employé pour valoriser les fractions lourdes [22].

Dans ce procédé le catalyseur utilisé est sous forme de poudre et circule comme un fluide entre le réacteur et le régénérateur. Le catalyseur chaud venant du régénérateur à **590 °C** est mélangé à la charge, ce qui la vaporise ; les vapeurs formées vont entraîner le catalyseur en poudre, tout comme l'air comprimé le fessant dans le procédé **TCC**. Le mélange vapeur d'hydrocarbures plus le catalyseur se comporte comme un fluide alimentant le réacteur ou se fait également la séparation des vapeurs formées et du catalyseur, celui-ci, après stripping par la vapeur s'écoule vers le régénérateur.

A l'entrée de ce dernier une injection d'air de contrôle avec le catalyseur dont la densité est plus faible que dans le réacteur force le mouvement dans le sens 'réacteur vers le régénérateur', et le cycle reprend. Une augmentation de la circulation du catalyseur s'obtient en accroissant le débit d'air de contrôle. Les vapeurs d'hydrocarbures, générées par FCC, entraînent le catalyseur que l'on retient à l'aide du séparateur cyclone. Le brûlage du coke est assuré dans le régénérateur par injection d'air. La présence permanente du catalyseur dans des tubes de transfert fait jointe étanche entre les hydrocarbures et l'air de la régénération. [23].

II.5.3. Le Craquage catalytique à lit mobile T.C.C

Au début de 1941 le TCC ou Thermofor Catalytic Craking, qui est un procédé à lit mobile, vit le jour où la première unité commerciale a été mise en route à la raffinerie de Beaumont (Texas) en Septembre 1943. Pendant la deuxième guerre mondiale, 35 unités furent en service aux USA représentant une capacité totale de 52500 M3/J. [10]

Dans ce type de craquage, la charge d'hydrocarbure préchauffée s'écoule par gravité dans le réacteur. Les vapeurs sont séparées du catalyseur et acheminées vers une colonne de

fractionnement. Le catalyseur usé est régénéré, refroidi et recyclé, et les gaz provenant du régénérateur sont acheminés vers une chaudière alimentée en monoxyde de carbone, de manière à récupérer la chaleur. [24]

II.6. Les catalyseurs industriels

Introduction

Les catalyseurs constituent le Cœur de procédé e raffinage du pétrole et contribuent largement aux solutions répondant aux objectifs du raffinage de la future.

Aujourd'hui, les différent procédés mis en œuvre dans le raffinage du pétrole font intervenir toutes les principales classes de catalyseurs, principalement hétérogénies, qui comprennent les familles des solides acides, métaux, sulfures, solides bifonctionnels, et enfin les oxydes. [25]

Dans le domaine pétrolier ; la première unité catalytique apparait vers 1927 (hydrogénation) puis suivie des procédés de craquage catalytique "Alkylation" ; "Aliphatique" ; "Hydrogénation" et finalement le Reformage Catalytique. La vitesse de certaines réactions chimiques augmente lorsqu'une substance étrangère, non consommée par la réaction, est ajoutée au volume réactif. En 1835, BEZELIUS dénomme ce phénomène « catalyse ». [10]

II .6.1. Définition

C'est une substance, sans figurer dans le produit final et sans subir de modification structurale, modifie la rapidité d'une réaction chimique. Les catalyseurs sont des substances qui par leur seule présence et sans prendre part aux réactions, les accélérant.

En présence d'un catalyseur, la réaction est caractérisée par une augmentation de la vitesse de la transformation des réactifs et la diminution de l'énergie d'activation. [15]

II.6.2. la catalyse

Le terme catalyse a été introduit par Berzelius pour désigner le phénomène par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence en se retrouvant intacte à l'issu de celle-ci. Cette substance est appelée catalyseur est utilisée en très petites quantités par rapport à la quantité des réactifs utilisés.

Il existe deux types de catalyses:

La catalyse homogène, lorsque le catalyseur est en solution et ne forme avec les réactifs qu'une seule phase.

La catalyse hétérogène, lorsque le catalyseur est un solide et forme avec les réactifs fluides deux phases distinctes. [27]

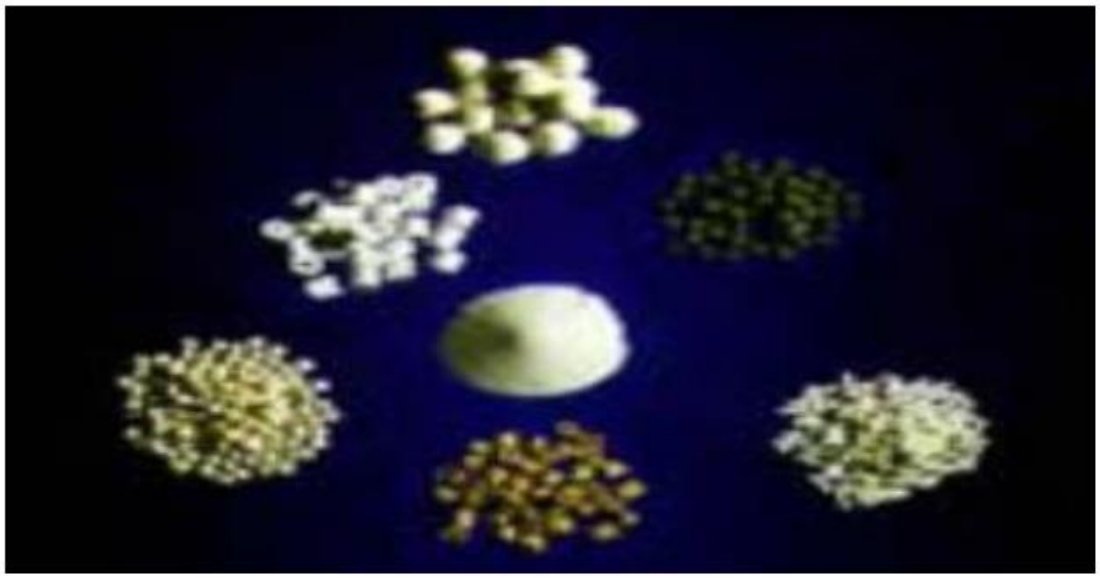


Figure II.2. Quelques types de catalyseur.

II.6.3. Principaux types de catalyseur

Les phases actives des catalyseurs de raffinage sont rarement massiques et, le plus souvent, dispersées sur un support oxyde.

- **Les catalyseurs massiques :**

Ils sont exclusivement constitués de phase active.

C'est le cas des catalyseurs Claus (Al2O3 et/ou oxyde de titane), des catalyseurs d'oligomérisation hétérogène (silice-alumine, zéolithes) et des supports de certains catalyseurs bifonctionnels, véritables Co-catalyseurs.

C'est le cas des alumines **γ** ou **η** chlorées, supports des catalyseurs de reformage ou d'isomérisation des paraffines légères.

- **Les catalyseurs supportés :**

Ils sont des composés d'une phase active dispersée sous contrôle sur un support oxyde préalablement mis en forme.

C'est le cas des catalyseurs de reformage catalytique constitués d'environ 0.5% de platine et d'un promoteur dispersé sur un support d'alumine γ chlorée. À la différence des catalyseurs massiques, l'utilisation d'un support oxyde préformé permet d'en maîtriser l'optimisation des propriétés texturales, structurales, mécaniques et de la morphologie.

- **Une troisième catégorie de catalyseurs**

Ce type est constitué par ceux issus d'une opération unitaire combinant la mise en forme et l'ajout d'une phase active ou des sels précurseurs. À cette catégorie peuvent être rattachés les catalyseurs d'hydroraffinage Co-malaxés, les catalyseurs de craquage catalytique, véritables « composites » obtenus après séchage par atomisation et certains catalyseurs hétérogènes obtenus par coagulation en goutte d'un mélange d'hydrogel d'alumine et de zéolithe. **Les catalyseurs « homogène »**

Ils sont élaborés à partir de complexes organométalliques interagissant avec un milieu solvant approprié. Ils sont ajoutés à l'état de traces dans le milieu réactionnel.

Ils interviennent notamment en oligomérisation d'oléfines légères pour la production de carburants, dans l'adoucissement des essences et des kérosènes [6].

II.6.4. Les caractéristiques et les propriétés principales des catalyseurs [6]

Les caractéristiques économiques des procédés catalytiques du raffinage sont étroitement dépendantes des propriétés et plus spécifiquement des caractéristiques du catalyseur.

L'utilisateur, le bailleur de procédé et le fabricant du catalyseur attachent beaucoup d'importance à leur contrôle et, pour les deux derniers, à leur reproductibilité par une maitrise achevée des techniques de préparation et de caractérisation.

II.6.4.1. Caractéristiques catalytiques fondamentales (les performances des catalyseurs).

Trois grandeurs fondamentales caractérisent l'action du catalyseur : l'activité, la sélectivité et la stabilité.

- **L'activité:** l'activité d'un catalyseur exprime la vitesse de transformation des réactifs dans des conditions opératoires données. Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseurs, soit

d'opérer dans des conditions peu sévères et notamment à une température relativement basse.

- **La sélectivité :** caractérise l'aptitude d'un catalyseur à activer essentiellement la transformation des réactifs vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible. Une sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements dans le produit désiré, en rendant minimum les réactions parasites.
- **La stabilité :** est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En effet, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps.

Tableau. II.2. Propriétés catalytiques fondamentales [6]

Propriétés	**Définition**
Activité	Capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits. Elle s'exprime en : ▪ Kg de réactif converti par Kg (ou par litre) de catalyseur et par heure. ▪ % du réactif converti. ▪ Mole ou bien g de réactifs transformés par g de catalyseur et par seconde. ▪ Mole ou bien g de réactifs transformés par m2 de catalyseur et par seconde. ▪ Molécules de réactifs transformées par site et par seconde.
Sélectivité	Capacité du catalyseur à activer la transformation vers le produit recherché, parmi tous ceux possibles. S'exprime en pour cent (%) par rapport à la fraction de réactif transformé (ou aux produits formés).
Stabilité	S'exprime par la durée (minutes, heures, mois, années) pendant laquelle le catalyseur maintient l'activité et/ou la sélectivité visées.

II.6.4.2. Caractéristiques intrinsèques

L'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur résultent de deux grandes classes de caractéristiques intrinsèques.

a. Les propriétés structurales:

La qualité de sites dispersés sur la surface active, dont dépend l'acte catalytique proprement dit, est déterminée par les caractéristiques de la phase active accessible (structure, composition chimique locale, défauts). Ces caractéristiques déterminent elles-mêmes les caractéristiques intrinsèques des sites accessibles (nature, force, densité, stabilité, etc.).

b. Les propriétés texturales :

Ces propriétés régissent les possibilités d'accès des réactifs (par diffusion) jusqu'aux sites précités, ainsi que symétriquement, les possibilités d'évacuation par diffusion des produits de réaction à l'extérieur. La texture du catalyseur est déterminée par la surface spécifique totale, la surface spécifique active (exprimée en pour cent (%) d'accessibilité pour les métaux dispersés) le volume accessible des pores, les dimensions et la distribution en taille des pores, et enfin l'inter-connectivité du réseau poreux.

II.6.4.3. Caractéristiques non catalytiques

Il s'agit essentiellement de la morphologie du catalyseur, de ses propriétés mécaniques et de ses propriétés thermiques. Les caractéristiques morphologiques externes du catalyseur : forme, et granulométrie, sont dictés par l'emploi des procédés catalytiques.

La forme sphérique est recommandée pour les lits fluidisés. Dans un lit fixe, les catalyseurs sont constitués d'extrudés, de billes, de pastilles ou présentent des morphologies particulières (anneaux, monolithes) lorsque la perte de charge doit être minimum.

II.6.5.4 Les propriétés

a. Les propriétés mécaniques

Au cours de son existence, le catalyseur est soumis à des contraintes mécaniques diverses (productions, transport, stockage, chargement dans le réacteur, démarrages et arrêts de l'unité, déchargement, régénération hors sites, rechargement, etc.) entraînant des phénomènes de casse, d'abrasion et d'attrition. La marche de l'unité constitue parfois une période critique, notamment lorsque le catalyseur circule. La résistance aux dégradations mécaniques est donc une propriété importante qu'il importe de contrôler.

b. Les propriétés thermiques :

Dans le cas de réactions à forte thermicité (exo ou endo) une bonne conductivité thermique permet de limiter les gradients de température dans le grain et dans le lit de catalyseur en favorisant les transferts de chaleur.

c. Propriétés catalytiques fondamentales [10]

- **Morphologie :**
  La morphologie externe des grains catalytiques doit être adaptée au procédé catalytique correspondant. Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour éviter les pertes de charge et l'attrition. Pour les lits fixes, on peut utiliser des catalyseurs sous forme de billes ou d'anneaux ou de pastilles.
- **Résistance mécanique :**
  Une bonne résistance mécanique évite au catalyseur l'écrasement dû à son poids et aussi aux différentes contraintes mécaniques résultant du déplacement entre réacteur et régénérateur et aussi évite l'abrasion des grains, qui par frottement les uns contre les autres, produisent des fines particules qui peuvent créer une augmentation des pertes de charge dans le lit catalytique.
- **Résistance thermique :**
  Les réactions catalytiques sont, soit exothermiques ou endothermiques. Ainsi un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique.
- **Régénérabilité :**
  Après un certain temps d'activité, les catalyseurs perdent de leur activité par vieillissement. Quand leur activité et leur sélectivité sont devenues insuffisantes, on procède à leur régénération pour leur permettre de retrouver leurs propriétés initiales. Dans le craquage catalytique, le catalyseur après un certain temps relativement court perd de son activité par dépôt de coke sur les sites actifs, lors de la régénération, on procède à la combustion du coke pour restaurer l'activité.
- **Reproductibilité :**
  Cette propriété est très importante du point de vue approvisionnement du réacteur en catalyseur identique. Pour éviter la fluctuation des propriétés du catalyseur lors de sa formulation, il faut s'assurer que la préparation du catalyseur à l'échelle de

laboratoire doit être reproduite à l'échelle industrielle, dans des conditions économiquement acceptables.

II.6.5. Désactivation et régénération des catalyseurs [10]

II.6.5.1. Les différentes modes de la désactivation du catalyseur

On observe fréquemment une baisse plus ou moins rapide de l'activité ou de la sélectivité du catalyseur, par disparition ou blocage progressif des centres actifs. La perte d'activité est généralement due à trois causes principales :

- Les causes physiques.
- L'empoisonnement par les impuretés.
- L'encrassement par cokage.

II.6.5.1.1 Les causes physiques :

La fracturation des grains du catalyseur, leur attrition ou leur abrasion entraînent une augmentation de la perte de charge (lit fixe) ou une production de fines poudres (lit mobile, lit fluidisé).

- Le bouchage de la macroporosité externe par des impuretés de la charge.
- Le phénomène de frittage est une des causes physiques majeures de désactivation de catalyseurs. S'effectue par deux mécanismes principaux :

  - ✓ Le premier concerne la migration des cristallites : les particules se déplacent à la surface du support et coalescent pour former de plus grosses.
  - ✓ Le deuxième suppose la dissociation des agrégats métalliques en espèces métalliques ou moléculaires. L'agglomération des cristallites par frittage constitue en fait la principale cause de vieillissement des catalyseurs : le frittage entraîne une diminution sensible de la surface active et parfois de l'aire spécifique totale

II.6.5.1.2. Empoisonnement par des impuretés

En général, les produits considérés comme poisons des catalyseurs métalliques sont des molécules hétéroatomiques portant des doublets libres. Les ions (ou atomes) métalliques ayant une couche électronique pleine (Pb, Hg) ou plus qu'à demi remplie (Cu_2^+) sont également nocifs. De même, les amines empoisonnent les catalyseurs acides employés en craquage ou en isomérisation. En fait la molécule de poison s'adsorbe préférentiellement sur certains sites de la surface du métal, car le facteur d'empoisonnement dépend de la taille des cristallites. L'empoisonnement est donc une réaction sensible à la structure du catalyseur.

II.6.5.1.3 Encrassement par cokage

Les transformations catalytiques d'hydrocarbures s'accompagnent souvent de réactions secondaires, produisant des effets indésirables. Il se forme notamment des composés lourds.

II.6.5.2 La régénération des catalyseurs

La régénération de catalyseurs est nécessaire lorsque ses performances chutent à tel point que son utilisation n'est pas économique. Ainsi, le but de la régénération est de restaurer son activité et sa stabilité.

La durée d'un cycle réaction – régénération pour le procédé de craquage catalytique à lit fixe est de 30 mn. [28]

Lorsque le catalyseur est désactivé de manière irréversible, par exemple la déposition des métaux lourds ou du soufre sur les sites actifs, sa régénération est impossible. Il faut donc changer la masse catalytique et procéder à des traitements de la charge en amont du catalyseur. [29]

On parle de régénération lorsque le catalyseur est désactivé d'une manière réversible, par exemple, la déposition du coke sur les sites actifs. Par combustion ou oxydation, le coke quitte le catalyseur sous forme de CO_2 ou CO par les réactions suivantes:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO$$

Lorsque tout le coke formé est brûlé, le catalyseur devient actif de nouveau.

Conclusion

La demande continue de l'essence, la nécessité de réduire la partie résiduelle de baril de brut et une soit toujours croissante par le raffinage et de la pétrochimie assureront une position première pour l'unité de craquage catalytique dans le raffinage et l'industrie de pétrochimique.

Bien que le craquage catalytique soit parfois considéré comme une procédé entièrement mûri, les nouveaux défis et opportunités dans son application et la continuité des innovations dans le procédés et la catalyse, s'assures qu'il restera important et dynamique à l'avenir de raffinage.

Le craquage catalytique est bien placé pendant que nous écrivons une nouvelle décennie de raffinage de pétrole.

CHAPITRE III : Description de l’unité RCCF

Introduction

Le craquage catalytique est le procédé de raffinage le plus important et le plus employé au sein d'une raffinerie moderne qui a pour but de convertir les coupes lourdes a longue chaines d'hydrocarbonés en coupes légères.

Le craquage en lit fluidisé a été introduit en Algérie dans le cadre de la construction de la raffinerie d'Adrar en 2006 et demeure jusqu'à nos jours une technologie non maitrisable en raison de ses problèmes d'exploitation liés à sa complexité.

La maitrise du procédé de l'unité RFCC (Unité 203) demeure un défi incontournable pour le staff relevant de la structure de fabrication.

III.1. Description du procédé de craquage catalytique RFCC

Le craquage catalytique en lit fluidisé est un procédé de conversion des coupes lourdes à longues chaines hydrocarbonés en coupes légères en présence d'un catalyseur, pour être utilisés dans la fabrication des carburants.

L'objectif de l'unité RFCC est de transformer le résidu de l'unité de distillation atmosphérique (unité 201) lors du traitement du pétrole brut, en présence d'un catalyseur et à haute température (550 - 650 °C) et à pression atmosphérique, en produits finis à haute valeur marchande.

Le procédé RFCC s'effectue en absence d'hydrogène et le produit synthétisé est un hydrocarbure insaturé, aromatique et éthylénique servant de base à la confection des essences et autres produits.

La charge du procédé RFCC est le résidu (BRA) de fond de colonne (C201-101) de l'unité de distillation atmosphérique.

Cette charge vaporisée et le catalyseur passe dans une chambre de réaction où le catalyseur, toujours dispersé dans l'hydrocarbure se vaporise et forme un lit dans la chambre de réaction. Les vapeurs craquées traversent des cyclones situés au-dessus de la chambre de réaction, et la poudre du catalyseur est éjectée en se séparant des vapeurs par la force centrifuge. Les vapeurs craquées entrent dans la colonne de fractionnement pour la séparation du gasoil lourd, l'essence formée, les gaz et autres coupes lourdes. Avec la contamination du catalyseur par le coke, ce dernier est retiré sans interruption du fond du réacteur et soulevé au moyen d'un jet d'air dans un régénérateur où le coke est enlevé par une combustion commandée, Le

catalyseur régénéré est transporté et injecté avec l'alimentation fraîche, où la chaleur du catalyseur est suffisante pour vaporiser l'alimentation fraîche avant qu'elle n'atteigne le réacteur [1].

Figure III.1. Vue partielle des sections Réacteur/Régénérateur et Fractionnement.

III.2. Principe de fonctionnement du procédé RFCC

L'unité de RFCC renferme plusieurs sections dont deux (2) sections principales

- Section réaction / régénération.
- Section de fractionnement.

Elles sont schématisées dans les figures suivantes :

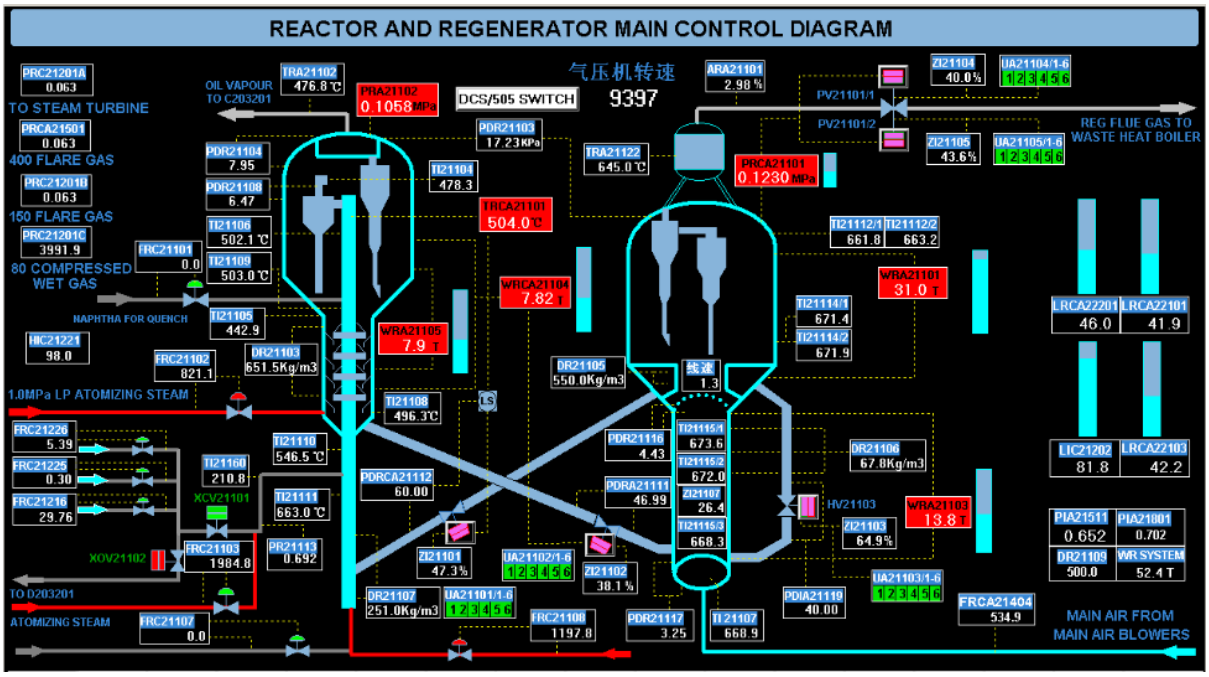


Figure III.2. Section réaction / régénération.

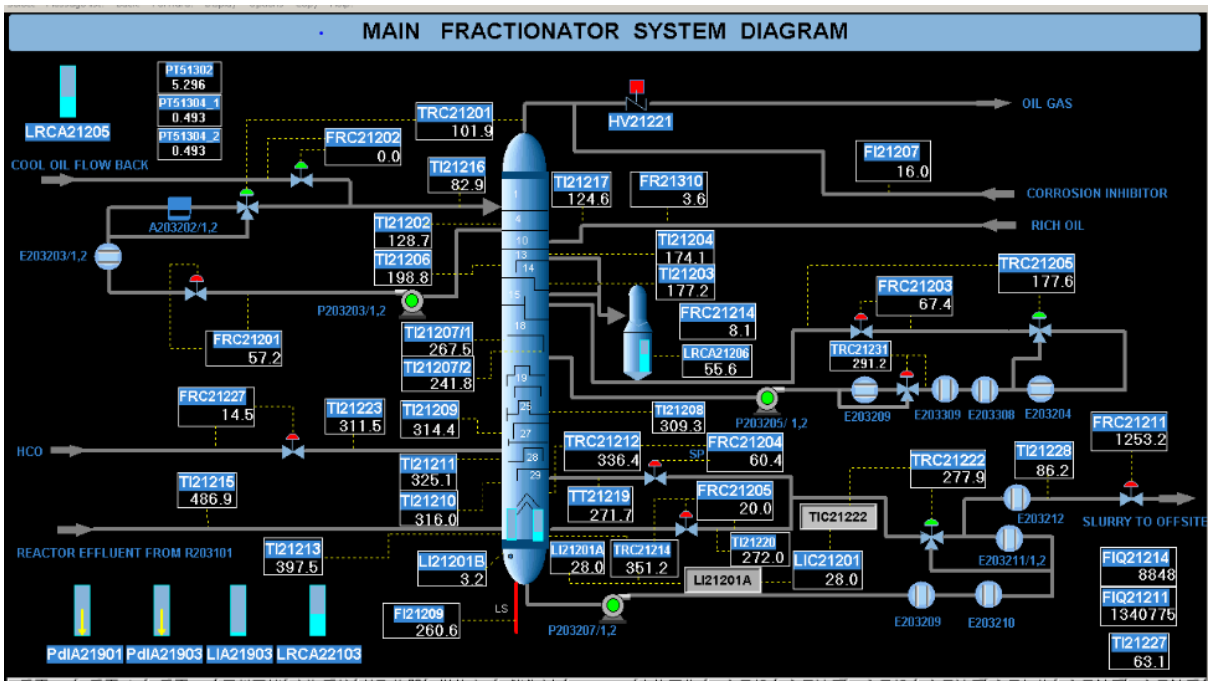


Figure III.3. Section de fractionnement.

III.2.1. Section réaction –régénération [2]

Cette section est le plus importante, elle se compose essentiellement d'un réacteur et d'un régénérateur.

Le catalyseur maintenu en état de fluidisation (mobile) circule continuellement à la manière d'un liquide entre le réacteur et le régénérateur et qui définit le vecteur énergétique à la vaporisation de la charge et à la réaction de craquage endothermique.

Le procédé RFCC en lit fluidisé se caractérise par un fonctionnement rapide, basé sur l'équation thermique réalisée en permanence entre le réacteur et le régénérateur.

L'énergie nécessaire provient du régénérateur issu de la combustion de coke, ce dernier se dépose sur le catalyseur dans le Riser et le désactive.

L'équilibre et le besoin de l'unité en énergie thermique est fourni au système par le four (F203101) installé au-dessous du régénérateur (R203102).

III.2.1.1. Description du réacteur R 203101 de l'unité RFCC

Le principe de fonctionnement du Réacteur R 203101 de l'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar est représenté dans la **(figure III.4)** et se distingue par les différents composants suivants :

III.2.1.1.1. LE RISER:

Le riser du réacteur R 203101 est l'élément tubulaire principal du réacteur, d'une hauteur de 37.500 mètres et différents diamètres (0.450 x 0.650 x 0.690 m). C'est l'enceinte où se déroule la réaction de craquage grâce à l'injection de la charge lourde (BRA) en pied de riser au sein d'un lit de catalyseur chaud et circulant.

L'écoulement à l'intérieur du riser est complexe : tridimensionnel, instationnaire, multiphasique, réactif, turbulent avec transfert de masse et de chaleur.

La température du catalyseur entrant est plus élevée que celle de l'alimentation et pourvoit la chaleur requise pour la vaporisation, dans les conditions normales, le rapport des débits massiques de catalyseur et de la charge d'hydrocarbure varie de 4 à 9.

La charge d'HC vaporisée constituée de chaînes carbonées longues se transforme en hydrocarbures plus légers (chaînes carbonées plus courtes) grâce à l'action des particules de catalyseur.

Durant cette phase de réaction, le coke produit solide généré se dépose sur le catalyseur et le désactive.

Le temps de séjour du catalyseur et des vapeurs HC dans le riser est de l'ordre de quelques secondes (2.5 à 2.9), la température au sommet du riser est comprise entre 700° et 750°C.

III.2.1.1.2. LE DESENGAGEUR :

Zone de séparation située en haut du RISER sert pour le désengagement des produits de craquage et du catalyseur usé qui comporte souvent une séparation primaire en sortie de riser et une séparation secondaire cyclonique.

Le réacteur de l'unité RFCC **(**U203**)** est équipé de deux étages de cyclones pour éviter que les particules du catalyseur soient entrainées avec les gaz d'HC.

Généralement les cyclones sont considérés en équilibre thermique avec la partie de séparation parce qu'aucune réaction de craquage n'a lieu dans les cyclones.

III.2.1.1.3. LE STRIPPER :

Zone de séparation ultime des gaz et du reste de catalyseur usé.

Le catalyseur utilise s'écoule dans le stripper situé en bas du réacteur ou les HC restants sur sa surface sont extraits par injection de vapeur.

Le catalyseur usé est renvoyé à travers une ligne de transfert vers le régénérateur.

III.2.1.1.4. Alimentation en Charge du réacteur :

Le résidu atmosphérique provenant à partir des bacs de stockage et de l'unité atmosphérique est aspiré par la pompe (P203 404/1.2), il traverse un mixeur (MI203 202) pour être homogénéisé avant de l'envoyer au ballon tampon (D203 201). Ensuite il est aspiré par la pompe (P203 2011/1.2) puis refoule à travers les échangeurs (E203 205/1.2) et (E203 210) où il est chauffé respectivement par le gasoil léger à 152°C puis par le fond de la colonne de fractionnement (C 203201) « le slurry » à 200°C.

Le mélange : résidu atmosphérique chauffe + une partie recyclée du slurry + l'huile de recyclage H.C.O (Heavy Cycle Oïl) constitue la charge du réacteur (Riser) (R 203 101). A l'entrée du réacteur la charge est atomisée par l'injection de vapeur.

Le catalyseur chaud 690°c venant du régénérateur (R203 102) par la tubulure inclinée s'introduit dans le riser par la vanne à glissière puis entre en contact avec la charge.

En contact avec le catalyseur chaud, la charge est complètement vaporisée, et les réactions de craquage catalytique sont amorcées.

Au sommet du riser, les réactions sont complètes et la charge est convertie en produits.

Le riser débouche dans une enceinte, le désengager, où s'effectue la séparation des solides et des gaz. Le sommet du riser est équipé d'un système de séparation primaire des produits de la réaction et du catalyseur. Cette séparation doit être efficace pour éviter toute dégradation des rendements et de la qualité des produits de la réaction.

Les produits gazeux passent ensuite dans un système de séparation cyclonique assurant la séparation finale, par centrifugation, des particules finis de catalyseur entrainées. La vapeur en sortie des cyclones est ensuite envoyée à la colonne de fractionnement (C203 201) alors que les solides récupérés sont envoyée au stripper du catalyseur.

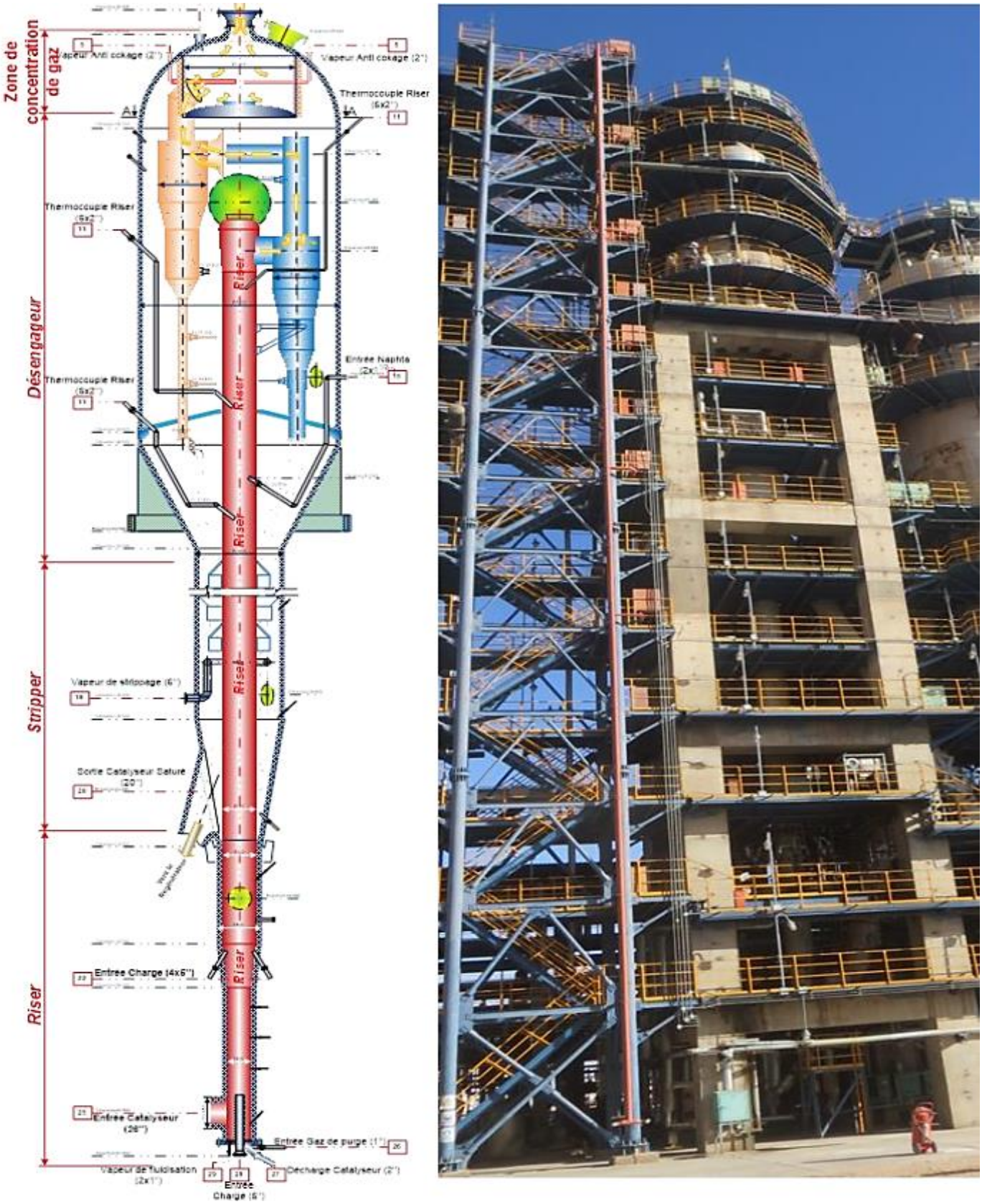


Figure III.4. LE REACTEUR 203201 (unité RFCC).

III.2.1.2. Description du régénérateur 203102 de l'unité RFCC

Le régénérateur R203102 joue un rôle très important dans l'unité RFCC (U203). Il a deux rôles essentiels :

- Réactiver le catalyseur par la combustion du coke.
- Fournir la chaleur nécessaire pour la réaction de craquage endothermique dans le riser

Le catalyseur est régénéré, par combustion en lit fluidisé dense. Une fois régénéré, le catalyseur est renvoyé en pied de riser pour un nouveau cycle réactionnel.

Dans le régénérateur, le catalyseur est réactivé par combustion du coke déposé à sa surface en utilisant l'air injecte à la base du régénérateur. Cette réaction de combustion sert également à maintenir la température du lit entre 650˚C-700˚C pour le craquage.

Le catalyseur régénéré est renvoyé en continu dans le riser à travers un autre circuit contenant une vanne à tiroir dont le rôle est de réguler l'écoulement du catalyseur régénéré, de maintenir la pression nécessaire dans le régénérateur et de le protéger d'un écoulement inverse.

Le régénérateur R 203102 de l'unité RFCC fonctionne en un lit fluidisé constitué de deux parties communément appelées **lit dense** et **zone diluée**.

III.2.1.2.1. Le lit dense :

Il contient la majorité du catalyseur et est responsable de la régénération du catalyseur usé par les réactions de combustion du coke.

La rétention du catalyseur dans le régénérateur R 203102 est supérieure à celle dans le réacteur R 203101 et le temps de séjour du catalyseur est beaucoup plus important que celui du catalyseur dans le réacteur.

La dynamique générale de l'unité RFCC est dominée par la dynamique du R 203102. Les équations de réaction de combustion simplifiées sont donc les suivantes :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO$$

III.2.1.2.2. La zone diluée:

Les bulles de gaz traversent le lit dense et éjectent les particules de catalyseur dans la zone diluée, la densité du catalyseur est très faible dans cette zone, Les réactions de combustion du coke y sont négligées, mais il se produit des réactions en phase gazeuse qui oxydent le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

L'oxydation du monoxyde de carbone dans la phase gazeuse constituée par la zone diluée obéit à l'équation :

$$CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$$

III.2.1.2.3. Fonction des cyclones du R 203102 :

Les particules récupérées par les cyclones sont recyclées vers la zone dense, il existe une grande interaction dynamique entre la zone dense et la zone diluée.

Les cyclones du R 203102 sont modélises comme ceux du réacteur R 203101.

L'oxydation de CO en CO2 dans les cyclones du régénérateur R 203102 peut se produire s'il y a un excès d'oxygène.

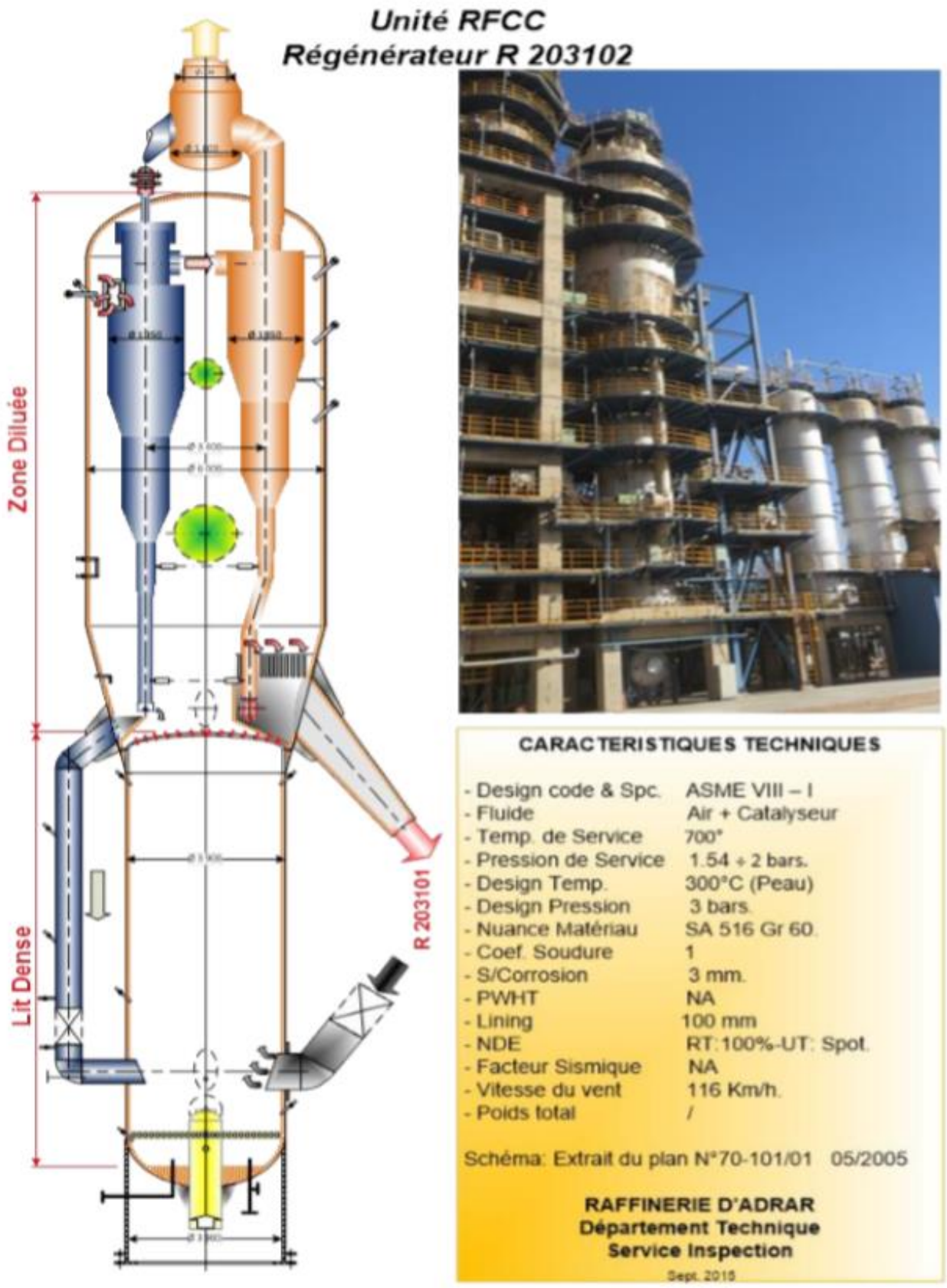


Figure III.5. LE REGENERATEUR 203101 (unité RFCC).

III.2.2. Section de fractionnement :

L'effluent provenant du réacteur du RFCC est envoyé vers une colonne de fractionnèrent qui assure la séparation en produits, depuis les très légers GPL ; jusqu'aux produits lourds tels que LCO ; HCO et slurry dont leur point final avoisine les 650°C.

La particularité de cette colonne est qu'elle reçoit dans sa partie basse une charge complétement vaporisée et de surcout surchauffé, il faut donc réaliser des extractions de calories sous forme de reflux circulants reparties tout au long de la colonne afin d'équilibrer les phases liquide et vapeur.

III.2.2.1. Vapeurs de tête de la colonne de fractionnement (C203 201) :

Apres séparation des produits dans la colonne, les vapeurs de tête sont refroidies dans les échangeurs (E203 201), dans les aéroréfrigérants (A203 201) puis dans les condenseurs (E203 202).

Finalement le mélange biphasique "liquide + gaz" est recueilli dans le ballon de séparation (D203 203) à la T0 de 40°C environ.

La phase liquide du ballon (D203 203) est aspirée par la pompe (P203 202 11.2) et refoulée dans deux directions différentes :

- Une partie est envoyée vers la colonne d'absorption.
- L'autre partie est envoyée vers la section terminale du riser (réacteur).

III.2.2.2. Gasoil Leger L.C.O (light cycle oil):

Ce gasoil est soutiré du 13éme et 14éme plateau de la colonne de fractionnèrent (C203201).

III.2.2.2.1. Refroidissement du gasoil :

Apres stripping le gasoil est soutiré par la pompe (P203 204/1.2), il transmet sa chaleur au résidu Atmosphérique au niveau de l'échangeur (E203 205) au niveau de l'échangeur (E203206) et pour finir dans l'aéroréfrigérant (A203 203). En quittant l'aéroréfrigérant, le gasoil est refoulé dans deux circuits différents.

L'autre partie passe à travers le condenseur (E203 208) ou elle est refroidie et envoyée vers la colonne d'absorption secondaire (C203 303) au niveau du 1er plateau comme liquide absorption.

III.2.2.3. Le gaz oil lourd de recyclage H.C.O (Heavy Cycle Oil) :

Le gaz oil lourd HCO n'est pas un produit final, il est recyclé au réacteur pour équilibrer la balance thermique.

Le HCO est une huile lourde de recyclage qui s'écoule directement dans le ballon (D203 202) à partir du 27eme plateau de la colonne de fractionnement (C203 201). Aspire par la pompe (p203 20611.2) et refoule dans deux directions différentes :

- Une partie du H.C.O retourne au niveau du 28éme plateau de la colonne de fractionnement(C203201).
- L'autre partie est mélangée avec le résidu atmosphérique BRA et part comme charge au réacteur (R203 101).

III.2.2.4. Le produit du fond de la colonne (C203 201) :

Ce produit de fond appelé "slurry" est aspire par la pompe (P203 207/1.2) et refoulé pour échange de chaleur avec le reflux moyen au niveau de l'échangeur (E203 209) puis avec la vapeur saturée au niveau de l'échangeur (E203 211/1). A la sortie de l'échangeur (E203 211) T0C =280°C, le produit « slurry » est divise en deux parties :

- Une partie du slurry retourne au niveau de la base de la colonne de fractionnement comme reflux de fond.
- L'autre partie est filtrée dans le filtre de slurry (séparation des fines particules de catalyseur entraine par l'effluent) puis refroidie dans le condenseur (E203 212) à T0C=90°C ensuite envoyé vers stock comme combustible pour les chaudières.

III.2.2.5. Les reflux de colonne fractionnement :

III.2.2.5.1. Reflux de tête :

Il est soutiré à partir du 4éme plateau de la colonne de fractionnement (C203 201) par la pompe (p203 203/1.2) traverse les échangeurs (E203 20311.2) où il cède sa chaleur à l'eau chaude, T°C=90°C puis a l'aéroréfrigérant (A203 202/1.2), T°C : 80°C Il retourne à la colonne de fractionnement au niveau du plateau n˚1.

III.2.2.5.2. Reflux moyen :

Il est soutiré à partir du 17eme plateau de la colonne de fractionnement (C203 201) par la pompe (P203 205/1.2).

Il échange la chaleur avec le produit du fond de la colonne (C203 201) « slurry » au niveau de l'échangeur (E203 209), puis transmis la chaleur au rebouilleur (E203 309) de la colonne stabilisatrice « débutaniseur » (C203 304), au rebouilleur (E203 308) du stripper « déethaniseur » (C203 302), à l'eau chaude au niveau de l'échangeur (E203 204) puis il retourne à la colonne de fractionnement (C203 201) sous contrôle de la TRC21205 à la température de 190°C au niveau du 14eme plateau.

III.2.2.5.3. Reflux du fond :

Le reflux circulant le plus important est le slurry en fond de colonne, c'est un circuit qui fonctionne avec de l'huile lourde contenant des fines particules de catalyseur perdues par les cyclones du réacteur et qui doit assurer plusieurs fonctions

- Il réalise la 1ère désurchauffe des vapeurs
- Il doit assurer un lavage efficace de la zone de charge afin d'éviter les dépôts de coke et une mauvaise distribution des vapeurs.

Il dont assurer le sous–refroidissement du afin d'éviter sa dégradation thermique qui entrainerait des dépôts de produits lourds polymérisés aboutissant au bouchage des échangeurs durant l'arrêt.

III.2.3. Section de gestion de catalyseur

Cette section et constituée de silos de stockage de catalyseur, ces silos sont au nombre de trois, un silo est réservé au catalyseur usé et les deux autres pour le catalyseur frais. Les silos sont reliés au régénérateur par des tuyauteries de transfert de catalyseur. Le silo de catalyseur usé contient un volume de catalyseur supérieur à l'inventaire total de l'unité. Ce volume est nécessaire pour le chargement de l'unité lors d'un démarrage ou pour la vidange de l'unité lors d'un arrêt. Les silos de catalyseur frais sont équipés de modules de transfert de catalyseur, il s'agit d'une petite capacité dotée d'un automatisme contrôlant le transfert pneumatique de quantités déterminées de catalyseur frais vers le régénérateur.

III.3. Le Catalyseur du craquage catalytique :

III.3.1. Introduction :

Le craquage catalytique se produit sur beaucoup de types de matériaux catalytiques, mais des rendements élevés de produits souhaitables sont obtenus avec des silicates d'aluminium hydratés [3].

Les catalyseurs en silice-alumine donnent une essence de haut indice d'octane, et la silice-magnésie les plus grands rendements, avec des argiles normaux tombant entre eux [4].

III.3.2. Historique :

Les premiers catalyseurs mis au point par le français Eugene Houdry en 1923 à base des argiles naturelles (montmorillonite) [4].

Elles sont traitées à l'acide pour augmenter sa stabilité thermique et extraire les impuretés qui favorisent la formation du coke et des gaz légers [6].

En 1941, les premiers catalyseurs synthétiques étaient à base de Silice-Alumine 15-17 % de Al_2O_3, ils sont plus actifs et plus sélectifs et ne contiennent pas d'impuretés. Ils sont sous forme de pastilles, pour le craquage à lit mobile (T.C.C) et sous forme de poudre broyée pour le lit fluide (F.C.C).

En 1950, production des catalyseurs atomisés pour le F.C.C microsphère de 60 µm de diamètre ce qui implique une augmentation de la fluidisation et diminution de l'attrition.

En 1954, un catalyseur synthétique Al_2O_3- SiO_2 avec forte teneur en alumine 25-30% avec plus d'activité que le précèdent .Production d'autres catalyseurs, mais les problèmes de stabilité et de sélectivité les ont fait abandonner.

En 1962/1963, catalyseurs zéolitiques, augmentation de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité thermique. En 1984, nouvelle génération de catalyseurs synthétiques Z.S.M.S: nouvelle zéolithe élaborée par Soconny Mobile Company, plus résistante thermiquement [7].

III.3.3. Catalyseurs zéolitiques :

Les zéolithes ce sont des aluminosilicates cristallins, naturels ou synthétiques, en structures stables présentant une microporosité structurelle très régulière, dans laquelle les cations sont aussi mobiles que dans un liquide (**FigIII.6**). Il en résulte des propriétés remarquables, qui expliquent l'intérêt de plus en plus croissant pour ce type de solides. On estime l'importance du marché des zéolithes dans le monde à environs 450 000 t/an [8].

On répertorie dans la nature, une quarantaine d'espèces de zéolithes, mais depuis 1948, on synthétise sans cesse de nouvelles structures. Les motifs élémentaires de leur squelette sont les tétraèdres [SiO_4] et [AlO_4] reliés 2 à 2 par des atomes d'oxygène des sommets communs (**FigIII.6**), permettent d'édifier des structures tridimensionnelles très aérées parcourues par des canaux très réguliers dont l'ouverture varie de 3 à 10 Å suivant la structure. Chaque tétraèdre

[AlO_4] est porteur d'une charge négative, qui engendre dans le volume interne un champ électrostatique intense dans lequel flottent les cations compensateurs, généralement alcalins, très mobiles.

On attribue aux zéolithes une formule chimique générale du type:

$$M_{2/n}O.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$$

Avec :

M : Cation qui compense la charge négative de l'entité structurale élémentaire.

n: Valence du cation M.

y : Nombre de molécule d'eau par entité structurale élémentaire.

x: ≥2.

Figure III.6. Structure générale d'une zéolithe [8].

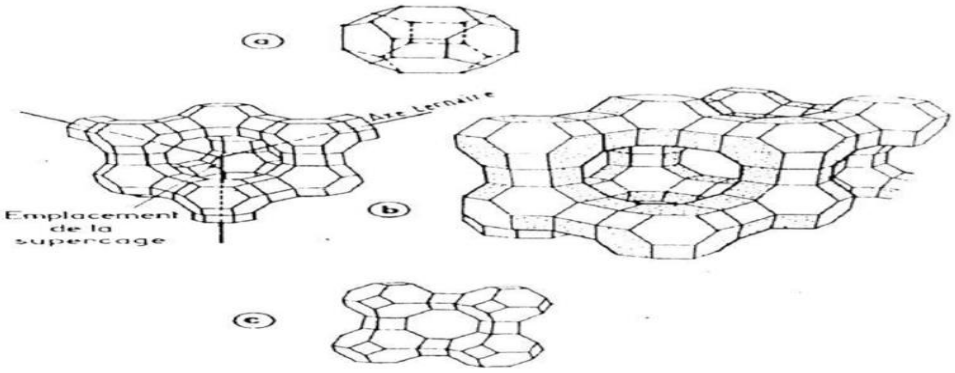


Figure III.7. Structures Chimiques des Zéolithes [7].

III.3.3.1. Propriétés de la Zéolithe :

A partir de sa composition chimique et sa structure particulière, confèrent aux zéolithes les propriétés suivantes :

- Echangeurs cationiques.
- Tamis moléculaire (sélectivité géométrique).
- Adsorbants.
- Solides d'acidité modulable.

Qui font des zéolithes des supports actifs particulièrement intéressants pour la catalyse hétérogène.

Les nombreuses propriétés, citées ci-dessus, confèrent à ces matériaux un large spectre d'application dans le domaine du raffinage tel que [10] :

- les procédés de déshydratation.
- les procédés d'épuration.
- les procédés de séparation.
- la catalyse.
- l'échangeur d'ions.

III.3.3.2. Quelques types de zéolithes [11] :

Tableau III.1. Caractéristique de certaines zéolithes utilisées dans le raffinage.

Zéolithe & structure des pores	Diamètre des pores	Le rapport Si/Al	La taille relative des pores
Faujasite (Y), 3-D,	7,4 Å	1,5 – 3,0	Larges pores
Zéolithe Beta, 3-D,	7,3 x 6,5 & 5,6 x 5,6 Å	10 - 100	Larges pores
Mordénite, 2-D,	7 x 6,5 & 5,7 x 2,6 Å	4,5- 5 ,5	Larges pores
Linde type L, 1-D,	7,1 Å	4,5- 12	Larges pores
Linde type A	4,1 Å	1-1,5	Petits pores
ZSM-5	5,4 x 5,6 Å	7-100	Pores moyens
ZSM-12, 1-D,	5,6 x 6,1 Å	30-50	Larges pores

III.3.3.3. Les zéolithes dans les procédés industriels :

Il est clair que l'utilisation des zéolithes dans les procédés de craquage catalytique a bouleversé le monde de raffinage dans la voie de valorisation et d'amélioration des produits pétroliers.

Les catalyseurs de FCC se présentent sous la forme de microsphères de 60 µm de diamètre contenant une zéolithe de type FAU (Faujasite) enrobée dans une matrice constituée d'une fraction non zéolitique catalytiquement active, d'un diluant de type kaolinite et d'un liant pour maintenir la cohésion des divers éléments.

Le catalyseur commercial contient environ [12] :

- 10% ÷ 15% d'alumine (Al_20_3).
- 85% ÷ 90% de silicate.

Les divers essais analytiques déterminent les propriétés de zéolite, ces essais fournissent les informations sur [4] :

- La force
- Le type
- Le nombre
- La distribution des sites acides

Les essais additionnels peuvent également fournir des informations au sujet de la superficie et de la distribution de pore. Les trois plus communs sont [4] :

- Le paramètre de la maille élémentaire en "A°".
- La teneur en terre rare.
- La teneur en sodium

Tableau III.2. La composition et les caractéristiques structurales de quelques zéolithes [15].

Nature zéolithes	Composition chimique	d	Densité gr/cm3	d.f.a.c. A°	Volume poreux cm^3/gr
Zéolithe A	$Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$	27	1,33	4,2	0,20
Faujasite	$(Na_2,K_2,Ca)_{29,5}(AlO_2)_{59}$	235	1,31	8-10	0,35
Zéolithe X	$Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}$	264	1,31	8-10	0,36
Zéolithe Y	$Na_{56}(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}$	264	1,30	8-10	0,35
Mordonite	$Na_8(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}$	24	1,72	4 à ou 7	0,14

III.3.3.4. Type de zéolithe "Y" utilisé dans le FCC [16]

Selon l'activité et la sélectivité désirées ; les diverses formes suivantes de la zéolithe Y peuvent être présentes dans les catalyseurs des procédés FCC.

- **REY :** Cette zéolithe très active grâce à sa forte densité acide (UCS élevée) favorise le transfert d'hydrogène et donc la production de coke et de l'essence à faible indice d'octane à des rendements élevés.
- **HUSY :** Cette zéolithe qui s'équilibre à de très faible densité acide UCS ≤ 24.26 présente une très faible densité acide peu propice au transfert d'hydrogène. Elle permet de réduire la production de coke et d'améliorer l'indice d'octane de l'essence mais avec des rendements un peu plus faibles en cette dernière.
- **REHY et REHUSY :** elles ont des propriétés intermédiaires entre les deux précédentes, leur performance sont reliées étroitement à la teneur en terre rares.
- **DY :** des traitements chimiques appropriés de la zéolithe HUSY permettent d'éliminer tout ou partie des EFAL ; la zéolithe DY ainsi obtenue présenterait par rapport à la forme HUSY une activité un peu plus élevée et une tendance plus faible à produire du coke.

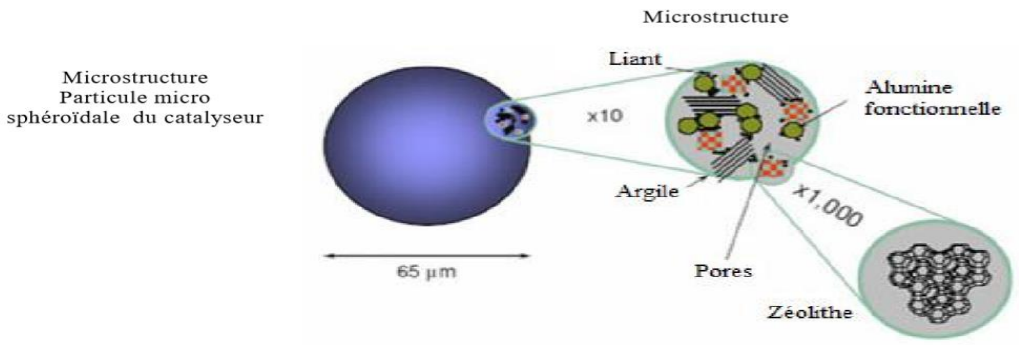


Figure III.8. Schéma de la composition des catalyseurs de FCC et de leur fonction [17].

III.3.3.5. Désactivation et régénération des zéolithes

Le cokage doit d'abord être considéré comme une véritable réaction [1].

La formation de « coke » fait intervenir de nombreuses étapes successives, la plupart d'entre elles étant biomoléculaires : condensation, transfert d'hydrogène.

Généralement, il n'est admis que le « coke » réduit l'activité des catalyseurs poreux par quatre modes :

- Limitation de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage, intersection de canaux ou canal dans lesquels une molécule de « coke » est localisée.
- Blocage de cet accès.
- Limitation.
- Blocage de l'accès du réactif à des sites actifs de cages ne contenant aucune molécule de « coke »

Ces quatre modes de désactivation peuvent successivement exister dans le cas de zéolithes tridimensionnelles ne présentant pas de cages pièges (larges cages avec de petites ouvertures).

La régénération des catalyseurs zéolitiques est généralement réalisée par simple combustion du coke sous courant d'air chaud. Le choix des conditions opératoires est particulièrement important pour limiter la dégradation de la structure zéolitique.

III.4. Formation de coke [1]

La formation de dépôts de coke a été observée pratiquement dans toutes les unités RFCC en fonctionnement, le dépôt de coke est le plus souvent localisé dans le réacteur (zone de désengagement), riser, couples de cyclones.

Ils provoquent généralement des incidents majeurs dans certaines unités telles que des chutes de pression accrues.

Cette couche de coke réduit considérablement le débit et la circulation à travers les canalisations de transfert, la géométrie ou la forme du dépôt de coke varie et peut atteindre des épaisseurs allantes jusqu'à 100 mm voire plus.

III.4.1. Nature et formes du coke déposé à l'intérieur du réacteur R 203101 [1]

La formation de coke est couramment observée à l'intérieur du réacteur comme un dépôt noir d'une très bonne adhérence sur les parois métalliques des éléments internes et le linning des parois de la calandre (cyclones, dôme de concentration des gaz, cloisons, grilles, conduites, anneaux de vapeur et piquages d'instruments de mesure).

Le coke est souvent déposé sur les fûts de cyclone à 180 degrés de l'extérieur de la volute d'entrée, à savoir hors de vue.

Le coke dans les cyclones peut être potentiellement très gênant puisque toutes les éclats de coke descendant dans le tube plongeant et pourraient restreindre le débit de catalyseur ou de bloquer la vanne à clapet.

La formation de coke se produit également au niveau des piquages des instruments de mesure qui peuvent augmenter la chute de pression de la buse

La formation de coke dans la ligne de transfert entre la tête du réacteur et la colonne de fractionnement C 203201 est également très fréquente, surtout au niveau des coudes.

III.5. Les Produits finis issus du procédé RFCC

L'objectif important de la plupart des unités de craquage est de maximiser la conversion de produit lourd issu de l'unité topping en essence et GPL.

Les produits du craquage catalytique sont :

1. GPL: C_1 - C_4
2. Essences
3. Gasoil (Léger & lourd)
4. Slurry (combustible pour les chaudières).
5. Coke.

III.6. Caractéristiques des produits

Les qualités des produits de la réaction de craquage sont liées de façon complexe a :

- La qualité de la charge.
- Aux conditions opératoires.
- Aux propriétés et à la structure du catalyseur.
- A la technologie employée.

III.7. Trois équilibres à respecter dans le procédé

- Balance carbone (coke produit dans le réacteur est brulé dans le régénérateur).
- Balance thermique (chaleur générée par combustion du coke au régénérateur absorbée au réacteur pour vaporiser et craquer l'alimentation).
- Balance de pression (assure la circulation du catalyseur entre réacteur et régénérateur).

CHAPITRE IV :
Partie calcul

Introduction

Le craquage catalytique est le procédé du raffinage le plus important et le plus employé pour convertir les fractions lourdes en produits qui ont plus de valeur.

Le craquage catalytique à lit fluidisé comporte trois fonctions de base :

- Réaction : la charge réagit avec le catalyseur et est fragmentée en différents hydrocarbures.
- Régénération : le catalyseur est réactivé par combustion du coke.
- Fractionnement : les produits de craquage sont séparés en diverses fractions.

Pour assurer le fonctionnement de ces trois fonctions on doit vérifier les paramètres principaux qui influencent la section de CCF, et le rendement des produits finis de l'unité RFCC. Donc, on va calculer :

- bilan matière : on calcule le bilan matière de réacteur et de colonne de fractionnement pour vérifier le débit de charge, catalyseur et de produits (reflux) ainsi que de pression et la température des produits au sommet de la colonne.
- Bilan thermique: l'établissement de bilan thermique de réacteur et de colonne de fractionnement est nécessaire pour vérifier la température.
- L'activité de catalyseur : des analyses pour déterminer la micro-activité du catalyseur et la chromatographie pour déterminer les produits finis.
- Le dimensionnement de la colonne de fractionnement pour vérifier que le débit de la charge et de produits sont accord aux designs.

IV.1. Les conditions et la nature de RFCC :

La charge du procédé RFCC est le résidu (BRA) de fond de colonne (C201101) de l’unité de distillation atmosphérique

Les conditions caractéristiques de la charge alimentant l’unité RFCC sont:

- Densité de la charge est la caractéristique la plus importante qui influe sur le rendement (elle indique le degré de saturation des molécules)

- Une densité faible est l'indice d'une forte teneur en hydrogène qui traduit le potentiel de la charge à se convertir facilement en produits nobles (les gaz et les essences)
- Une densité forte est l'indice de l'aromaticité élevée qui traduit la résistance de la charge au craquage et son potentiel à donner des huiles lourds aromatique

Certaines propriétés caractérisent le degré de pollution de la charge, influent sur le bilan thermique et la stabilité du catalyseur.

Tableau IV.1. Natures principales de la matière première.

propriétés	Résiduel atmosphérique > 350˚C
Densité g/cm 3 (12˚C)	0,9215
Viscosité mm 2/s (80 0C)	31,36
T=100˚C	17,75
Masse moléculaire	462
Carbone résiduel en m%	5,5
Teneur en soufre en m%	0,24
Teneur en azote en m%	0,17
Ni, en ppm	22,9
V, en ppm	0,3
Fe, en ppm	3,2

IV.2.Catégorie du catalyseur

On a plusieurs produits en série de catalyseur à sélectionner, en général on adopte le crible moléculaire en Y pour unité de matière fondamentale du catalyseur principale et on adopte le catalyseur de type HY et REY selon la nature du pétrole brut.

Si la quantité de catalyseur rencontrée par 1Kg d'alimentation est importante donc l'intensité de craquage est élevée.

Le choix de catalyseur doit tenir compte de la nature de la charge et de l'objectif visé par le raffineur.

Si on choisit une zéolite de type HUSY à une faible activité de matrice donc on va minimiser la production de coke avec l'inconvénient d'avoir à accepter une conversion insuffisante des fractions les plus lourdes.

Si on choisit la zéolithe REHY plus riche en terres rares et d'une plus forte activité de matrice donnera des meilleurs résultats de rendement et de qualité de produit [1].

IV.2.1. Les propriétés typiques du catalyseur ACHIEVE®-276 et promoteur de combustion CP®5 de FCC de la raffinerie d'Adrar :

- **ACHIEVE®-276**

Propriétés chimiques (base sèche)	
Al_2O_3 (%) poids	52
Na_2O(%) poids	0,33
RE_2O_3(%) poids	3,3
Propriétés physiques	
Surface spécifique (m/g)	315
Volume poreux (ml/g)	0,41
Densité apparente (g/ml)	0,77
Pertes au feu (%) poids	7
Index d'attrition	5
Distribution granulométrique	
0 – 20 μm (%)	2
0 – 40 μm(%)	12
0 – 80μm(%)	52
0 – 149μm(%)	92
Moyenne (μm)	77
Micro activité (%) poids	80

- **CP®5**

Teneur Nominale en platine (ppm)	500
Distribution granulométrique	
0 – 20 μm (%)	1

0 – 40 μm (%)	5
Moyenne (μm)	70
Densité apparente (g/ml)	0,91
Index d'attrition	5

IV.2.2. Activité de catalyseur

Dans la production on doit sélectionner le catalyseur à activité adapté selon la nature de la matière, le plan du produit et le type du dispositif.

Si l'activité équilibrée du catalyseur est plus haute, le coefficient de transformation augmentera.

Si l'activité du catalyseur diminue (à cause de la pollution des métaux lourds), la sélectivité devient sensiblement basse, le rendement du gaz et du coke augmente et le rendement de l'essence diminue.

VI.3. Technique d'analyse

VI.3.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) [2]

Est comme toutes les techniques de chromatographie, une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses.

Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie, mais aussi en parfumerie ou en œnologie.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur).

Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

- **Principe de la CPG**

La chromatographie en phase gazeuse est un procédé de séparation pour les mélanges gazeux complexes ainsi que pour les liquides et les solides vaporisables sans décomposition. C'est sans doute la principale contrainte qu'il faut savoir apprécier avant

de choisir cette technique, puisqu'elle limite son emploi. La CPG repose sur l'adsorption ou le partage d'un mélange en deux phases non miscibles. La phase mobile est un gaz qui balaie en permanence la colonne et qui est encore appelé gaz vecteur. La phase stationnaire est un solide (chromatographie d'adsorption) ou un liquide (chromatographie de partage). Les solutés à séparer doivent pouvoir être entraînés au sein de la phase mobile.

- **Chromatogramme**

C'est un diagramme montrant l'évolution du signal du détecteur (proportionnel à la concentration en soluté) en fonction du temps de rétention.

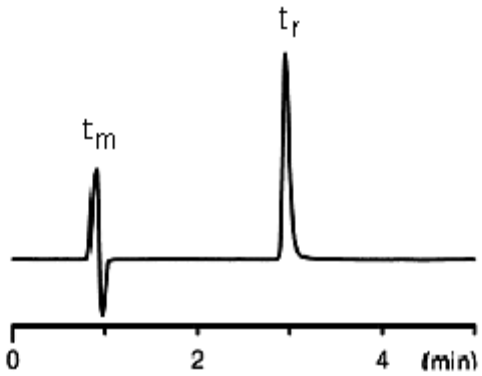


Figure VI.1. Chromatogramme

L'analyse du chromatogramme permet une analyse :

- Qualitative : identification et position du pic.
- Quantitative : aire des pics.

IV.3.2. Détermination de la micro activité du catalyseur régénéré de l'unité de craquage catalytique RFCC [3]

- **Mode opératoire**

- Mettre l'appareil ″WFS-1D Auto MAT Unit″ en marche
- Attendre que la température du four atteigne la valeur opératoire qui est de 460°C
- Mettre le chromatogramme en marche, appuyer sur system, allumer la flamme et le laisser stabiliser.
- Vérifier que le bécher d'alimentation contenant le gasoil standard est assez rempli et que la sonde d'aspiration y est trompée
- Vérifier la masse du gasoil standard introduit par l'injection automatique en appuyant sur START mais après avoir taré le bécher récepteur; cette masse devra être égale à 1 ,56±0,02 g

- Préparer le tube réacteur à lis fixe en le nettoyant bien avec de l'acétone, puis le sécher avec de l'air
- Introduire un morceau aplati de laine de verre dans le tube réacteur puis le faire descendre au fond du réacteur de tel façon à former un tamis de laine de verre qui laisserai la phase liquide passée mais retiendrai les grains de catalyseur
- Introduire 5g de catalyseur régénéré dans le tube réacteur
- Fermer le tube et serrer bien à l'aide d'une clef à molette ou une clef à griffe
- Avec une barre en acier donner plusieurs coups au tube réacteur pour entasser le catalyseur bien au fond, et vérifier qu'il n'y a pas fuite du catalyseur en bas de tube
- Placer le réacteur à l'intérieur du four et laisser chauffer pendant 1 heure

Préparation du dispositif de récupération des produits de l'essai

Ce dispositif est constitué des éléments suivants:

- Une mini-fiole
- Un bécher
- Deux aiguilles spéciales avec bouchon. La petite aiguille est employée comme cheminé, elle permettra l'évacuation vers l'atmosphère des produits incondensables résultants du craquage de notre gasoil standard. La grande aiguille assure le couplage de la fiole au tube réacteur

  Ces éléments doivent être nettoyés à l'acétone puis séchés pour écarter toute trace du produit de l'analyse antécédente.

- Le bécher contenant l'ensemble des éléments doit être pesé puis taré à 0.
- Assembler le dispositif avec l'extrémité inférieur du tube réacteur, utiliser du téflon au niveau des raccordements pour assurer plus d'étanchéité voir figure 1.
- la fiole doit être plongée dans un bain glacé à 0°C
- placer le tuyau d'injection de l'échantillon standard à l'extrémité supérieur du tube réacteur, utiliser là aussi du téflon
- appuyer sur le bouton START pour lancer l'injection du gasoil standard à l'intérieur du tube réacteur.
- Un signal sonore de l'appareil témoigne de la fin de l'essai
- Enlever l'aiguille cheminée

- Désunir la fiole du réacteur, placer immédiatement le bouchons de la grande aiguille puits peser le tout (fiole+aiguille+bécher). La masse trouvée représente la masse des produits des réactions de craquage survenues dans notre tube réacteur.
- Si la masse obtenue est supérieure ou égale à 1,2 g passé à l'analyses chromatographique du produit, si non, répéter l'essai.

Une fois l'analyse chromatographique terminée calculer la micro-activité par la formule suivante :

$$\mathbf{MA} = 100 - \frac{W1 \times \left(100 - \frac{A1}{A1+A2} \times 100 \right)}{W}$$

Avec :

W1 : masse du produit récupéré dans la fiole.

W : masse du gasoil injecté.

A1 : pourcentage de l'essence donné par l'analyse chromatographe

A2 : pourcentage du gasoil donné par l'analyse chromatographique.

- **Etapes de l'analyse chromatographique pour la détermination de la micro activité**
  - Allumer le PC
  - Allumer le chromatographe
  - Appuyer sur la touche **système**
  - Allumer la flamme du canal 2 en appuyant simultanément sur le bouton **IGNIT** et le briquet à étincelle
  - Donner au chromatographe un temps suffisant pour se stabiliser.
  - Revenir au bureau du PC, double clic sur l'icône raccourci **N2000**
  - Il s'affiche la fenêtre (1) pour le choix du canal, **choisir le chemin2, puis un clic sur OK,**
  - Une autre fenêtre (2) s'ouvrira.
  - Un clic sur la troisième icôneen haut à la droite de cette fenêtre. la traduction anglaise de l'icône est **Acquire Data**.

- Une troisième fenêtre, **on ligne(3),** s'ouvrira. A la droite de cette dernière, huit cases pour le réglage de quelques paramètres de l'analyse, Cliquer sur la 7^{ieme} case
- Réduire le temps de l'analyse de 60min à 15min puis un clic sur **OK**
- Réduire la fenêtre **(3)** puis le programme **N2000** pour revenir au bureau du PC
- Un double clic sur l'icône **N2010,** une fenêtre avec deux GC s'affiche,
- un clic sur le GC du côté gauche, une fenêtre **(4)** avec une icône bleu **N2010** s'affichera.
- Réduire la fenêtre **(4)**
- Préparer 0,4 µL d'échantillon dans une micro-seringue adéquate, en s'assurant d'avoir chassé toutes les bulles d'air.
- Rétablir la fenêtre **on ligne (3)**
- Cliquer sur la 1^{iere} et 8^{ieme} case de la fenêtre **(3)**, injecter l'échantillon puis appuyer sur **Start** du GC. Ces trois opérations doivent être réalisées en un laps de temps très court. La seringue doit être retirée immédiatement après l'injection.
- Une fois l'analyse terminée (15 min après l'injection), un tableau récapitulatif de tous les tests s'affiche sur le bureau.
- Cliquer sur **S (Save)** pour enregistrer le dernier résultat.
- Rétablir la page **N2010**
- Aller vers l'icône **(ouvrir fichier**) et cliquer une seul fois
- Aller vers la fenêtre qui s'affiche au milieu, cliquer sur la petite fléchette.
- Choisissez **[*dat],** puis un double clic sur le dernier résultat de la liste, il doit correspondre à notre dernier test, assurez-vous en vérifiant la date.
- La liste de tous les piques obtenus par l'analyse chromatographique s'affiche en bas.
- Cliquer sur l'icône **(5)** tout à fait en bas marquée par un tableau bleu avec un **G** à l'intérieur et en fin le résultat final, % gas et % diesel, s'affiche, *OUF*
- Passer au calcule en utilisant la formule connue.

Figure IV.2. L'appareil WES-1D Auto MAT Unit

Figure IV.3. Le gasoil standard comme charge pour le réacteur à lit fixe.

Figure IV.4. Les produits finis du craquage catalytique.

Tableau IV.2. Les résultats de la micro activité du catalyseur régénéré pendant le mois de mars 2019 : (les analyses de la micro activité sont effectuées une fois par semaine).

Les jours	10 mars	17 mars	24 mars	31 mars
MA	65,1	64,3	68,6	68,1

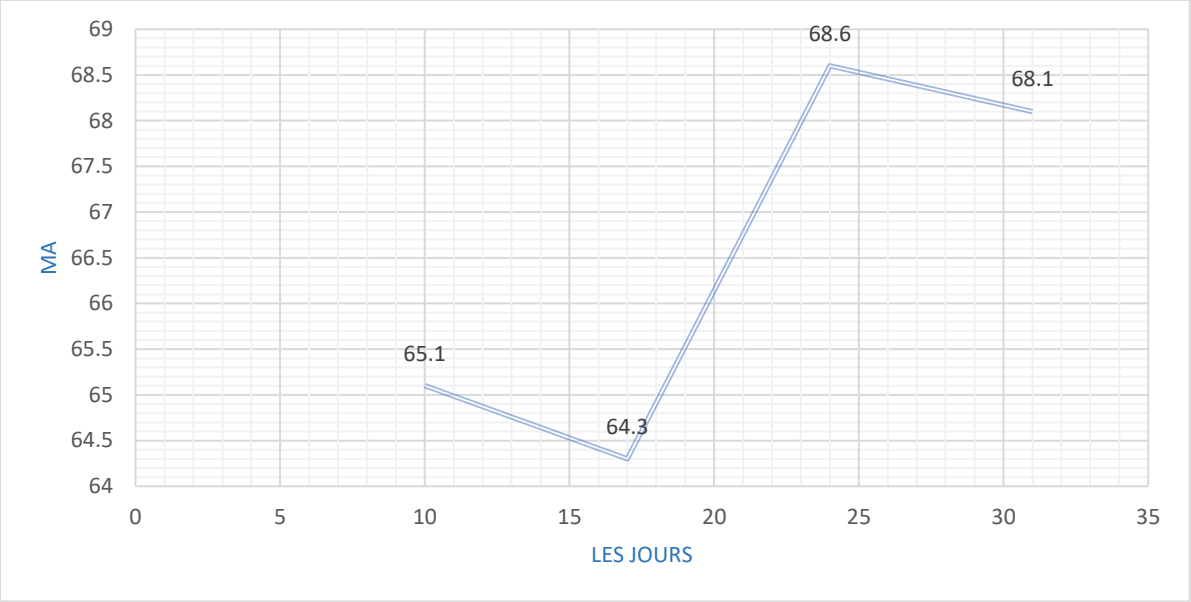


Figure IV.5. Variation de la micro activité du catalyseur régénéré pendant le mois de mars 2019.

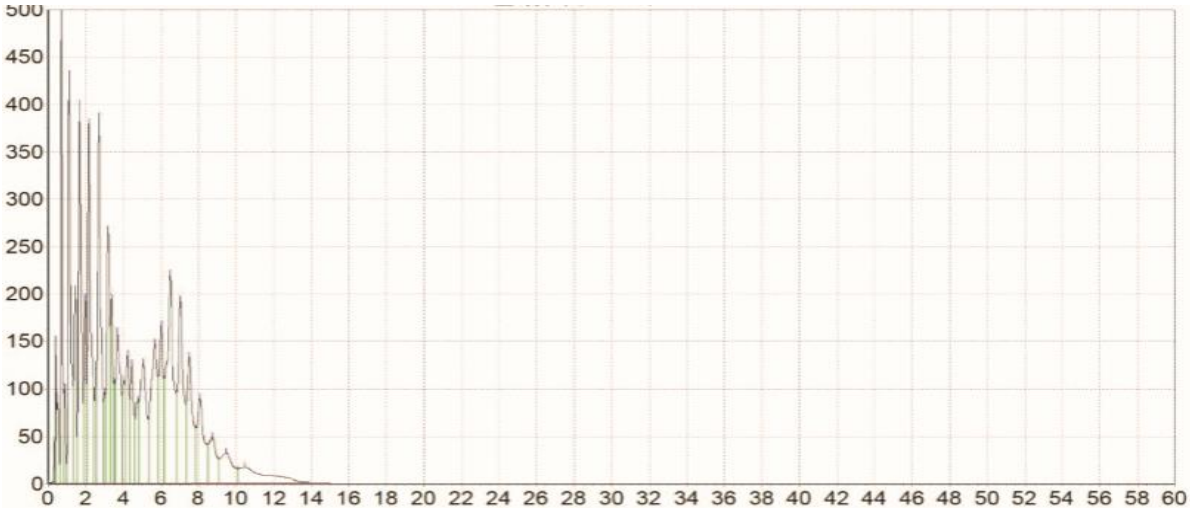


Figure IV.6. Chromatogramme CPG des produits de réaction de craquage du gasoil standard par le catalyseur ACHIEVE®-276 et promoteur de combustion CP®5(x= minute, y= millivolt).

Interprétation et Discussion :

La nature et la dose du catalyseur du système réaction-régénération peuvent toutes directement influencer le changement de la profondeur de réaction et de la distribution du produit, elles peuvent causer la variation du niveau hydrométrique en bas de la colonne et de l'opération de toute la colonne.

Au début, la quantité de catalyseur frais au niveau du système réaction-régénérateur est 45-55 tonnes avec une micro activité de 80 (%) poids.

Après certains temps, la micro activité de catalyseur régénéré diminue, comme indiqué dans la **Figure IV.5**, en raison de la perte de la quantité du catalyseur régénéré au cours de la réaction, c'est pour cela, on doit donc régler à temps la dose du catalyseur frais selon le changement de la nature du catalyseur et de la matière première pour assurer la quantité du produit.

La dose du catalyseur frais injecte quotidiennement est d'environ 600 kg jusqu'à 1tonne par jour, avec une quantité du promoteur de combustion CP®5 égale environ 10 kg/semaine

IV.4. Les conditions opératoires

Il existe plusieurs conditions opératoires utilisées dans le RFCC, nous essayons de présenter ci-dessous quelques conditions :

IV.4.1. Température

Elle est d'ordre de 550°C, elle accélère la vitesse de la réaction, si la température augmente ; le rendement en essence diminue et le coke diminue aussi.

IV.4.2. Pression

L'augmentation de la pression favorise la conversion ainsi que la production des gaz et l'essence produite aura caractère oléfinique.

Le rendement diminue, le nombre d'octane diminue et la production de coke augmente

(P < 2bars).

IV.4.3. Vitesse spatiale

La vitesse spatiale ou V.V.H est le rapport du débit volumique de la charge sur le volume du catalyseur, à mesure que le débit de la charge augmente, la vitesse spatiale augmente ce qui implique le temps de contact diminue et le degré de conversion diminue

IV.5. Rendement de charge résidu et de produits finis de l'unité RFCC d'Adrar

Tableau IV.3. Rendement de l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar (Année 2019).

Charge et produits (T/J) (mars 2019)	Charge résidu (BRA) (T/J)	Dry gas (T/J)	GPL (T/J)	Gasoline (T/J)	Diesel (T/J)	Slurry (T/J)	Coke (T/J)
21	510	30	82	246	89	8	55
22	562	36	115	240	95	14	62
23	587	35	101	247	144	8	52
24	569	36	97	229	135	19	53
25	568	40	101	251	103	8	65
26	578	40	95	252	123	15	53
27	536	36	101	234	104	9	52
28	525	32	91	235	105	13	49
29	535	31	92	244	109	12	49
30	537	39	83	235	107	13	53
31	527	36	86	223	108	16	58

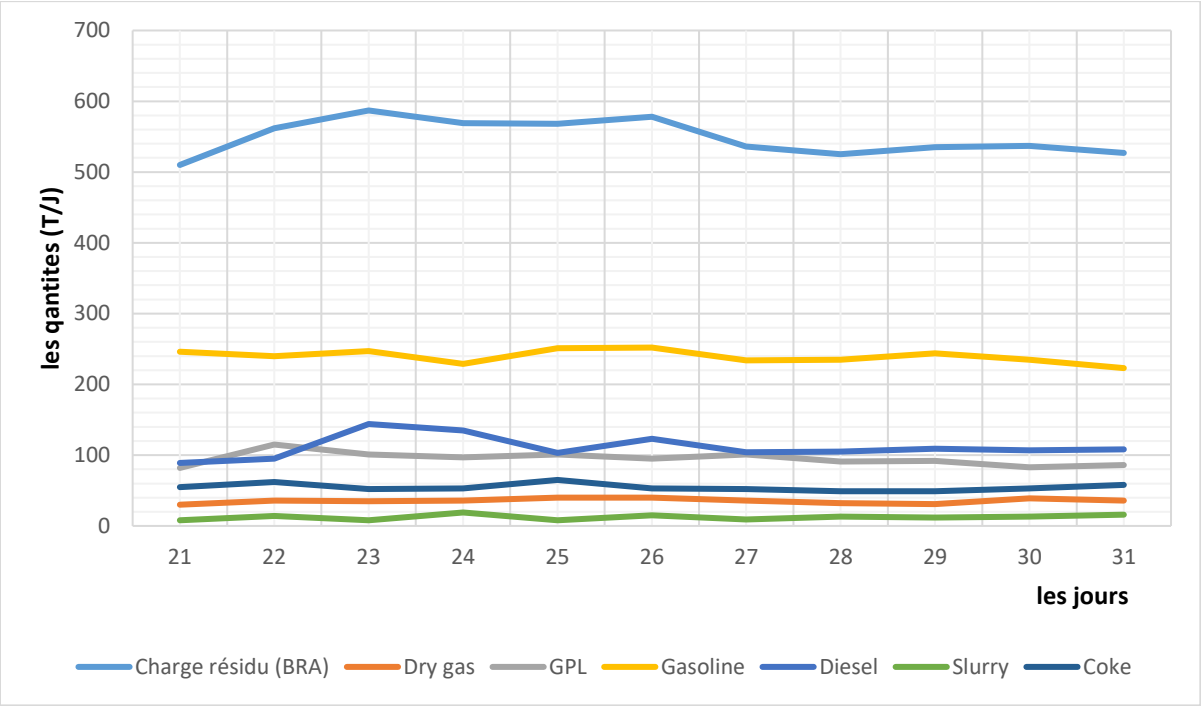


Figure IV.6. Variation du rendement de charge et produits de l'unité RFCC pendant 11 jours

Interprétation et Discussion :

Sur cette courte période on constate que la conversion atteint son maximum pour une charge en résidu de 587 T/J.

La plus faible conversion est obtenue avec une charge en résidu de 510 T/J.

Le rendement optimal en essence est de 44 % de charge résidu à une valeur de 252 T/J alors que le rendement le plus faible est de 40 % de charge résidu.

Le rendement élevé en essence est expliqué par la composition chimique de la charge et l'objectif visé par le raffineur.

La production d'essence augmente c'est à dire la teneur en paraffine de la fraction saturée diminue alors que la teneur en naphtènes augmente.

La formation de coke et de gaz est petite, cela signifie que la teneur en paraffines est diminuée.

Le rendement en gasoil est diminué en raison d'une composition chimique de la charge qui pourrait avoir des cycles alkylés. Ces alkyles se détachent des structures et se

comportent comme des paraffines ou des oléfines ainsi que le but de l'unité est d'orienter le craquage vers la production maximum d'essence (50%) et des GPL.

IV.7. Influence de propriétés de charge sur les rendements [1]

La propriété la plus simple qui influence directement les rendements est la densité de la charge, elle indique le degré de saturation des molécules.

Ainsi une faible densité est l'indice d'une forte teneur en hydrogène qui traduit le potentiel de la charge à se convertir facilement en produits nobles comme l'essence ou les gaz liquéfiés.

A l'inverse, une forte densité est l'indice d'une aromaticité élevée qui traduit la résistance de la charge au craquage et son potentiel à donner des huiles lourdes aromatiques comme HCO et Slurry.

Certaines propriétés caractérisent le degré de la pollution de la charge, elles influencent le bilan thermique et la stabilité du catalyseur.

C'est le carbone résiduel qui est l'indice principal de la présence de résidu.

En général l'augmentation du carbone résiduel implique également une augmentation de la teneur en asphaltènes et en métaux comme le nickel et le vanadium.

Un carbone résiduel élevé est synonyme d'augmentation du rendement en coke et de la température du régénérateur ; la simultanéité de la présence de métaux entraine une consommation plus importante du catalyseur afin de maintenir son activité.

La conséquence indirecte de l'augmentation de la température du régénérateur est la diminution de la conversion.

Enfin d'autres propriétés influencent directement le bilan thermique et indirectement les rendements, telles que l'intervalle de distillation et la viscosité ; ces deux propriétés influencent la qualité de l'atomisation et de la vaporisation de la charge dans le réacteur.

Une forte viscosité et un point final de distillation trop élevé expliquent la formation d'un coke parasite additionnel qui entraine l'augmentation de la température du régénérateur et la diminution de la conversion.

IV.6. Qualités des produits finis

Les qualités des produits de la réaction de craquage catalytique sont liées de façon complexe à la qualité de la charge, aux conditions opératoires, aux propriétés et à la structure du catalyseur mais également à la technologie employée [1].

IV.6.1. Indices de la qualité d'essence normale

L'essence produite (50% environ de rendement) est de qualité moyenne (RON 92-MON 89) Elle doit subir des traitements pour éliminer les mercaptans à odeur désagréable et corrosifs.

Tableau IV.4. Indices de la qualité d'essence normale 10 mars 2019.

Propriétés	Spécifications	Résultats
Densité 15/4	0.710 -0.765	0,7283
Tension de vapeur (Bar)	0.800 Max	0,672
Doctor test	Négatif	Négatif
Nombre d'octane recherche (RON)	89 Min	91,1

IV.6.2. Indices de la qualité de diesel

La coupe moyenne issue du craquage catalytique, que l'on appelle LCO (Light Cycle Oil) est trop dense, trop riche en soufre et en aromatiques.

Les aromatiques étant réfractaire au craquage catalytique conservent leurs structure et se retrouvent à forte teneur dans le gasoil, ce qui abaisse son indice de cétane.

Le gasoil de RFCC est non conforme donc les raffineurs introduisent ce dernier dans le brut pour récupérer des quantités importantes d'hydrocarbures et de les valoriser.

Tableau IV.5. Indices de la qualité de diesel 10 mars 2019.

Propriétés	Spécifications	Résultats
Densité 15/4 (g/cm^3)	0.81 -0.86	0,9193
Couleur	2.5 Max	1,9
Point d'éclair (°C)	55 Min	75
Point d'écoulement (°C)	-12 Min	-33
Indice de cétane	20 Min	26,4

IV.8. Calcul de réacteur

Bilan matière du réacteur

Pour vérifier le bilan matière du réacteur à lit fluidisé de l'unité RFCC, nous avons effectué les calculs suivants :

- **IV.8.1 Volume de la charge :**

$$V_{ch} = \frac{G_{ch}}{\rho_4^{20}} \quad \text{.....(IV.1)}$$

Où :

G_{ch} : le débit de la charge en kg/h (est égale 32300 kg/h)

ρ_4^{20} : la masse volumique de la charge en (kg/m^3) est égale877 m^3/kg

Donc :

$$V_{ch} = \frac{32300}{877} = \mathbf{36,8301\ m^3}$$

- **IV.8.2. Volume du catalyseur dans le réacteur :**

$$V_{cat}^{r} = \frac{V_{ch}}{W} \text{.....(IV.2)}$$

Où :

V_{ch} : est le volume de la charge en

W : est la vitesse spatiale (0,5 – 2,5 h^{-1})

Donc :

$$V_{cat}^{r} = \frac{36,8301}{1,5} = \mathbf{24,5534\ m^3}$$

- **IV.8.3. La masse du catalyseur dans le réacteur :**

$$M_{cat}^{r} = V_{cat}^{r} \times \rho_{cat} \text{..... (IV.3)}$$

V_{cat}^{r} : Volume du catalyseur dans le réacteur

ρ_{cat} : La masse volumique apparente (700 – 750 Kg/m^3)

Donc :

$$M_{cat}^{r} = 24,5534 \times 750 = \mathbf{18415,05\ kg}$$

- **IV.8.4. <u>Volume du lit fluidisé :</u>**

$$V^r_{cat} \times \rho_{cat} = V^{fluide}_{cat} \times \rho_{fluide} \Rightarrow V^{fluide}_{cat} = \frac{\rho_{cat}}{\rho_{fluide}} \times V^r_{cat} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \textbf{(IV.4)}$$

Où :

V^r_{cat} : Le volume du catalyseur dans le réacteur en m^3

ρ_{cat} : La masse volumique de catalyseur en kg/ m^3

ρ_{fluide} : Masse spécifique du catalyseur dans le lit fluidisé (ρ_{fluide}= 400 Kg /m^3)

Donc :

$$V^{fluide}_{cat} = \frac{750 \times 24{,}5534}{400} = \mathbf{46{,}0376\ m^3}$$

- **IV.8.5. <u>Débit du catalyseur passant à travers le réacteur :</u>**

$$G_{cat} = 60 \times \frac{M^r_{cat}}{\zeta} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \textbf{(IV.5)}$$

Où :

M^r_{cat} : La masse du catalyseur dans le réacteur en kg

ζ : Temps de séjour du catalyseur dans le réacteur (5 – 12 mn).

Donc :

$$G_{cat} = 60 \times \frac{18415{,}05}{10} = \mathbf{110490{,}3\ kg/h}$$

- **IV.8.6. <u>Vapeur d'eau pour le stripage :</u>**

La vapeur d'eau pour stripper le catalyseur est de (2 -3) % par rapport à la charge.

$$G_{ve} = (2{,}5/\ 100) \times G_{ch} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \textbf{(IV.5)}$$

Où :

G_{ch} : le débit de la charge en kg/h (est égale 30200 kg/h)

Donc :

$$G_{ve} = (2{,}5/\ 100) \times 32300 = \mathbf{807{,}5 kg/h}$$

- **IV.8.7. <u>Taux de conversion :</u>**

La conversion (C) d'une charge est le pourcentage de charge converti en coke et en produits plus légers que le LCO (Light Cycle Oil) ou slurry.

$$C = (\%_{gaz} + \%_{ess} + \%_{coke} + \%_{perte})$$

Où :

$\%_{gaz}$: Le pourcentage de charge converti en gaz

$\%_{ess}$: Le pourcentage de charge converti en essence

$\%_{coke}$: Le pourcentage de charge converti en coke

$\%_{perte}$: Le pourcentage de charge converti en perte

Donc :

C =19 + 42,5 + 9 + 0,5 =**71 %**

- **IV.8.8. <u>Masse du coke non brûlé :</u>**

Elle est de l'ordre de 0,224% par rapport à la charge.

$$M_{coke} = (0{,}224 / 100) \times G_{ch} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (IV.6)$$

Donc :

M_{coke}= (0,224 / 100) × 32300 = **72,352 kg/h**

- Le bilan de matière est représenté dans le tableau suivant :

Tableau IV.6. Bilan de matière pour l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar (Année 2018).

Description	Value		
	W%	Kg/h	t/a
Entrée			
Charge BRA	100	32300	258400
Vapeur d'eau	2,5	807,5	6460
Catalyseur	342,059	110490,3	883922,4
Coke non brulé	0,224	72,352	578,816
Total	----------	**143670,152**	**1149361,216**

Sortie			
Dry gaz	5	1615	12900
LPG	14	4522	36200
Essence	42.5	13728	109800
Diesel (LCO)	23	7429	59400
Slurry	6	1938	15500
Coke	9	2907	23300
Coke non brulé	0,224	72,352	578,816
Vapeur d'eau	2,5	807,5	6460
Catalyseur	342,059	110490,3	883922,4
Perte	0.5	161	1300
Total	----------	**143670,152**	**1149361,216**

Bilan thermique du réacteur :

Dans cette partie nous avons vérifié le bilan thermique du réacteur à lit fluidisé de l'unité RFCC pour but de déterminer la quantité d'énergie thermique à l'entrée et sortie du réacteur et les pertes de chaleur, si pour cela nous avons effectué les calculs suivants :

- **Calcul des enthalpies à l'entrée du réacteur :**
  - **IV.8.9. <u>Enthalpie de la charge :</u>**

$$h = [50,2 + 0,109t + 0,00014t^2] \times (4 - d^{15}) - 73,8 \quad \text{(IV.7)}$$

Où :

d^{15} : la densité de la charge à 15˚C est égale (0,88 kg/m^3)

t : la température de la charge à l'entrée du réacteur (210 ˚C)

Donc :

$$h = [50,2 + 0,109\times210 + 0,00014\times210^2] \times (4 - 0,88) - 73,8$$

h = 173,503 kcal/kg

- **IV.8.10. <u>Enthalpie du catalyseur :</u>**

$h_c = C_p \times t_c$…….. (IV.8)

Où :

C_p : la chaleur spécifique du catalyseur donnée par le fournisseur (0,23 – 0,26 kcal/kg. ˚C)

t : la température d'entrée du catalyseur (688,4 ˚C)

Donc :

$h_c = 0,25 \times 688,4$

h_c= 172,1 kcal/kg

- **IV.8.11. <u>Enthalpie de la vapeur d'eau injecté dans la ligne de transfert :</u>**

$h_{ve} = C_{ve} \times t$…….. (IV.9)

Où :

C_{ve} : la chaleur spécifique du vapeur d'eau (0,724 kcal/kg. ˚C)

Donc :

$h_{ve} = 0,724 \times 210$

h_{ve} = 152,04 kcal/kg

- **IV.8.12. <u>Enthalpie de la vapeur d'eau de purge :</u>**

$h_{vp} = C_{ve} \times t$…….. (IV.10)

Donc :

$h_{vp} = 0,724 \times 100$

h_{vp} = 72,4 kcal/kg

- **Calcul des enthalpies à la sortie du réacteur**
  - **IV.8.13. <u>Enthalpie des gaz :</u>**

$h_g = \Sigma X_i \times h_i$ …….. (IV.10)

Où :

X_i : le pourcentage de chaque composant (%)

h_i : l'enthalpie de chaque composant (kcal/kg)

Tableau IV.7. Calcul l'enthalpie des gaz.

Composition	X_i%	h_i (kcal/kg)	$X_i \times h_i$ (kcal/kg)
H_2S	4,789	126,5	**6,058**
H_2	1,154	1600,0	**18,464**
méthane	5,885	468,0	**27,541**
éthylène	11,540	340,0	**39,236**
éthane	5,077	450,0	**22,846**
propane	23,082	430,0	**99,252**
Propène	7,502	182,0	**13,653**
n.butane	20,774	440,0	**91,405**
i.butane	3,463	430,0	**14,890**
i.butène	6,925	398,0	**27,561**
n.butane	9,809	397,7	**39,010**
Total	100%	-------	**399,943**

Donc :

h_g = 399,943 (kcal/kg)

- **IV.8.14. <u>L'enthalpie de (l'essence, diesel, slurry) :</u>**

$$h = [50,2 + 0,109t + 0,00014t^2] \times (4 - d^{15}) - 73,8 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (IV.11)$$

Donc :

Tableau IV.8. Illustre les résultats du calcul de l'enthalpie de (l'essence, diesel, slurry) :

Les produits	t (˚C)	d^{15} (kg/m^3)	h (kcal/kg)
Essence	500	0,728	**384,136**
Diesel	500	0,937	**354,101**
Slurry	500	1,0524	**337,980**

- **IV.8.15. <u>L'enthalpie de (la vapeur d'eau, catalyseur, coke) :</u>**

$$h_i = C_i \times t_s \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (IV.12)$$

Où :

$C_{ve.s}$:la chaleur spécifique du vapeur d'eau à la sortie du réacteur (0,511kcal/kg. ˚C)

C_p : la chaleur spécifique du catalyseur donnée par le fournisseur (0,23 – 0,26 kcal/kg. ˚C)

C_{coke} : la chaleur spécifique du coke (0,3 kcal/kg. ˚C)

Donc :

Tableau IV.9. Illustre les résultats du calcul de l'enthalpie de (la vapeur d'eau, catalyseur, coke):

Les produits	t (˚C)	C_i(kcal/kg. ˚C)	h_i (kcal/kg)
La vapeur d'eau	500	0,511	**255,500**
Catalyseur	500	0,25	**125**
Coke	500	0,3	**150**

- **IV.8.16. <u>Enthalpie des pertes :</u>**

On considère que les pertes sont constituées de gaz, essence et du coke, donc l'enthalpie des pertes sont la moyenne de ces produits.

Tableau IV.10. L'enthalpie des pertes.

Produits	G_i(kg/h)	X_i mass	h_i (kcal/kg)	$X_i \times h_i$ (kcal/kg)
Gaz	6137	0,270	399,910	**107,975**
Essence	13728	0,66	384,136	**235,529**
Coke	2907	0,07	150,000	**10,500**
Totale	**22772**	**1**	**---------**	**354,004**

Donc : h_{perte} = 354,004 (kcal/kg)

- Le bilan thermique est représenté dans le tableau suivant :

Tableau IV.11. Bilan thermique pour l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar (Année 2018).

Produits	T (°C)	G_i (kg/h)	h_i(kcal/kg)	Q (kcal/h)
Entrée				
Charge	210	32300	535,133	**17284795,9**
Vapeur d'eau de purge	100	588,235	72,4	**42588,214**
Vapeur d'eau dans T de transfert	210	330,882	152,04	**50307,299**
Coke non brûlé	688,4	72,352	189,000	**13674,528**
Catalyseur	688,4	110490,3	172,1	**19015380,63**

Total	**------**	**143781,769**	**--------**	**36406746,571**
Sortie				
Gaz	500	6137	399,943	**2454450,191**
Essence	500	13728	384,136	**5273410,008**
Diesel	500	7429	354,101	**2630616,329**
Slurry	500	1938	337,980	**655005,24**
Coke	500	2907	150	**436050**
Coke non brûlé	500	72,352	189	**13674,528**
Perte	500	161	354,004	**56994,644**
Catalyseur	500	110490,3	125	**13811287,5**
Vapeur d'eau	500	807,5	255,500	**206316,25**
Total	**------**	**143670,152**	**--------**	**25537804,69**

- **Calcul de la chaleur de la réaction :**

$$Q_r = \frac{\Delta Q}{G_{ch}} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \textbf{(IV.13)}$$

Avec :

$\Delta Q = Q_s - Q_e$

$$Q_r = \frac{25537804{,}69 - 36406746{,}571}{32300}$$

Q_r = - 336,500 kcal/kg

IV.9. Calcul de la colonne de fractionnement:

On a les données suivantes :

- La température d'entrée à la colonne : $\mathbf{T_e}$=500 °C,
- La pression d'entrée au fond de la colonne $\mathbf{P_e}$= 3 atm

IV.9.1 Nombre de plateaux :

- Pour le reflux froid : 3 plateaux.
- Du reflux froid de la colonne jusqu'au soutirage du gas-oil léger : 12 plateaux.
- Pour le reflux circulant intermédiaire : 3 plateaux.
- Du reflux intermédiaire jusqu'au soutirage du gas-oil lourd : 7 plateaux.
- Du gas-oil lourd jusqu'au fond de la colonne : 5 plateaux.

Donc : **N** = 3 +12 + 3 + 7 + 5

N= 30 plateaux

IV.9.2. Quantité de vapeur d'eau :

- Quantité entrée avec la charge pour le stripage du catalyseur :

  Z_1 = 388,23 Kg/h

- Pour le stripage du liquide au fond de la colonne :

  Z_2= [(1,2 – 4,8)/100] × charge ……..(IV.14)

  Z_2 = (1,2 /100) × 32300

  Z_2 = 387.6 Kg/h

- Pour le stripage du gas-oil léger :

  Z_3= (0,01- 0,02) × $G_{g.l}$

  Z_3= 0,01 × 7429

  Z_3 = 74,29 Kg/h

IV.9.3. Température au sommet de la colonne :

- **IV.9.3.1. La pression au sommet de la colonne :**

$$P_s = P_e - \frac{N * \Delta P}{760} \quad \text{……..(IV.15)}$$

ΔP : Perte de charge par plateau, ΔP = 5mmHg

$$P_s = 3 - \frac{30 * 5}{760} = 2{,}8 \text{ atm}$$

- **IV.9.3.2. La quantité du reflux froid :**

$G_{r.f}$ = 2G_{ess}……..(IV.16)

$G_{r.f}$ = 2 × (13728)

$G_{r.f}$ = 27456 Kg/h

- **IV.9.3.3. Pression partielle des vapeurs d'essence :**

$$p_{ess} = P_e * \frac{N_{ess} + N_{e.f}}{N_{ess} + N_{r.f} + N_{ve} + N_g} \text{……..(IV.17)}$$

$$P_{ess} = 2{,}8 \frac{\frac{13728}{98} + \frac{27456}{98}}{\frac{13728}{98} + \frac{27456}{98} + \frac{1880{,}14}{18} + \frac{6137}{35}} = 1.68 \text{ atm}$$

Pour dessiner la courbe de flash à 1 atm, on utilise la corrélation de **NELSON** et **HARVY**.

La température de soutirage de l'essence est le point initial de la courbe de flash à 1,68 atm.

D'où: T = 90 °C

IV.9.4. <u>Température de soutirage du gas-oil léger :</u>

- **IV.9.4.1 Quantité de reflux du gas-oil léger :**

$G_{r.g.l}$ = 2 $G_{g.l}$……..(IV.18)

$G_{r.g.l}$= 2 × 7429

$G_{r.g.l}$= 14858 Kg/h

- **IV.9.4.2 Pression de soutirage du gas-oil léger :**

$$P_{s.g.l} = P_e - \frac{N * \Delta P}{760} \text{……..(IV.19)}$$

$$P_{s.g.l} = 3 - \frac{15 * 5}{760}$$

$P_{s.g.l} = 2{,}90$ **atm**

- **IV.9.4.3 Pression partielle des vapeurs du gas-oil léger :**

$$P_{g.l} = P_{s.g.l} \frac{N_{gl} + N_{rgl}}{N_{gl} + N_{rgl} + N_g + N_{ve} + N_{ess}} \quad \text{.....(IV.20)}$$

$$P_{g.l} = 2{,}9 \frac{\frac{7429}{148{,}93} + \frac{14858}{148{,}93} +}{\frac{7429}{148{,}93} + \frac{14858}{148{,}93} + \frac{13728}{98} + \frac{6137}{35} + \frac{1880{,}14}{18}} \quad P_{g.l} = 0{,}76 \text{ atm}$$

La température de soutirage du gas-oil léger est le point initial de la courbe de flash à 0,76 atm. D'où: T = 190 °C

IV.9.5. <u>La température au fond de la colonne :</u>

La température au fond de la colonne est : **$T_f = T_e$ – (40 - 60°C)……..(IV.21)**

$T_f = 500 - 60$

T_f = 440 °C

IV.9.6. <u>Bilan thermique de la colonne :</u>

Tableau IV.12. Bilan thermique de la colonne de fractionnement pour l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar.

Produits	G_i [kg/h]	T [°C]	Enthalpie [Kcal/Kg]		Q [Kcal/h]
			h_v	h_l	
Entrée					
Gaz	6137	500	399,943		**2454450,191**
Essence	13728	500	384,136		**5273410,008**
Gas-oil léger	7429	500	354,101		**2630616,329**
Reflux froid	27456	40		18,315	**603318,689**
V.E (réacteur)	919,117	500	152.04		**50307,299**
V.E (du stripage)	850.12	210	236,380		**227166,616**
Slurry	1938	440	337,980		**655005,24**

Total	**58457.237**				**238243723.8**
Sortie					
Gaz	6137	90	399.943		**2454450,191**
Essence	13728	90	384.136		**5273410,008**
Gas-oil léger	7429	210		354.101	**2630616,329**
Reflux froid	27456	90	384.136		**50307,299**
V.E (réacteur)	919,117	90	65.16		**94280,264**
V.E (stripage)	850.12	90	65.16		**98578,856**
Slurry	1938	440	337.980		**655005,24**
Total	58457.237				**11167648.19**

- **IV.9.6.1 Calcul ΔQ :**

La différence entre les quantités de chaleur doit être extraite par le reflux intermédiaire.

$$\Delta Q = Q_e - Q_s$$

ΔQ = 227076075.6 Kcal/h

IV.9.7. <u>Dimensionnement de la colonne :</u>

- **IV.9.7.1 Le diamètre de la colonne :**

Pour calculer le diamètre de la colonne il faut connaître la section de la colonne la plus chargée de vapeurs et d'habitude cette section se trouve au sommet.

- **IV.9.7.2 Débit des vapeurs au sommet :**

$G_{vap} = G_{ess} + G_{reflux} + G_{Ve} + G_{gaz}$

On a :

G_{vap}= 13728 + 27456 +1880,140 + 6137

G_{vap}= 49201.14 Kg/h

- **IV.9.7.3 Volume des vapeurs au sommet :**

Le débit volumique est calculé d'après la formule suivante **:**

$$V_{vap} = 22{,}4 \frac{273 + T_s}{273} * \frac{1}{P_s} * \frac{1}{3600} * \sum N \quad \text{.....(IV.22)}$$

D'où:

V : débit volumique des vapeurs (m^3/h)

V_m : débit molaire des vapeurs (mol/h) v_m=22.4 (mol/h)

P_S : Pression au sommet de la colonne

T_S : Température au sommet de la colonne

Avec :

P_S = 2.8

T_S = 186°C

On calcul d'abord le nombre de moles des vapeurs au sommet :

$$\sum N = \frac{G_{ess} + G_{reflux}}{M_{ess}} + \frac{G_{Ve}}{M_{Ve}} + \frac{G_{gaz}}{G_{gaz}} \text{.....(IV.23)}$$

$$\sum N = \frac{13728 + 49201.14}{98} + \frac{1880,140}{18} + \frac{6137}{35}$$

$$\sum N = 921.929 \text{ Moles/h}$$

Donc le volume des vapeurs est :

$$V_{vap} = 22,4 \frac{273+186}{273} * \frac{1}{2,8} * \frac{1}{3600} 921.929$$

V_{vap}=3.444 m^3/h

- **IV.9.7.4 La masse volumique des vapeurs à T = 90 °C :**

$$\rho_{vap}^{90°C} = \frac{G_{vap}}{3600 V_{vap}} \text{.....(IV.24)}$$

$$\rho_{vap}^{211,5°C} = \frac{49201.14}{3600 * 3.444}$$

$$\rho_{vap}^{90°C} = 3.968 \text{ Kg/m}^3$$

- **IV.9.7.5 La masse volumique du liquide à T=90 °C :**

La masse volumique du liquide à température **t** est donnée par l'équation suivante :

$$\rho_{Liquide}^{90°C} = \rho_4^{20} - \alpha(T - 20) \text{.....(IV.25)}$$

Sachant que : $\alpha = 0,000857$

ρ_4^{20}= 0.730 **kg/m³**

ρ_4^{20} : Masse volumique à 20°C

$$\rho_{liquide}^{90°C} = 0,730 - 0,000857(90-20) = 0,670$$

$$\rho_{Liquide}^{90°C} = 670.01 \text{ Kg/m}^3$$

- **IV.9.7.6 La vitesse maximale des vapeurs :**

La vitesse admissible des vapeurs est donnée par la formule de **SOUDERS BROWN** :

$$W_{max} = k * \sqrt{\frac{\rho_{Liquide} - \rho_{vap}}{\rho_{vap}}} \text{ .....(IV.26)}$$

D'ou:

W_{max}: la vitesse maximale de vapeur.

$\rho_{liquide}$: masse volumique de liquide**.**

ρ_{vapeur}: masse volumique de vapeur.

K : facteur de vitesse de vapeur.

$$W_{max} = (0,05\text{-}0,08)\sqrt{\frac{\rho_{Liquide} - \rho_{vap}}{\rho_{vap}}}$$

$$W_{max} = 0,06\sqrt{\frac{670.01 - 3.968}{3.968}}$$

$$W_{max} = \mathbf{0,776 \text{ m/s}}$$

IV.9.8. <u>La section de la colonne :</u>

$$S = \frac{V_{vap}}{W_{max}} \text{ .....(IV.27)}$$

Connaissant la valeur de V et W on calcul la section :

$$S = \frac{3.444}{0.776}$$

$$S = \mathbf{4.438 \text{ m}^2}$$

D'où le diamètre de la colonne :

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \Rightarrow D = \sqrt{\frac{4*4.438}{3,14}}$$ **……..(IV.28)**

$4D$ **= 2,38 m**

Le diamètre design est : D_{disign} = 3m

IV.9.9. <u>La hauteur de la colonne :</u>

La hauteur totale de la colonne est donnée par l'équation suivante :

H_T=h_1+h_2+h_3+h_4 +h_P

Ou :

H_T :La hauteur totale de la colonne .

h_1 : La hauteur de l'espace libre au-dessus du plateau.

h_2:La hauteur de la zone de rectification.

h_3:La hauteur de la zone d'expansion.

h_4:La hauteur de la zone d'épuisement.

h_P: L'espace entre plateaux.

- **La hauteur de l'espace libre au-dessus du plateau**

h_1 =D_{design}/2 **……..(IV.29)**

h_1=$\frac{3}{2}$ = 1,5 m

D_{design} : diamètre de la colonne (cas design) ; **h1**=0.69m

- **La hauteur de la zone de rectification**

h_2= (N_R-1)h_P**……..(IV.30)**

h_2=(30-1)0.69

H_2= 20.01 m.

ou :

N_R: Nombre des plateaux dans la zone de rectification.

h_P: Espace entre les plateaux (0.69m).

- **h_3 : la hauteur de la zone d'alimentation**,

Elle est déterminée en tant d'espacement entre 4 plateaux.

h_3 = 0,69 × (4-1) ……..(IV.31)

h_3=2.07m.

- **h_4**: correspond au niveau du liquide du fond de la colonne jusqu'au dernier plateau, elle est comprise entre 1et 2m.

  Soit : **h_4**= 2m.

Donc la hauteur est :

$$H_T = \sum H_i \Rightarrow H_T = 26{,}27 \text{ m}$$

La hauteur design est :

$$H_{disign} = 28{,}270\text{m}$$

Le diamètre et la hauteur calculée sont inférieurs à celles données par le design.

Conclusion générale

Le stage pratique au niveau de « **la raffinerie RA1D Sbaa ADRAR** » située au sud d'Algérie nous a permis d'explorer les différentes unités de cette raffinerie et plus particulièrement l'unique unité RFCC et de bien connaître les procédés de conversion utilisés pour la valorisation des hydrocarbures lourds dans le but d'avoir le maximum de produits à haute valeur marchande.

Le procédé de craquage catalytique est devenu l'un des plus importants procédés au sein d'une raffinerie moderne est souvent considéré comme étant le « cœur des raffineries » et joue un rôle économique primordial.

Le craquage en lit fluidisé a été introduit en Algérie dans le cadre de la construction de la raffinerie d'Adrar en 2006 et demeure jusqu'à nos jours une technologie non maitrisable en raison de ses problèmes d'exploitation lies a sa complexité.

La technologie du craquage catalytique type RFCC produit des rendements supérieurs en essence (environ 50% de la charge résidu), leur indice d'octane est élevé conforme aux spécifications commerciales, en outre des coupes gazeuses C3 et C4 riches en oléfines permettant de produire les composants d'essence à haute qualité, ainsi des coupes gazole recyclé dans la charge pour améliorer les rendements.

A l'issu de l'étude paramétrique de fonctionnements des sections réaction-régénération et fractionnement au niveau de l'unité RFCC de raffinerie d'ADRAR on peut conclure :

- Le rendement et les qualités des produits finis sont influencés par plusieurs facteurs particulièrement dans la section réactionnelle, en outre influencés par les propriétés de la charge et par la structure du catalyseur.
- La conversion de la charge BRA, les sélectivités et les rendements des diverses coupes de produits montrent une forte relation entre la nature de catalyseur et la distribution des produits.
- Les résultats obtenues sont inférieurs aux résultats designer nous concluants que la colonne de fractionnement de l'unité RFCC supporte la charge soumise à elle.

Références Bibliographies

Présentation de la Raffineries de Sbaa (SORALCHIN) « Archive et documentation officielle de la raffinerie –DRH/ SONATRACH »

[1] G. Lefebvre, chimie des hydrocarbures, Edition Technip, Paris 1978, p.131.

[2] J.P. Wauquier et autres, Le raffinage du Pétrole, tom 1 : Pétrole brut, Produits pétrolière, Schémas de fabrication, Edition Technip, Paris 1994, p.378.

[3] G.le febbvre , op.cit ,p.132.

[4] G. Guibet, Carburants et moteurs, tome 1 : Technologie, Energie, Environnement, Edition Technip, paris 1997, p.93.

[5] www. La dissertation.com.cours sur le craquage catalytique.

[6] Leprince et autres, Le raffinage du Pétrole, tome 3 : procédés de transformation, Edition technip, Paris 1998, p.175.

[7] A. Amosvidan: Oil and gas journal special, p.p. 4-47 Mai 1992.

[8] R.C. Hansford, Physical chemistry of hydrocarbons, Vol II, pp. 230-231 Academic press I.N.C.N.Y.1953.

[9] D. Decroocq et autres, op.cit.

[10] S. Otmani, valorisation des charges lourdes coumpoundées par le craquage catalytique, mémoire magister, université de Boumerdes 2005

[11] R. J. Hengstebeck, Petroleum processing principals and application, Departement standard oil Company (INDIANA).

[12] Jeanne Mager Stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 3,2002.

[13] D. Decroocq et autres, le craquage catalytique des coupes lourds, édition technique, paris 1978.

[14] P. Wuither, Raffinage et génie chimique, tome 1, Edition Technip, Paris 1972.

[15] A. Azouz, Cinétique chimique, Edition Berti, Alger 1978.

[16] J.C. Guibet, op.cit., p.96.

[17] N. Rouage, simulation du réacteur de craquage catalytique du gasoil, mémoire magister, université de Boumerdes 2005.

[18] J.P. Wauquier et autres, tome 1, op.cit., p.392.

[19] ibidem.

[20] M. Sitting, Catalytic cracking technic in review petroleum refin, Vol 31 N° 09, Sept 1952. Gulf publishing company publication.

[21] R.Sadeyhbeigi, fluid catalytic Craking: Design, operation and troubleshooting of FCC facilities, Gulf publishing company, Hosten tx, 2000.

[22] M. L. A. Gonc, alves et al, Effect of zeolite, kaolin and alumina during cracking of heavy petroleum residue evaluated by thermogravimetry. J Therm Anal Calorim 972515-519, 2009.

[23] M. SITTING: «Catalytic cracking technic in review petroleum refin ». Vol 31 N° 09, Sept 1952. Gulf publishing Company publication.

[24] J.HUI : « Les réacteurs catalytiques à lit fixe ». Chimie et industrie génie chimique. Vol 99, N° 8, Avril 1968.

[25] Christian Marcilly, Catalytic acido-basique, application au raffinage et à la pétrochimie.eds techip, paris 2003.

[26] J. F. LEPAGE : « Catalyse de contact ». Édition technip, Paris 1971.

[27] HAMDOUN Abdelkrim, valorisation des fractions lourdes par craquage catalytique sue des catalyseurs naturels (bentonite) et zéolithique(HY), mémoire de magister

[28] Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe, Chimie organique industrielle, traduction de la 3eme édition anglaise par Philippe et Brigitte Zahner

[29] J.O. NRIAGU: « Sulfure in the environnement ». Part II ecological impact, edition john Wiley and sons N.Y, 1978.

[1] Rapport final d'inspection R 203101 / Septembre 2015

[2] document consulte de SONATRACH

[3] M.L.A Gonc, alves et al, Effect of zeolithe, Kaolin and alumina during cracking of heavy petroleum residue evaluated by thermogravimetry. J Them Anal Calorim 97:515-919, 2009

[4] Hamdoun Abdelkarim, valorisations des fractions Lourdes par craquage catalytique sur des catalyseurs naturels (bontenite) et zéolithique HY, mémoire de Magister, 2011/2012

[6] R.J. HENGSTEBECK: « Petroleum processing principals and application » Department standard oil company (INDIANA).

[7] Anonime : « Craquage catalytique » I.F.P.Anonime : « Craquage catalytique » I.F.P.

[8] V. M. KORCHI, thèse de doctorat, Université Pierre & Marie Curie (1995).

[10] A. H. BAKHA, Mémoire de magister, Université de Boumerdes (1998).

[11] S.B.Waghmode; PhD thesis, India (2002).

[12] M. Guisnet, P. Magnoux, Stud. Surf. Sci. Catal., 88, p53, 1994

[15] Salima Otmani, mémoire de magister : la vélarisation de charges lourdes compoundes par le craquage catalytique, université de Boumerdes, 2006.

[16] P. Leprince, Le raffinage du pétrole, procédé de transformation, édition Technip 3, Paris 1998

[17] E, G Derouana, Catalysis by Zeolite, Studies in surface science and calalysis (B, Imelik Eds) , Elsevier, Amsterdam, p. 5, 1980.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] P. Leprince et autres, Le raffinage du Pétrole, tome 3 : procédés de transformation, Edition technip, Paris 1998.

[2] Wikipedia, chromatographie en phase gazeuse

[3] Annual Book of ASTM

[4] Livre Téchnique d'ingénieur**,** 2éme édition, 2001

Les annexes

Annexe A :

Détermination de certaines grandeurs physiques des charges :

1) **L'indice d'octane :**

L'indice d'octane est une propriété essentielle des carburantes autos. Il caractérise l'aptitude du carburant à brûler correctement dans un moteur à allumage commandé. Pour un moteur donné, l'apparition d'un fonctionnement anormal lié au carburant se traduit par un bruit métallique appelé cliquetis et par un échauffement du moteur. La détermination de l'indice d'octane est obtenue avec un moteur d'essai monocylindrique(CFR) dans lequel le carburant de référence est mélange d'isooctane de n-heptane.

- L'isooctane (2,2, 4-triméthylpentane): pas détonant NO=100.
- n-heptane : très détonant NO=0. On dira qu'une essence à un NO=X si ce moteur elle se comporte au point de vue détonation comme un mélange étalon composé de X% volumique et de (100-X%) de n-heptane.

2) **Point d'éclair :**

Le point d'éclair également appelé point de flash est la température à laquelle il faut Porter un produit pétrolier liquide pour qu'il émette dans des conditions normalisées, des vapeurs en quantité suffisante pour que celle-ci puissent s'enflammer en présence d'une flamme. Cette température ne doit toutefois pas être confondue avec la température d'auto inflammation du produit qui est la température à laquelle le produit s'enflamme spontanément dans l'air.

3) **Indice de cétane :**

L'indice de cétane est une propriété très importante des carburants diesel, car il mesure leur aptitude à s'enflammer dans la chambre de combustion des moteurs à allumage par compression. Il concerne surtout le gasoil moteur (GOM) mais aussi le fuel oil domestique (FOD). Cet indice est comparable à l'indice d'octane pour les essences, mais ici on mesure l'aptitude à l'inflammation rapide du produit (gasoil). Il se mesure avec un moteur analogue au moteur CFR. La mesure se fait par comparaison avec un mélange de référence de cétane (celui-ci s'enflamme très bien) et d'alpha-méthyl-naphtalène qui ne s'enflamme pas spontanément. Pour cette caractéristique.

4) **La viscosité :**

La propriété essentielle intervenant dans les problèmes d'écoulement et de comptabilité des liquides est la viscosité. La viscosité est la résistance qu'opposent, les molécules d'un liquide quelconque, à une force tendant à les déplacer. La viscosité d'un corps diminue quand la température augmente, par conséquent, la viscosité doit, toujours être donnée, avec une température.

5) **Point d'écoulement :**

Il est déterminé par la plus basse température à laquelle, dans les "conditions normalisées " un liquide conserve une fluidité suffisante. La limite est minimale.

6) **La densité :**

La densité mesurée à la température t, est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon au poids du même volume d'eau pris à 4 C°, elle est notée dt4. La densité standard se mesure à 20 C° et on convient de la calculer par la formule suivante : d 204 = dt4 ± a (t – 20) Ou : a- est un coefficient dépendant de la densité du produit. Les anglos- saxons utilisent pour mesurer la densité la specific – gravity (spgr) qu'ils définissent pour deux températures standards identiques soit : °60F

Annexe B :

Tableau .1. Paramètres opératoires du système réaction-régénérateur

Désignation des paramètres	Valeurs
Pression en tête en MPa (Méga pascal)	0.24
Température de réaction, en ˚C	550
Pression en tête de la régénération, en ˚C	0.26
Température de lit du régénérateur, en ˚C	690/700

Tableau.2. Paramètres opératoires du système fractionnement

Désignation des paramètres	Valeurs
Pression en tête de colonne de fractionnement, en MPa	0.20
Température en tête de colonne de fractionnement, en ˚C	110
Température en bas de colonne de fractionnement, en ˚C	350

الملخص

يعتبر التكسير التحفيزي أكثر الطرق استخداما في مجال تكرير النفط والتي يتم بموجبها تحويل مواد هيدروكربونية ثقيلة درجة غليانها مرتفعة (تتجاوز 200 درجة مئوية) إلى مواد خفيفة غنية بالهيدروكربونات والعطريات وفق تفاعلات سريعة وانتقائية وغاية في التعقيد.

تتم هذه العملية في درجة حرارة تتجاوز 500 درجة مئوية وتحت ضغط أعلى قليلا من الضغط الجوي بوجود عامل محفز عموما (الزيوليت Y) ، والمتمثل دوره في توجيه عملية التكسير إلى إنتاج أقصى ما يمكن من البنزين بمعامل أوكتان مرتفع. تتعلق نسب ونوعيات المنتجات المستخرجة بوساطة التكسير التحفيزي بخصائص المادة الخام المعالجة، معايير التشغيل والعنصر المحفز.

الكلمات المفتاحية: العامل المحفز، التكسير، الهيدروكربونات، التحفيزي التكرير .

Résumé

Le craquage catalytique est le procédé le plus employé dans l'industrie du raffinage de pétrole, permet de convertir certaines coupes lourdes dont la température d'ébullition est élevée (au-delà de 200 °C) en fractions plus légères riches en hydrocarbures ramifiés et aromatiques par des réactions, plus rapides, sélectives et très complexes. Il s'effectue à une température supérieure à 500 °C et sous pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique en présence d'un catalyseur généralement (zéolithe Y), leur rôle est d'orienter le craquage vers la production maximum d'essence à haut indice d'octane. Les rendements et qualités des produits issus du craquage dépendent des propriétés de charge traitées, des paramètres opératoires et du catalyseur.

Mots clés : Craquage catalytique, Hydrocarbure, Raffinage, Catalyseur.

Abstract

Catalytic cracking is the most widely used process in the petroleum refining industry, enables us to convert certain heavy cuts with high boiling temperatures (above 200 ° C) to lighter fractions rich in branched hydrocarbons and Aromatics by more rapid, selective and very complex reactions. This process is carried out at a temperature above 500 °C and at a pressure slightly higher than the atmospheric pressure in the presence of a catalyst generally (zeolite Y). Their role is to orient the cracking towards the maximum production of high gasoline Octane number. The yields and qualities of the cracked products depend on the processed load properties, the operating parameters and the catalyst.

Keywords : Catalytic cracking, Hydrocarbons, Refining, Catalyst.