

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ahmed Draïa Adrar



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en:
Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie Chimique

Thème:

**Optimisation l'indice de cétane de diesel produit a la
raffinerie d'Adrar**

Préparé par:

Mr. ELBAR Abdennour.

Mr. MAINI Ayoub.

Membres de jury d'évaluation :

Mr. RAHMOUNI Mostefa	Président	MMA	Univ. Adrar
Mr. BENABDELKEBIR Abbas	Encadreur	MMA	Univ. Adrar
Mr. ARROUSSI Abdelaziz	Examineur	Dr.	Univ. Adrar

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions ALLAH pour la force et la patience que nous avons données pour atteindre notre objectif, et pour ceux qui nous ont tant appris pour ceux qui ont eu la gentillesse de faire de ce travail un moment très profitable.

Nous voudrions tout d'abord remercier notre encadreur, Dr.Benabdelkabir pour nous avoir permis de réaliser ce travail qui nous a donné l'occasion d'acquérir une expérience dans le domaine génie chimique et qui nous à accompagner avec beaucoup de patience et de pédagogie tout au long de ce mémoire.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur le président et aux examinateurs pour avoir accepté de jury ce travail.

On tient également à remercier tout spécialement tous les ingénieurs du de la raffinerie d'Adrar pour leurs conseils et leurs encouragements

Nos remerciements vont également à l'encontre de toute personne qui a Participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

On ne saur remercier ici les personnes dont la collaboration a été essentielle pour

La réalisation de certaines étapes de ce travail.

et nous ont Encouragés tout au long de nos études.

❖ *M: Elbar abdennour.*

❖ *M :Maini ayoub.*

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale	01
Chapitre I : Description de la raffinerie d'Adrar	
I.1. Description de la société SONATRACH.....	03
I.2. Situation Géographique de la Raffinerie.....	04
I.3. Capacité de la production annuelle.....	04
I.4. Charges et produits.....	05
I.4.1. Charge (pétrole brut)	05
I.4.2. Produits finis.....	05
I.4.3. Produits intermédiaires.....	06
I.5. Unités de Production.....	06
I.5.1. Unité de traitement Topping CDU (U201).....	06
I.5.1.1. Section de distillation atmosphérique.....	06
I.5.1.2. Unité gaz plant (<i>Fractional section</i>)	07
I.5.2. Unité reforming catalytique CRU (U202)	08
I.5.3. Unité de craquage catalytique fluidifié RFCC	09
I.6. Les utilités.....	11
I.6.1. Unité de traitement des eaux.....	11
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	
II.1. Introduction sur la notion du craquage.....	16
II.2. Principe de craquage.....	16
II.3. Les différents types de craquage.....	16
II.3.1. Craquage par voie thermique	17
II.3.1.1. Historique	17
II.3.1.2. Définition	17
II.3.1.3. Les procédés de craquage thermique.....	17
II.3.2. Craquage par voie catalytique.....	19
II.3.2.1. Historique	19
II.3.2.2. Définition	20
II.3.2.3. Les procédés de craquage catalytique	20
II.4. Technique de craquage catalytique	22
II.4.1. Principes directeurs.....	22
II.4.2. Unité de craquage catalytique	23
II.4.3. Charges et produits.....	24
II.4.3. 1. Réactions et mécanismes.....	24
II.4.4. Craquage des principales familles d'hydrocarbures.....	26
II.4.4.1. Craquage des paraffines	26
II.4.4.2. Craquage des naphtènes.....	27

II.4.4.3. Craquage des oléfines	27
II.4.4.4. Craquage des aromatiques	28
II 4.5. Les procédés de craquage catalytique.....	30
II 4.5.1. Le craquage catalytique à lit fixe.....	30
II 4.5.2. Le craquage catalytique à lit fluidisé FCC.....	31
II 4.5.3. Le Craquage catalytique à lit mobile T.C.C.....	31
II.5. Les catalyseurs industriels.....	32
II 5.1. Introduction.....	32
II 5.2. Définition.....	32
II 5.3. Principaux types de catalyseur.....	33
II.5.4 Les caractéristiques et les propriétés principal des catalyseurs.....	34
II.5.4.1. Caractéristiques catalytiques fondamentales (les performances des catalyseurs)	34
II.5.4.2. Caractéristiques intrinsèques	35
II.5.4.3. Caractéristiques non catalytiques	36
II.5.4.4. Propriétés catalytiques fondamentales.....	36
II 5.5. La catalyse.....	37
II 5.6. Désactivation et régénération des catalyseurs	38
II 5.6.1. Les différents modes de la désactivation du catalyseur.....	38
II 5.6.2. La régénération des catalyseurs	38
Chapitre III : Description du RCCF	
III.1. Définition du procédé RFCC	39
III.2. Description du procédé de craquage catalytique RFCC	40
III.3. Principe de fonctionnement du procédé RFCC	41
III.3.1. Section réaction –régénération	41
III.3.1.1. Description du réacteur R 203101 de l'unité RFCC.....	41
III.3.1.1.1. Le Riser	41
III.3.1.1.2. Le Desengageur	42
III.3.1.1.3. Le Stripper	42
III.3.1.1.4. Alimentation en Charge du réacteur.....	42
III.3.1.2. Description du régénérateur R 203102 de l'unité RFCC.....	45
III.3.1.2.1. Le lit dense.....	45
III.3.1.2.2. La zone diluée.....	45
III.3.1.2.3. Fonction des cyclones du R 203102.....	46
III.3.2. Section de fractionnement	48
III.3.2.1. Vapeurs de tête de la colonne de fractionnement (C203 201) ..	48
III.3.2.2. Gasoil Leger L.C.O (light cycle oil)	48
III.3.2.2.1. Refroidissement du gasoil	48
III.3.2.3. Le gaz oil lourd de recyclage H.C.O (Heavy Cycle Oil)	48
III.3.2.4. Le produit du fond de la colonne (C203 201)	49
III.3.2.5. Les reflux de colonne fractionnement	49
III.3.2.5.1. Reflux de tête	49
III.3.2.5.2. Reflux moyen	49
III.3.2.5.3. Reflux du fond	50
III.3.3. Section de gestion de catalyseur	50
III.4. Le Catalyseur du craquage catalytique.....	50
III.4.1. Historique	50
III.4.2 Catalyseurs zéolithiques	51
III.4.2.1. Propriétés de la Zéolithe.....	52

III.4.2.2. Modification des Zéolithes	52
III.4.2.2.1. L'échange des ions	53
III.4.2.2.2. Echange par des ions ammonium.....	53
III.4.2.3. Forme protonée des zéolithes	53
III.4.2.4. Acidité de la Zéolithe	54
III.4.2.4.1. Sites de Bronsted	55
III.4.2.4.2. Site de Lewis	56
III.4.2.5. La zéolithe FAU (Faujasite)	56
III.4.2.6. Les zéolithes dans les procédés industriels.....	58
III.4.2.7. Type de zéolithe "Y" utilisé dans le FCC.....	59
III.4.2.8. Désactivation et régénération des zéolithes	59
III.5. Formation de coke.....	60
III.5.1. Nature et formes du coke déposé à l'intérieur du réacteur R 203101.....	60
III.6. Les Produits finis issus du procédé RFCC	61
Chapitre IV : L'optimisation de l'indice de cétane de gasoil	
IV.1 Introduction	63
IV.2. L'optimisation l'indice de cétane pratiquement par les variations sur la température de reflux moyenne.....	64
IV.3. Les modes opératoires.....	66
IV.3.1. Distillation ASTM D 86.....	66
IV.3.2. Evolution de la couleur.....	72
Chapitre V : Résultats et discussions	
V.1. Introduction	74
V.2. L'objectif de notre étude	74
V.2.1. Effet d'augmentation de la température de reflux moyenne.....	75
V.2.2. Effet de diminution de la température de reflux.....	77
V.4. Détermination de la qualité de produit.....	78
V.4.1. Evolution de la couleur.....	79
Conclusion générale	
Conclusion générale.....	80
Bibliographie	
Annexes	
Résumé	

Liste des abréviations

RA1D : Raffinerie d'Adrar

TEP : Tonnes Equivalent Pétrole

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

Jet A1 : Carburant pour aviation (kérosène)

RFCC : Résidu fluidisé du craquage catalytique

BRA : Brut Réduit Atmosphérique

CDU : Unité de distillation atmosphérique

D-203 203 : Ballon de séparation 203 203

P-203 202 : Pompe 203 202

E- 203 202 : Echangeur 203 202

CRU : Unité de Reformage catalytique de naphta

LCO: Light Cycle Oil

HCO: Heavy Cycle Oil

d : Densité

HC : Hydrocarbure

RSV : Résidu sous vide

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

NOR : Indice d'octane recherche

CC : Craquage Catalytique

T.C.C: Thermoform catalytic cracking

U203 : Unité de craquage catalytique 203

U201 : Unité de distillation atmosphérique 201

U202 : Unité de reformage catalytique 202

C203 102 : Colonne de fractionnement 203 102

R203 102 : Réacteur 203 102

MI203 202 : Mixeur 203 202

A203 201 : Aéroréfrigérant 203 201

R203 102 : Régénérateur 203 102

FAU : Faujasite type de zéolithe *Liste des abréviations*

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

REY : Rare Earth Zéolithes

REHUSY : Zéolite réutilisée

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

DY : Delaminated Y (zéolithe Y désaluminé)

D203 201 : Ballon tampon

D203 203 : Ballon de séparation

IC : l'indice de cétane

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Capacité de la production annuelle de la raffinerie d'Adrar.....	05
Tableau II.1 : Exemple de bilan d'une unité de viscoréduction. Charge RSV-Arabe lourd.....	18
Tableau II.2 : Principales réactions des différentes familles d'hydrocarbures en CC.....	29
Tableau.II.3 : Propriétés catalytiques fondamentales	35
Tableau III.1 : Représentation la composition et caractéristiques structurale de quelques Zéolithes.....	59
Tableau IV.1 : indices de cétane du gasoil RFCC.....	64
Tableaux IV.2 : défèrent transmetteurs de température de la colonne.....	66
Tableaux IV.3 : transmetteur pression de la colonne.....	66
Tableau V.1 : propriétés des échantillons du gasoil du RFCC.....	74
Tableau V.2 : caractéristiques de la coupe du gasoil retirée et celles d'un échantillon du gasoil..	75
Tableau V.3: gasoil selon la température de reflux 181.....	75
Tableau V.4 : gasoil selon la température de reflux 182.....	76
Tableau V.5 : gasoil selon la température de reflux 184.....	76
Tableau V.6 : caractéristiques du gasoil formé si on diminue la température de reflux	78
Tableau V.8. : résultats d'analyse de gasoil formé.....	79

Liste des figures

Figure I.1 : Carte géographique SONATRACH en Algérie.....	3
Figure I.2 : Section réaction-régénération.....	10
Figure I.3 : Section de fractionnement (colonne de fractionnement)	10
Figure I.4 : Section de refroidissement de l'eau.....	14
Figure II.1 : Schéma générale d'une unité de craquage catalytique.....	23
Figure II.2 : Quelques types de catalyseurs.....	33
Figure III.1 : Vue partielle des sections Réaction/Régénérateur et Fractionnement.....	40
Figure III.2 : Le réacteur 203201.....	44
Figure III.3 : Le régénérateur 203101.....	47
Figure III.4 : Structures Chimiques des Zéolithes.....	52
Figure III.5 : Réaction échange par des ions ammonium.....	53
Figure III.6 : Réaction de forme protonée de zéolithes.....	54
Figure III.7 : Sites de Lewis et de Bronsted.....	56
Figure. III.8 : Structure de la faujasite.....	58
Figure IV.1 : schéma de DCS de colonne fractionnement.....	65

Introduction générale

Le pétrole brut est constitué d'un mélange complexe de très nombreux composés, hydrocarbures pour la plupart. L'obtention de 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 [1].

Ainsi le raffinage du pétrole a pour fonction de transformer des pétroles bruts d'origines diverses en un ensemble de produits pétroliers répondant à des spécifications bien déterminées, dans des proportions correspondant aussi bien que possible à la demande du marché [2].

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

- Procédés de séparation qui partagent une charge en fonctions plus simples ou plus étroites,
- Procédés de transformation qui génèrent des molécules nouvelles, aux propriétés adaptées à l'usage du produit,
- Procédés de finition qui éliminent (le plus souvent par hydrogénation) des composés indésirables,
- Procédés de protection de l'environnement qui traitent les gaz de raffinerie (fuel gaz), les fumées et les eaux résiduaires [3].

Dans le schéma de raffinage le plus ancien et le plus simple possible, le gasoil provient de la coupe moyenne (180 à 360°C) de distillation directe du pétrole brut. Cette voie demeure, évidemment, dans les raffineries modernes, mais elle s'accompagne d'autres flux susceptibles d'entrer dans la composition du pool gasoil, bien que certains d'entre eux présentent des caractéristiques médiocres [4]. D'une autre façon, certains combustibles provenant d'une simple distillation sous pression atmosphérique (topping) sont remarquablement stables dans le temps, il n'en est malheureusement pas de même des combustibles qui sont issus d'une opération de destruction moléculaire, qui peut être un craquage thermique ou un craquage catalytique, la coupe moyenne issue du craquage catalytique, appelée Light Cycle Oil (LCO) se caractérise par un indice de cétane très faible. Et sa couleur peut virer de jaune ambré à la sortie des appareils de fabrication. Soit au bleu, soit au vert, etc. et au noir après quelques mois de stockage [5]. Donc, Son incorporation dans

le pool devra être contrôlée et limitée. Pour qu'il réponde aux spécifications demandées tout en limitant les pertes.

Le compromis entre quantité et qualité apparaît ici particulièrement étroit, afin de faire face à la demande du marché.

La raffinerie de SBAA réalisée en 2006 et considérée jusqu'à nos jours comme l'industrie la plus importante de la wilaya d'ADRAR a été dotée d'une unité de craquage catalytique qui produit toute une gamme de produits pétroliers dont le gasoil (LCO) occupe une grande place à côté des essence et des gaz de pétrole liquéfiés (GPL). L'ajout de ce gasoil dans le pool destiné à la commercialisation ne doit se faire qu'après qu'il ait subi une série de traitement et d'ajout d'additif stabilisant qui ralentit la dégradation de ce gasoil et par conséquent celle du mélange final.

Dans ce travail, nous étudierons la relation entre la température de reflux moyenne et l'indice de cétane du craquage catalytique fluide (FCC) et le rendement des diverses coupes de produits.

Notre travail est subdivisé en deux parties essentielles :

La première est une étude bibliographique. Elle s'articule autour de quatre chapitres :

- 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 fluide (FCC)

L'étude expérimentale réalisée à l'unité RFCC de la raffinerie s'articule autour de deux sous chapitres.

- Le quatrième chapitre L'optimisation de l'indice de cétane de gasoil de l'unité de fractionnement C201.
- Le cinquième chapitre Résultats et discussions.

Enfin, nous terminons ce modeste travail par une conclusion qui englobe une interprétation générale de l'étude.

Chapitre I :
Description de la raffinerie
d'Adrar

I.1. Description de la Société SONATRACH [7]

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.

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

Ses activités constituent environ 52% du PNB de l'Algérie. Elle emploie 122 580 personnes dans l'ensemble du Groupe.

La société SONATRACH cumule une longue expérience dans le raffinage du pétrole depuis plus de 150 ans.

Pour la maîtrise des installations, la SONATRACH bénéficie du retour d'expérience de ses 50 ans d'exploitation et de la maintenance d'installations d'hydrocarbures, ainsi que de l'expérience acquise sur les sites de raffinage de pétrole et de compétence de ses équipes techniques, qu'elle peut diligenter à tout moment en cas de nécessité.

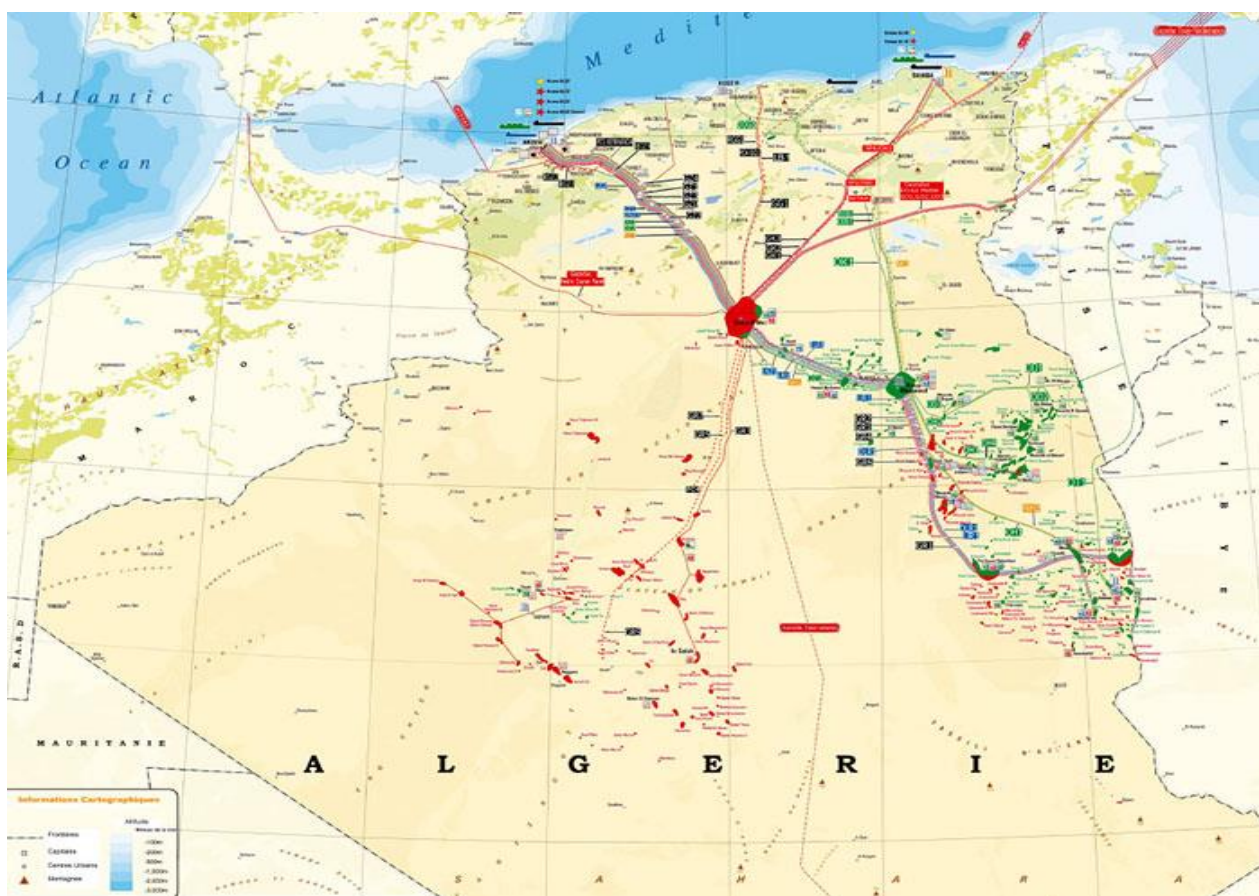


Figure I.1. Carte géographique SONATRACH en Algérie.

I.2. Situation Géographique de la Raffinerie

La raffinerie d'Adrar située sur la partie orientale de la ville qui est 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. Toutefois, cette abondance est une zone dans les eaux souterraines.

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 ;
- ✓ 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 de qualité comme il est mentionné dans le tableau si-dissous.

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

Produits	Quantités (Tonnes /An)
Propane	20 500
Butane	32 500
Essence super	10 000
Essence normal	208 300
Kérosène (Jet A1)	30 000
Gas oil	238 400
Fuel oil	13 000

I.4.Charge et produits

I.4.1. Charge (pétrole brut)

Le Pétrole brut est stocké dans trois (03) bacs à toit flottant, chacun une capacité nominale de 6000 m³ correspondant à une autonomie d'exploitation de sept (07) 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 (02) bacs d'une capacité de 500 m³ chacun, et l'essence 89 « normal » provient de l'unité RFCC est stocké dans quatre (04) 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 (04) 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 (04) 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 (02) 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 (03) sphères de stockage de capacité unitaire 1000 m³ chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

➤ **Le fuel oil :**

Le fuel oil issu de la RFCC est stocké dans (04) 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 stocké dans trois (03) 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 (04) bacs à toit fixe d'une capacité de 1000 m³ pour 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 JetA1.

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.

Ces produits sont acheminés vers :

- ✓ 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 (Fractional 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 2^{ème} soutirage).

L'alimentation de la colonne se fait au niveau du 27^{ème} 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 dééthaniseur. La pression et la température de tête sont respectivement : 1.58 MPa et 43.2 °C.

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 °C.

Fond de la colonne :

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

❖ Dééthaniseur (C-201 203) :

La charge du dééthaniseur 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 19^{ème} plateau à une température de 40 °C.

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.

La pression et température 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=115°C, P=0.35 MPa) venant de l'unité 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 E-201 112 (T de sortie : 40 °C) 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 19^{ème} 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.

La pression et température de tête sont respectivement de : 0.37 MPa et 41.6 °C.

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 aspire par la 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 3^{ème} unité de production de la raffinerie et la 1^{ère} 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 du craquage catalytique utilisé comme fioul,
- ✓ Les G.P.L et les gaz incondensables.

L'unité de RFCC renferme plusieurs sections dont deux (02) sections principales, elles sont schématisées dans les figures suivantes :

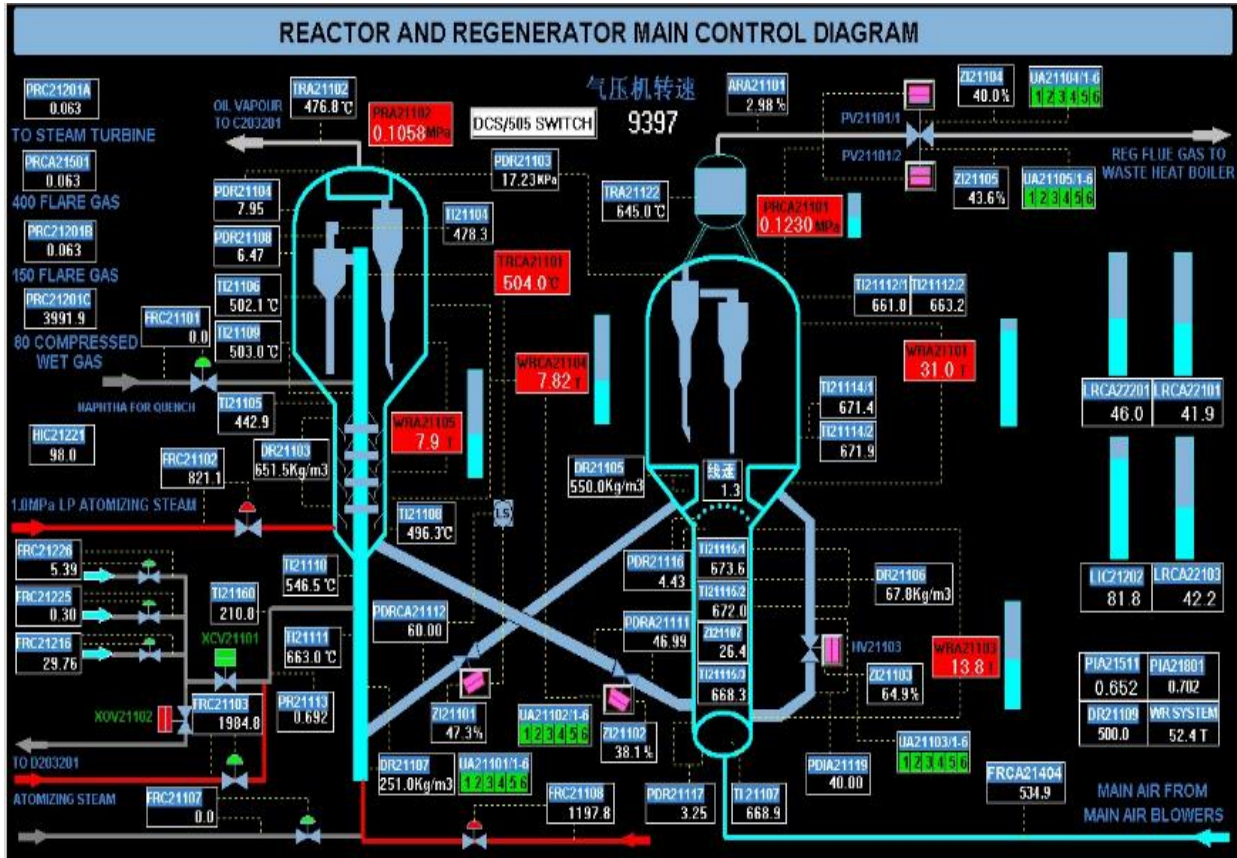


Figure I.2. Section réaction-régénération.

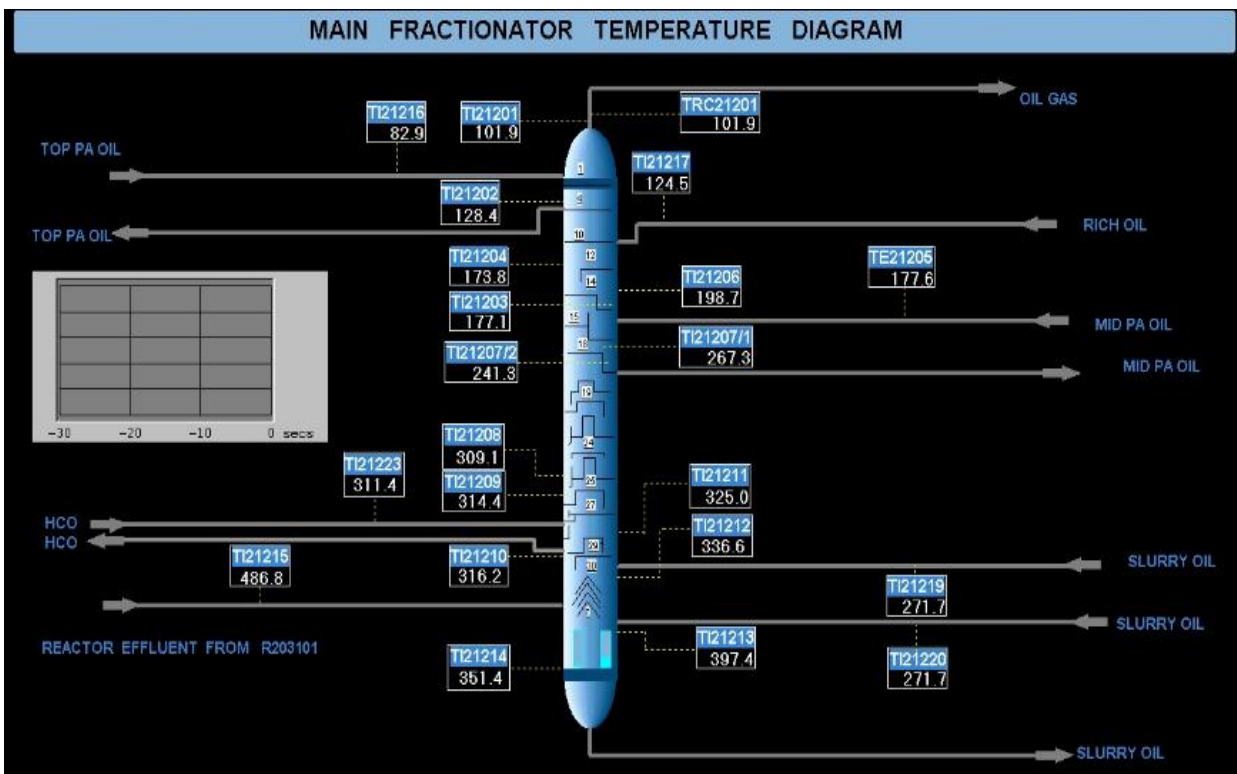


Figure I.3. Section de fractionnement (colonne de fractionnement).

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

Réseau d'eau :

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 m³/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 m³, H= 14.77 m), et un bac T-40401/3 d'une capacité de 2000 m³, H=12.3 m.

Réseau eau incendie :

Les réseaux eau-incendie est équipé par deux électropompes (6.3KV/250KW /-160L/S-10bars) et un diesel motopompe identique, deux supprimeurs assurent une la 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 m³/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 pour 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 Stand-by (elle peut être utilisée en démarrage pour nécessité de la vapeur).

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

1. Alimentation des trois turbogénérateurs ;
2. Alimentation des deux turbo ventilateurs de l'unité RFCC ;
3. Alimentation de désurchauffeur de chaudière (afin de diminuer 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 pomperie (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 purifié (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 m³/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.



Figure I.4. Section de refroidissement de l'eau.

Eaux usées :

La capacité de traitement des eaux usées est de 100 m³/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 de l'acide chlorhydrique due à la régénération des adoucisseurs de traitement des eaux et aussi au rejet concentré de l'osmose inverse environ 20 m³/h.

I.7. Le stockage des produits

- ✓ Trois bacs (toit flottante) de stockage du brut la capacité de chacun est de 6000 m³ ;
- ✓ Un bac pour le stockage de naphta (charge de démarrage) 1000 m³ ;
- ✓ Trois bacs pour le naphta (charge de reforming) 1000 m³ ;
- ✓ Six bacs pour l'essence normale 90 avec une capacité de 3000 m³ pour chacun ;
- ✓ Un bac d'essence super 96 de 500 m³ ;
- ✓ Deux bacs de 500 m³ d'essence non conforme ;

- ✓ Quatre bacs de gasoil 4000 m³ capacité de chacun ;
- ✓ Quatre bacs pour le kérosène de 500 m³ ;
- ✓ Deux bacs de diesel non conforme de 500 m³ ;
- ✓ Trois bacs de 3000 m³ pour le fuel (charge de RFCC) ;
- ✓ Quatre bacs de 300 m³ pour le fuel (alimentation de chaudière) ;
- ✓ Deux sphères de capacité de 1000 m³ de propane ;
- ✓ Trois sphères de 1000 m³ pour butane ;
- ✓ Deux sphères de 400 m³ pour LPG (charge) ;
- ✓ Une sphère de 400 m³ pour LPG non conforme.



Figure I.5.Section des bacs de stockage.

Chapitre II : **Généralités sur le Craquage**

II.1. Introduction sur la notion du craquage

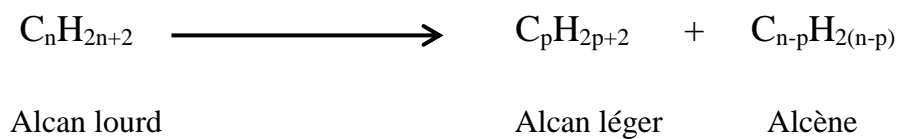
Le cracking, ou le craquage des hydrocarbures est un procédé de conversion par lequel, sous l'influence de la chaleur, associée ou non à des catalyseurs, on transforme un mélange d'hydrocarbures en un mélange de plus faible masse moléculaire, cette définition n'est que partiellement valable.

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 [8].

II.2. Principe de craquage

Le craquage, est une opération fragmente (ou coupe) les fractions d'hydrocarbures à longue chaîne, 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) pour en former de plus grosses.

Bilan du craquage :



II.3. 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 [9], 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.3.1. Craquage par voie thermique

II.3.1.1. Historique

Le craquage thermique a trouvé sa première application industrielle aux U.S.A à la fin de la 1^{ère} guerre mondiale pour la fabrication des essences à partir des coupes lourdes, par le mode Burton.

Toutefois, les essences obtenues ont des rendements guère supérieurs à 40-45% en poids par rapport à la charge. Leurs indices d'octane compris entre 75-80 de plus, le caractère fortement insaturé de ces essences dû à la présence des oléfines et des dioléfines leur conférait une mauvaise stabilité thermique et laisse développer des gommages au cours de leur stockage à l'air. Le craquage thermique a donc été, dans la fabrication des essences, progressivement abandonné au profit du craquage catalytique [10,11].

II.3.1.2. Définition

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) [12].

II.3.1.3. Les procédés de craquage thermique

a. Viscoréduction (ou visbreaking)

C'est un craquage thermique doux qui permet de réduire la viscosité des résidus atmosphériques ou sous vide, sans formation de coke. La charge chauffée vers 450 °C dans un four, est maintenue à température constante et sous une pression de 10 bars, dans une chambre de maturation (ou soaker) où ont lieu les réactions de craquage.

Les effluents sont ensuite séparés et distillés. Le tableau II.1 montre un exemple de bilan d'une unité de viscoréduction.

L'intérêt essentiel du procédé est de diminuer la production du fuel lourd de la raffinerie, tout en respectant les spécifications de viscosité et stabilité thermique requises par les systèmes d'utilisation (moteur diesel marins, brûleurs industriels) [13].

Tableau II.1 Exemple de bilan d'une unité de viscoréduction. Charge RSV-Arabe lourd [6].

Caractéristiques	Charge	Produits			
		Essence légère	Essence lourde	Gazole	Résidu
Coupe (°C)	538 ⁺	C ₅ ⁽²⁾ -80	80-150	150-350	350 ⁺
Rendement (% masse ⁽¹⁾)	100	1.20	2.4	12.45	82.00
D ¹⁵ ₄	1.048	0.680	0.745	0.865	1.065
Soufre (% masse)	5.78	0.5	1.4	3.35	6.1
Viscosité à 100 °C (mm ² /s)	4500			1.1	2600
Azote (ppm)	3500	5	25	300	4100
Indice de brome (g/100g)		85	70	20	
MAV (mg/g)		20	12		
Ni + V (ppm)		290			350

b. Cokéfaction

La cokéfaction est un craquage thermique poussé permettant d'obtenir de l'essence de distillation directe (naphta de cokéfaction) et divers distillats moyens qui sont envoyés dans les unités de craquage catalytique.

Ce procédé réduit si complètement l'hydrogène contenu dans les molécules d'hydrocarbure que le résidu est constitué de carbone presque pur appelé coke [14].

L'opération se déroule à plus de 500°C, deux techniques peuvent être utilisées :

- **La cokéfaction retardée** (ou delayed coking) avec une charge fixe, un temps de séjour important dans le réacteur et un fonctionnement discontinu (cycles de 24 heures)
- **La cokéfaction fluide** (ou fluid coking) fonctionnement en lit fluidisé.

La cokéfaction retardée peut si on le souhaite produire du coke, dit "vert" très pur pour la fabrication d'électrodes.

Dans la cokéfaction fluide, le coke obtenu est utilisé comme combustible.

Les procédés de cokéfaction fournissent des quantités importantes de gaz et de fractions légères ou moyenne.

Toutes les effluents sont instables, en raison de la présence de constituants oléfiniques ou dioléfiniques de composés soufrés et azotés. il doivent donc subir des traitements à l'hydrogène avant de rejoindre les pools essence ou gazole [15].

c. Vapocraquage

Le vapocraquage ne doit pas en réalité être classé dans les procédés de raffinage, c'est véritablement l'unité de base de la pétrochimie produisant des oléfines légères (principalement de l'éthylène) et des aromatiques (benzène, toluène, xylènes) à partir de fractions légères du brut (GPL, naphta) mais aussi à partir de certaines fractions lourdes.

Le vapocraquage est un craquage thermique opérant à haute température (800-850°C) avec un très court temps de séjour (de l'ordre d'un centième de second) et en présence de vapeur d'eau. Certaines fractions liquides (coupe C₅) issue du vapocraquage peuvent après hydrogénation être incorporées dans le pool essence [15].

II.3.2. Craquage par voie catalytique

II.3.2.1. 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 [16]. 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 [17].

II.3.2.2. Définition

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.

Tous les procédés de craquage catalytique comportent 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 [18].

II.3.2.3. Les procédés de craquage catalytique

a. Craquage catalytique fluide (FCC)

Est un élément clé du raffinage avec le reformage catalytique et l'alkylation dans la chaîne de production des essences.

Opérant en phase gazeuse et basse pression, il utilise le catalyseur comme solide caloporteur.

La température de réaction est de 500-540 °C et le temps de séjour de l'ordre de la seconde.

Les réactions de craquage étant endothermiques, la balance thermique est obtenue par la production de coke qui se dépose sur le catalyseur et qui est brûlé au régénérateur [19].

b. Vapo-réformage

Le vapo-réformage est avec le reformage catalytique, le procédé qui permet de produire l'hydrogène complémentaire, nécessaire à l'amélioration et à la conversion des fractions lourdes du pétrole brut.

Les charges sont le gaz naturel, le gaz raffinerie (fuel gaz), les GPL et les naphas paraffiniques.

Après élimination de CO₂ les dernières traces d'importés sont transformées en méthane (méthanation) ou éliminées par adsorption sur tamis moléculaires (procédés PSA).

Les réactions ont lieu à haute température en présence de catalyseur et de vapeur d'eau.

Le gaz hydrogène obtenu a une pureté comprise entre 97 et 99.9 % vol.

L'impureté est le méthane, le sous-produit : le CO₂ [19].

c. L'hydrocraquage

L'hydrocraquage est le procédé par excellence pour la production de kérosène et gazole de grande qualité [19].

Cette technique qui combine les réactions de craquage et d'hydrogénation conduit principalement à la formation d'hydrocarbures saturés paraffiniques et naphéniques et ne produit pas de coke.

Par opposition au craquage catalytique orienté vers la production d'essence, l'hydrocraquage est un procédé qui offre une grande flexibilité dans le spectre des produits obtenue, on peut ainsi orienter sa production vers un maximum de gazole, de kérosène ou d'essence, selon le besoin de la raffinerie, ce qui apporte une souplesse très importante pour la satisfaction du marché [20].

Les charges sont des distillats sous vide légères et/ou lourds de distillation du brut ou les distillats sous vide lourds provenant d'autres procédés de conversion : viscoréduction, cokéfaction, hydro-conversion des résidus atmosphériques et sous vide, ainsi que les huiles désasphaltés.

Le procédé d'hydrocraquage se caractérise par une très faible production de gaz et un faible rendement en GPL surtout en marche maxi distillats.

Les sous-produits dans ce mode opératoire sont :

- ✓ Une essence légère d'excellente qualité : NOR 78 à 81 (indice d'octane recherche).
- ✓ Une essence lourde très bonne charge de reformage catalytique [19].

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 d'ébullition en produits de bas points d'ébullition appropriés pour l'usage comme essence et gasoil [21].

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 impératifs 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 [22].

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 utilisés 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 interconnectés de façon régulière.

Dans le cas du craquage catalytique. C'est une zéolite à large pores (diamètre : 100 nm) qui est utilisée 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 démétaillées [23].

II.4.2. Unité de craquage catalytique

Une unité classique de craquage catalytique comprend deux sections principales :

- Le réacteur (ou riser) dans lequel ont lieu 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 [23].

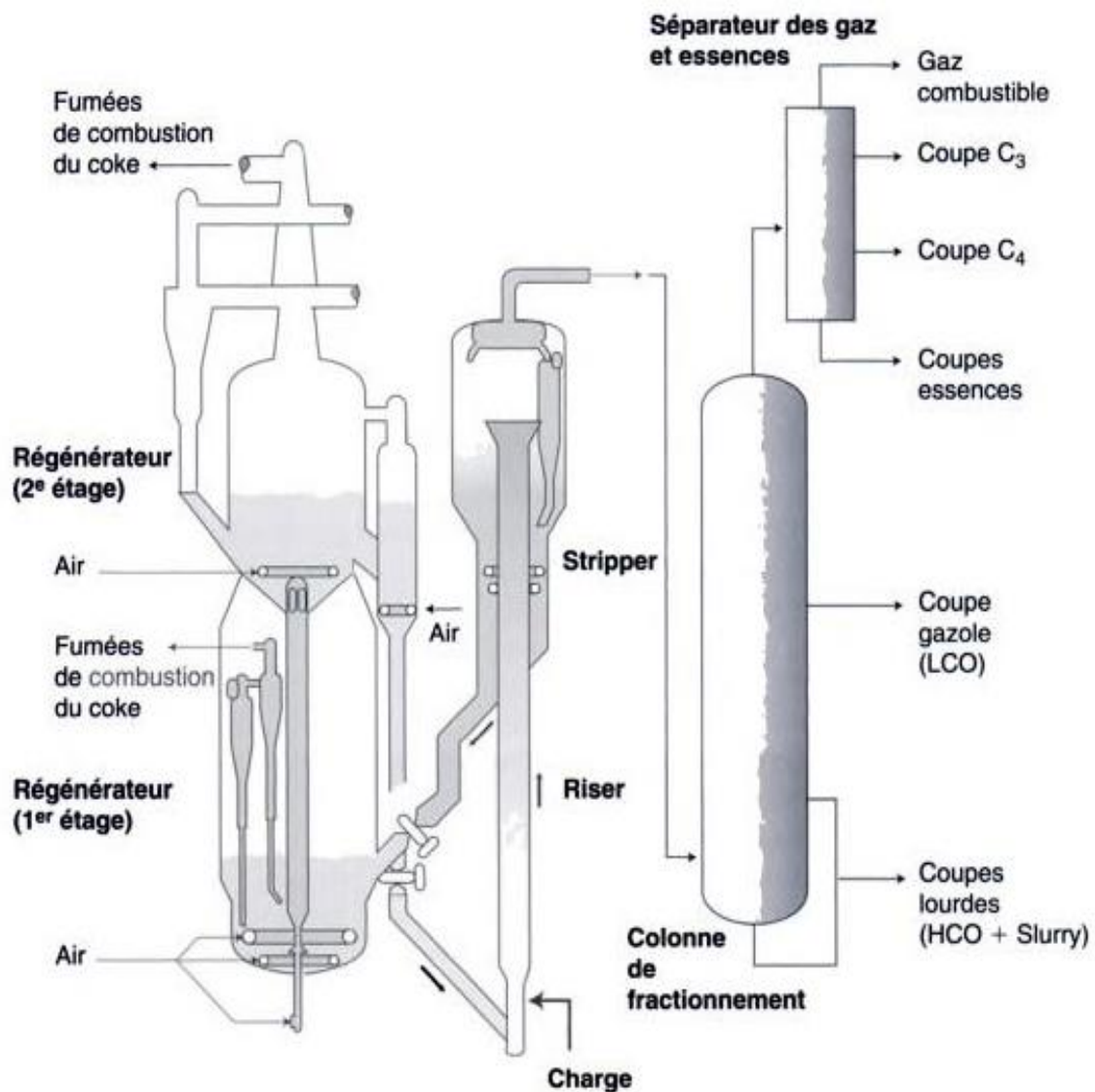


Figure II.1. Schéma générale d'une unité de craquage catalytique [23]

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 [24].

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 [25].

B. Produits

Les produits de conversion du craquage catalytique sont largement oléfiniques pour les fractions légères et fortement aromatiques pour les fractions lourdes [26].

Un éventail très large de produits est obtenu allant des gaz légers (C₄-) aux fractions très lourdes

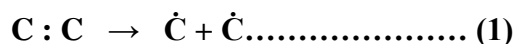
(HCO : 350-550 °C, slurry : 550 °C) et même coke.

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.

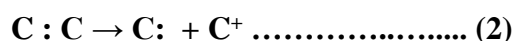
II.4.3.1. Réactions et mécanisme

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.



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.



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 [27].

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.



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



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].

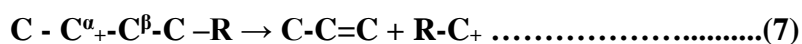


Mécanisme d'action de l'ion carbonium

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'isomérisé instantanément pour venir en position secondaire.

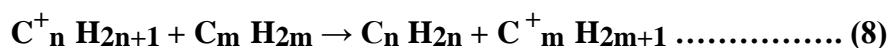


Ensuite, il y a rupture de la chaîne en position bêta avec formation d'un ion carbonium plus court.



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).

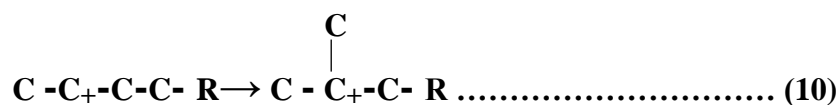


Ces dernières réactions sont caractéristiques de ce qu'on appelle le « transfert d'hydrogène ».

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 :



* 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.

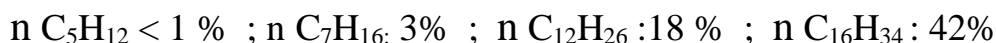
Une fois formés, ils provoquent les réactions de craquage proprement dites [27].

II.4.4. Craquage des principales familles d'hydrocarbures

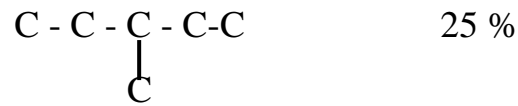
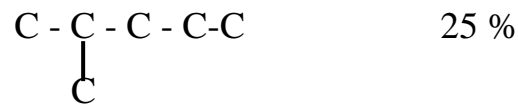
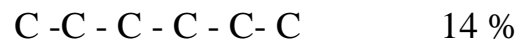
Les principales familles d'hydrocarbures sont : les paraffines, oléfines, aromatiques et les naphtènes [28].

II.4.4.1. 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 - Zircane, le pourcentage de la conversion est [29].



Les isoparaffines se craquent plus vite que les normales paraffines à 550 °C et sur un catalyseur Silice - Alumine - Zircane, le pourcentage de conversion est [30] :



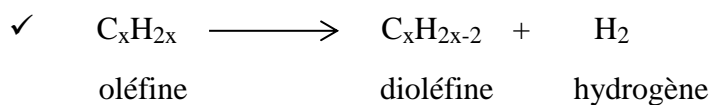
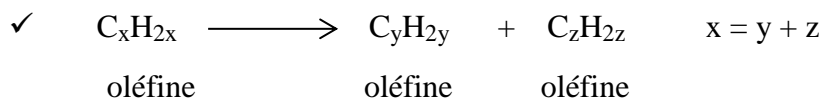
II.4.4.2. Craquage des naphènes

Ils sont craqués plus facilement que les normales paraffines, la déshydrogénation des naphènes en aromatiques n'intervient que très peu, les naphènes sont craqués en paraffines et en oléfines [31].

II.4.4.3. Craquage des oléfines

Elles ont des vitesses de craquage très importantes que celles des paraffines. Elles sont susceptibles d'être isoméries [31].

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 naphènes et les aromatiques [32].



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

✓ **Oléfine 1 + oléfine 2** \longrightarrow **paraffine + dioléfine**

✓ **Oléfines** \longrightarrow **paraffines + aromatique**

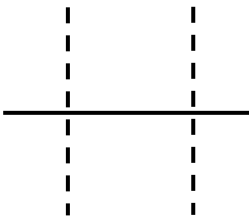
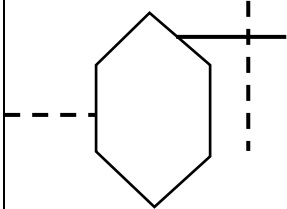
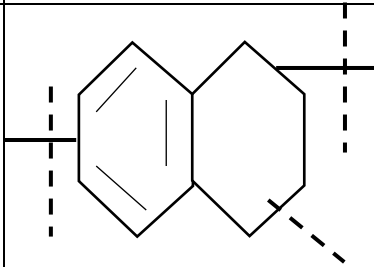
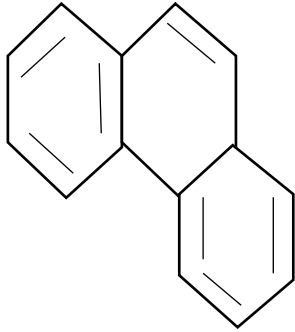
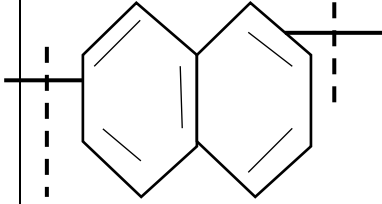
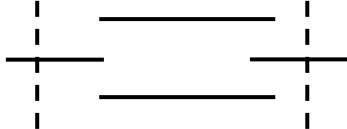
Leur mécanisme est en général facilement explicable par les propriétés de l'ion carbonium. L'explication est cependant plus délicate pour l'aromatisation des naphthènes et la condensation des aromatiques [33].

II.4.4.3. 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 [29].

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 parasites. Les molécules soufrées et azotées sont partiellement transformées en H₂S et NH₃ que l'on retrouve dans les gaz légers [10].

Tableau II.2. Principales réactions des différentes familles d'hydrocarbures en CC

Hydrocarbures	Structure chimique schématique	Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus
Paraffines (Normales 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 4.5. Les procédés de craquage catalytique

Les procédés de craquage catalytique sont très souples ; on peut ajuster les paramètres de marche en fonction de l'évolution de la demande. [33]

Les procédés actuellement utilisés diffèrent 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 [34].

Diverses technologies sont mises en œuvre, mais généralement il s'agit d'un craquage en lit fluidisé [35]

II 4.5.1. 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. [31].

II 4.5.2. Le craquage catalytique à lit fluidisé FCC

Le procédé FCC est le procédé le plus employé pour valoriser les fractions lourdes [36].

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 faisant dans le procédé **T.C.C.**

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 joint étanche entre les hydrocarbures et l'air de la régénération [37].

II 4.5.3. Le Craquage catalytique à lit mobile T.C.C

Au début de 1941 le TCC ou Thermoform 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 [31].

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 [38].

II.5. Les catalyseurs industriels

II 5.1. Introduction

Dans leur ensemble, les catalyseurs industriels constituent le cœur des procédés de raffinage et ils conditionnent leur évolution future.

De plus en plus les procédés catalytiques se développent aux dépens des procédés thermiques et la découverte des nouveaux catalyseurs conditionne le développement des nouveaux procédés [16].

Dans le domaine pétrolier ; la première unité catalytique apparaît 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 » [31].

II 5.2. 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 accélèrent [39].

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 [32].

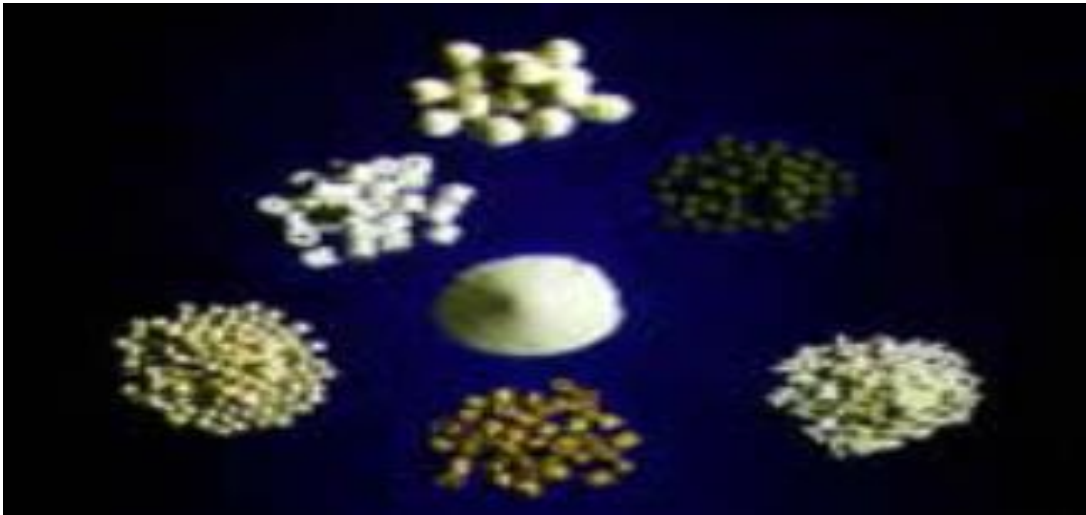


Figure II.1 quelques types de catalyseur

II 5.3. 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 (Al_2O_3 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'hydrorafinage 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 [16].

II.5.4 Les caractéristiques et les propriétés principales des catalyseurs [16]

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 maîtrise achevée des techniques de préparation et de caractérisation.

II.5.4.1. Caractéristiques catalytiques fondamentales (les performances des catalyseurs)

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

L'activité : 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.3. Propriétés catalytiques fondamentales [16].

Propriétés	Définition
Activité	Capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits. Elle s'exprime en : <ul style="list-style-type: none"> ▪ 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.5.4.2. 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.5.4.3. 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.

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.

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.

II.5.4.4. Propriétés catalytiques fondamentales [31]

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 5.5. 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'issue 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 (02) 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.

II 5.6. Désactivation et régénération des catalyseurs [31]

II 5.6.1. Les différentes modes de la désactivation du catalyseur

1. Le frittage :

C'est la diminution de la surface spécifique du catalyseur, due à l'agglomération des grains catalytiques lorsque celui-ci fonctionne à des températures élevées, ce qui implique un changement des dimensions des pores.

2. L'empoisonnement :

La désactivation catalytique par empoisonnement est due à la déposition par adsorption des corps chimiques sur les sites actifs [40]

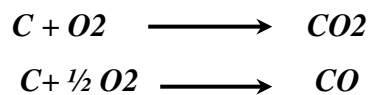
3. Engorgement ou bouchage des pores catalytiques :

La plupart des sites actifs du catalyseur se trouvent à l'intérieur des pores, en se déposant sur ces derniers, le coke réduit la section de passage des réactifs à l'intérieur du catalyseur et le désactive [41].

II 5.6.2. 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 [42]. 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 [43].

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 :



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

Chapitre III :

Description des FCC

Introduction

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 maîtrisable en raison de ses problèmes d'exploitation liés à sa complexité.

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

I. Définition du procédé RFCC

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

L'objectif de procédé est d'avoir le maximum de produits à haute valeur marchande.

En présence d'un catalyseur et à haute température (550 - 650 °C) et à pression atmosphérique, on casse les grosses molécules hydrocarbonées pour l'obtention de petites molécules.

Le but de cette unité RFCC est de transformer le résidu par l'unité de distillation atmosphérique (unité 201) lors du traitement du pétrole brut en produits finis.

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

Le RFCC est un procédé de conversion d'une variété de charges allant du gasoil lourd jusqu'au pétrole brut lourd.



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

II. Description du procédé de craquage catalytique RFCC

Le procédé FCC est le procédé le plus employé pour valoriser les fractions lourdes et est caractérisé par l'utilisation d'un catalyseur en poudre qui se déplace dans le réacteur ; et les configurations d'écoulement peuvent varier selon la configuration précise du réacteur. Les particules du catalyseur sont d'une telle taille qu'une fois aérée avec un courant d'air ou d'hydrocarbure, le catalyseur se comporte comme un liquide et peut être transporté via des pipes.

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.

III. principe de fonctionnement du procédé RFCC

Généralement le processus de fonctionnement est constitué de quatre (04) sections principales :

- Section reaction / regeneration
- Section de gestion de catalyseur (usé et frais).
- Section de fractionnement.
- Section de traitement de fumées générées par le régénérateur.

III.1. Section réaction –régénération

Cette section est la 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.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. 2**) et se distingue par les différents composants suivants :

III.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) 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.1.1.2. LE DESENGAGEUR :

Zone de séparation située en haut du **RISER** sert comme 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 (02) étages de cyclones pour éviter que les particules du catalyseur soient entraînées 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.1.1.3. LE STRIPPER :

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

Le catalyseur utilisé s'écoule dans le stripper situé en bas du réacteur où 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.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 Oil) 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 fines de catalyseur entraînées. La vapeur en sortie des cyclones est ensuite envoyée à la colonne de fractionnement (C203 201) alors que les solides récupérés sont envoyés au stripper du catalyseur.

Unité RFCC
Réacteur R 203101

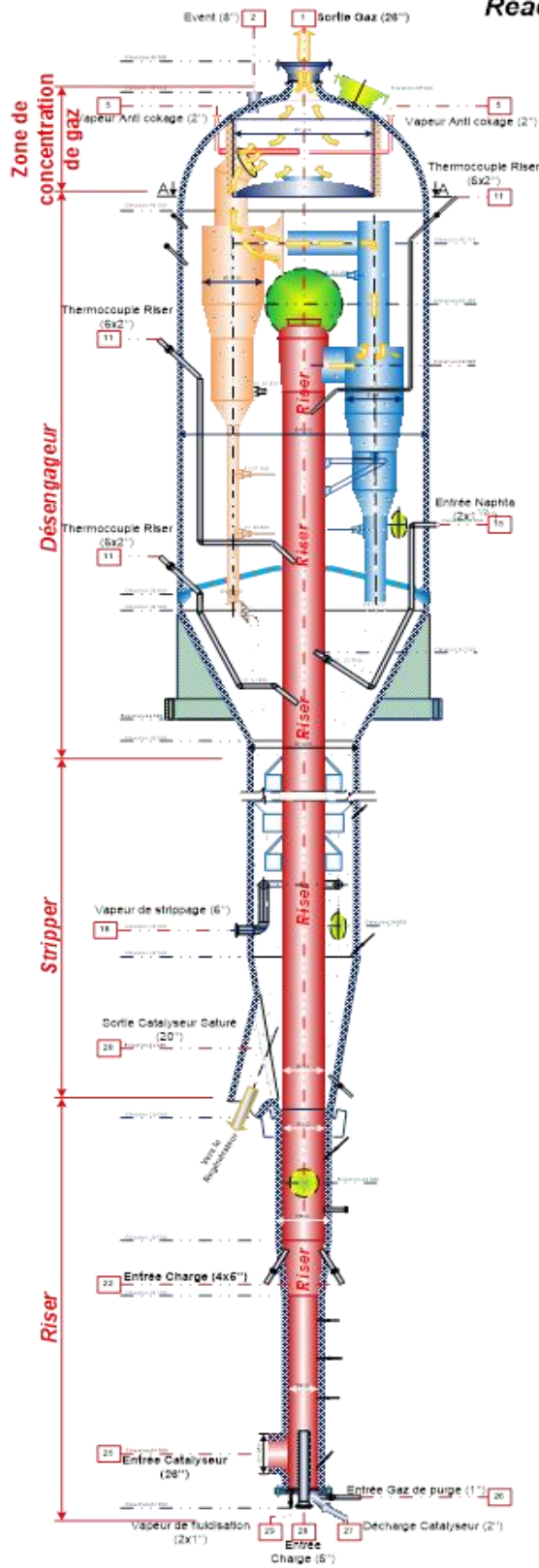


Figure III.2. LE RAECTEUR 203201

III.1.2. DESCRIPTION DU REGENERATEUR R 203102 DE L'UNITE 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 injecté à la base du régénérateur.

Cette réaction de combustion sert également à maintenir la température du lit entre 650-700°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.1.2.1. Le lit dense :

Il contient la majorité du catalyseur et est responsable de la régénération du catalyseur utilisé 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 :

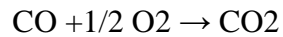


III.1.2.2. La zone diluée :

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 :



III.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 modélisés 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.

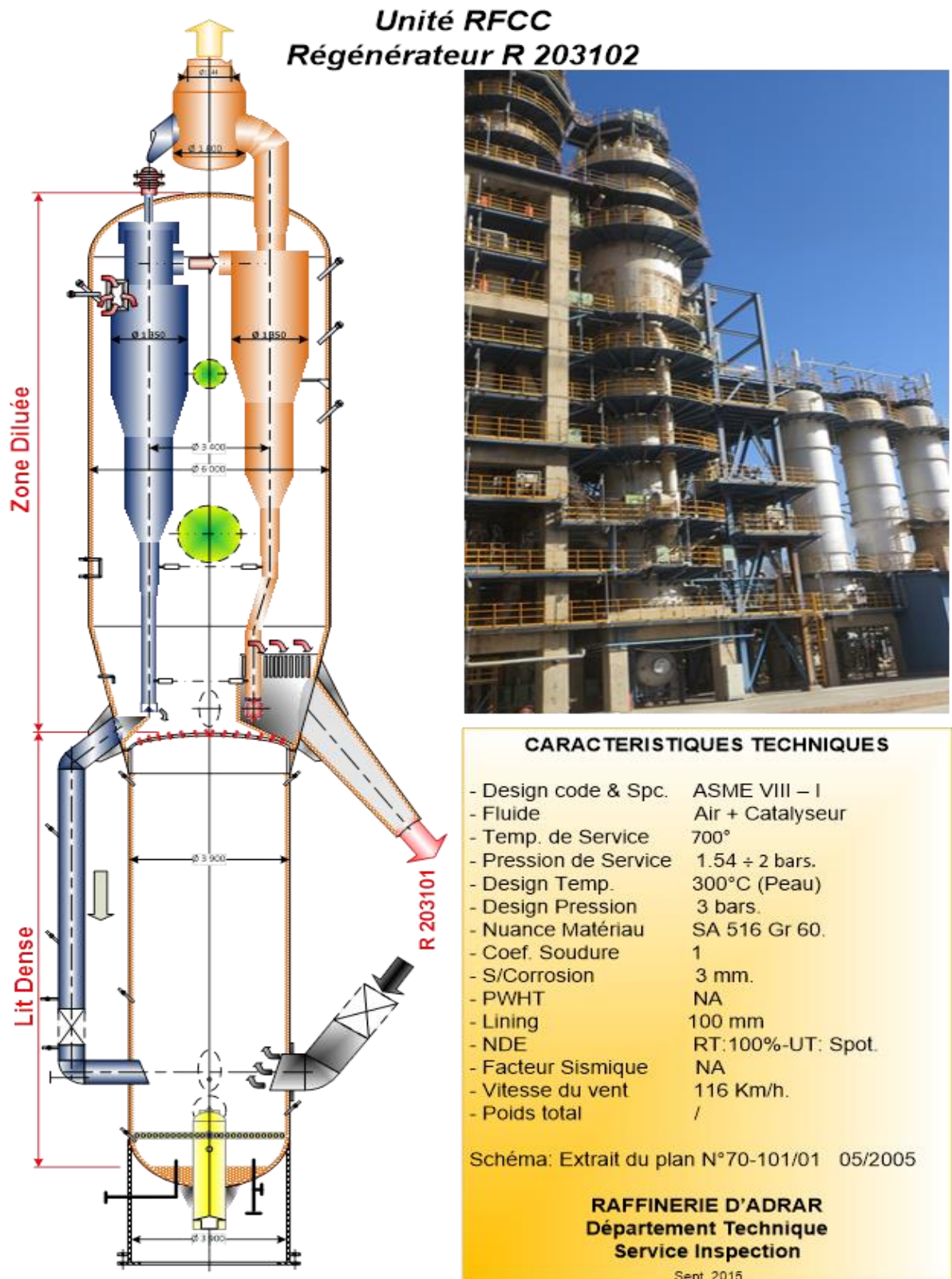


Figure III.3. LE REGENERATEUR 203101

III.2. Section de fractionnement :

L'effluent provenant du réacteur du RFCC est envoyé vers une colonne de fractionnement qui assure la séparation en produits, depuis les très légers "LPG"; 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 complètement vaporisée et de surcote surchauffée, il faut donc réaliser des extractions de calories sous forme de reflux circulants réparties tout au long de la colonne afin d'équilibrer les phases liquide et vapeur.

III.2.1. Vapeurs de tête de la colonne de fractionnement (C203 201) :

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

Ce gasoil est soutiré du 13^{ème} et 14^{ème} plateau de la colonne de fractionnement (C203201)

III.2.2.1. Refroidissement du gasoil :

Après 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 1^{er} plateau comme liquide absorption

III.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 27^{ème} 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 28^{ème} 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.2.4. 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) $T^{\circ}\text{C} = 280^{\circ}\text{C}$, le produit « slurry » est divisé 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 entraîne par l'effluent) puis refroidie dans le condenseur (E203 212) à $T^{\circ}\text{C} = 90^{\circ}\text{C}$ ensuite envoyé vers stock comme combustible pour les chaudières.

III.2.5. Les reflux de colonne fractionnement :

III.2.5.1. Reflux de tête :

Il est soutiré à partir du 4^{ème} 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, $T^{\circ}\text{C} = 90^{\circ}\text{C}$ puis à l'aéroréfrigérant (A203 202/1.2), $T^{\circ}\text{C} : 80^{\circ}\text{C}$

Il retourne à la colonne de fractionnement au niveau du plateau n°1.

III.2.5.2. Reflux moyen :

Il est soutiré à partir du 17^{ème} 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 transmet 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 14^{ème} plateau.

III.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 1^{ère} 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 doit 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.3. Section de gestion de catalyseur

Cette section est constituée des 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.3.1 Le Catalyseur du craquage catalytique :

III.3.1.1 Historique :

Les premiers catalyseurs solides utilisés pour le craquage sont des argiles naturelles type bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite silicate d'aluminium hydratée refrénant peu de magnésie [45].

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 [46].

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 précédent .Production d'autres catalyseurs, mais les problèmes de stabilité et de sélectivité les ont fait abandonner.

En 1962/1963, catalyseurs zéolithiques, 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 [47].

III.3.1.2 Catalyseurs zéolithiques:

La structure des catalyseurs zéolithiques est constituée d'une charpente de tétraèdres unis par leurs sommets et centres sur un atome de silicium ou sur un ion d'aluminium tétravalent.

Les zéolithes de nature cristalline sont, de plus caractérisées par une organisation tridimensionnelle à longue distance réalisée par répétition selon des axes privilégiés de motifs structuraux identiques. Ils sont constitués à partir de la cage sodalitique octaèdre tronquée creuse, dont la surface comprend huit (8) cycles hexagonaux a six (6) tétraèdres et six (6) cycles canes a quatre (4) tétraèdres. Voir (**figure III.4.a**) [47].

L'assemblage de ces cages sodalitiques entre elle peut s'effectuer par L'intermédiaire soit des tétraèdres portes par les faces hexagonales les zéolithes X, Y (**Figure III.4.b**) soit par ceux des faces carrées zéolithes A (**Figure III.4.c**).

La neutralité électronique est assurée par des cations provenant des sels précurseurs, contrairement aux catalyseurs amorphes ou l'échange ionique se fait avec des ions H^+ ou ammonium. Dans le cas des zéolithes, l'échange ionique se fait avec ces mêmes ions conduit à des zéolithes qui tendent à se décomposer et à perdre leur cristallinité. Ainsi, l'échange ionique est réalisé avec des ions bivalents (Ca^{++} , Mg^{++} , Mn^{++}) et les terres rares qui augmentent le diamètre des pores et le nombre de sites actifs [5].

Selon l'origine de la zéolithe on distingue deux (02) principaux types :

- ✓ Zéolithe d'origine minérale trouvée dans la nature.
- ✓ Zéolithe synthétique de type Y ; X ; ZSM5 ; MCM41 ...Etc.

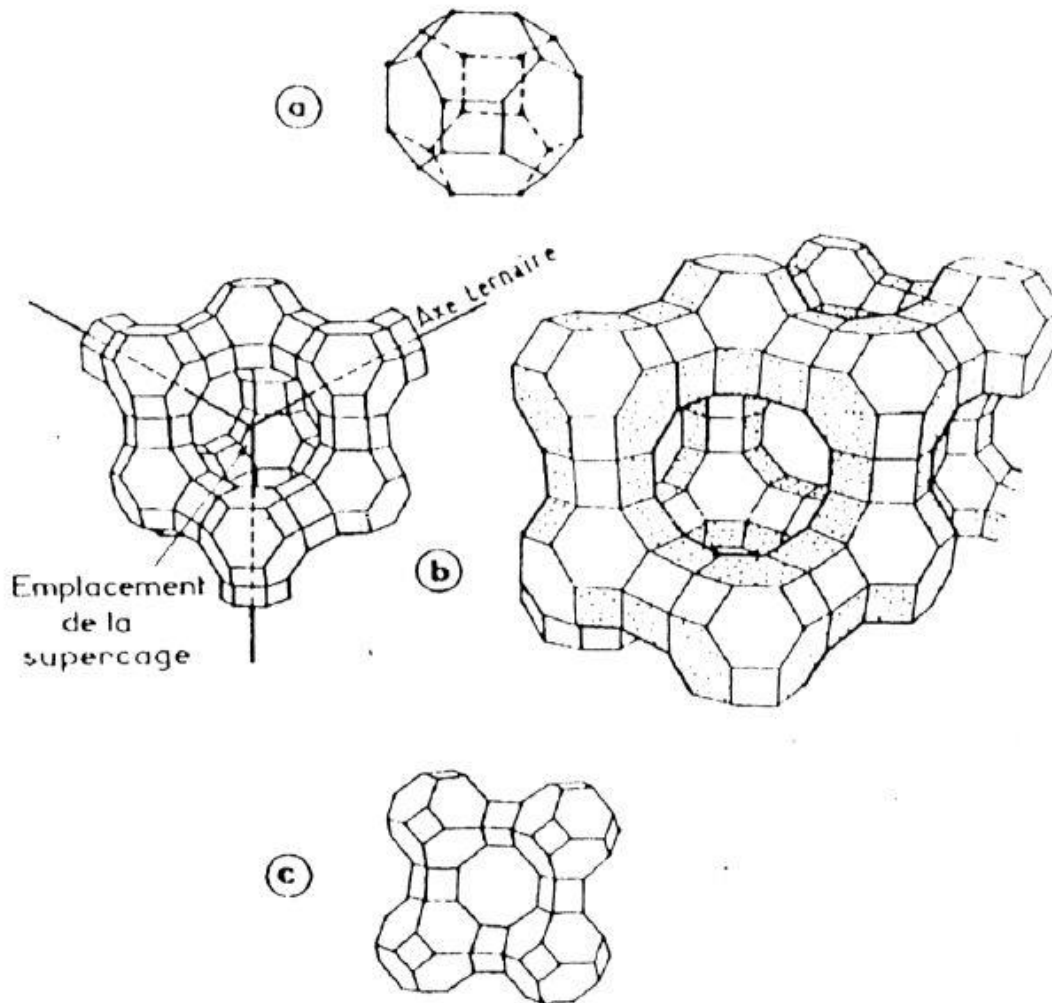


Figure III.4. Structures Chimiques des Zéolithes.

III.3.1.3. Propriété de la Zéolithe :

De part sa composition chimique et sa structure particulière, confèrent aux zéolithes les propriétés suivantes :

- ✓ Echangeurs cationiques.
- ✓ Tamis moléculaire (sélectivité géométrique).
- ✓ Adsorbants.

Solidité et acidité modulables, font des zéolithes des supports actifs particulièrement intéressants pour la catalyse hétérogène.

III.3.1.4. Modification des Zéolithes :

Les Zéolithes d'origine naturelle ou synthétique se trouvent initialement sous forme alcaline.

L'utilisation de ces solides en catalyse acide ou bi fonctionnelle, nécessite d'obtenir des zéolithes sous forme acide (forme protonique), avec des niveaux d'acidité variables.

La modification des zéolithes est effectuée industriellement en plusieurs étapes, dont voici quelques types :

III.3.1.4.1 L'échange des ions :

Dans les zéolithes, les cations structuraux peuvent être substitués par d'autres cations de valence différente.

L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs, à savoir :

- ✓ La nature du cation échangé, son diamètre et sa valence.
- ✓ La nature de la zéolithe.
- ✓ La nature du milieu d'échange cationique.
- ✓ La concentration de la solution d'échange cationique.
- ✓ La température de l'échange cationique.

Par ailleurs, plusieurs types d'échanges cationiques peuvent être appliqués aux zéolithes ; on peut réaliser des échanges d'ions par NH_4^+ , H^+ ou par des cations multivalents.

III.3.1.4.2 Echange par des ions ammonium :

Le principe consiste à substituer les ions d'origine zéolithe, qui est généralement des éléments alcalins, par des ions ammonium provenant d'une solution basique d'ammoniaque NH_4OH ou d'une solution d'un sel d'ammonium (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$...etc.), ce phénomène est schématisé comme suit [49] :

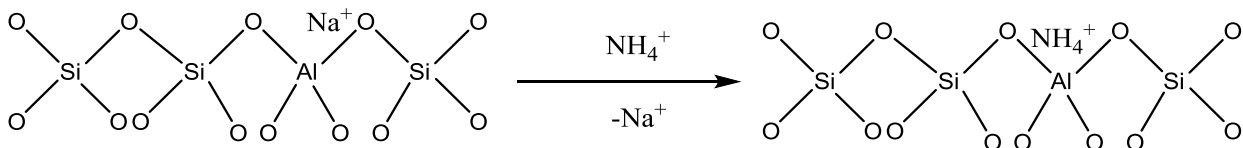


Figure III.5. Réaction échange par des ions ammonium.

III.3.1.5. Forme protonée des zéolithes

Il est possible d'obtenir une forme protonée des zéolithes par deux (02) voies possibles :

En effet, l'échange de cations alcalins tels que le sodium, le lithium, le potassium ou autres, par des protons devra être effectué avec des solutions qui doivent être assez acides

pour pouvoir déplacer l'équilibre chimique entre acide fort (solution) et acide faible (zéolithe).

Par ailleurs, ces solutions ne doivent pas être trop acides pour ne pas risquer de lixivier. La partie aluminique de la zéolithe et entraîner, par conséquent, une destruction de la nature cristalline.

Un tel échange d'ions n'est d'ailleurs jamais total, d'habitude, la première technique est préférée à la seconde [50]. Dans le procédé de CC la modification des zéolithes est expliquée comme suit :

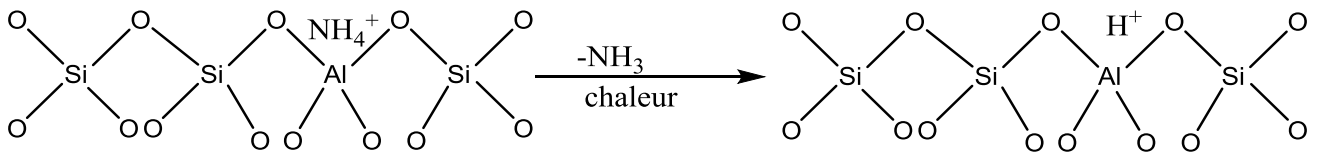


Figure III.6. Réaction de forme protonée de zéolithes.

Au-dessous de 500°C, les atomes d'aluminosilicate associés aux protons sont progressivement extraits de la structure aluminosilicates, il se dépose dans les pores pour former des espèces aluminiques et silicoaluminiques.

Avec la Présence de vapeur d'eau, les atomes de silicium sont rendus mobiles (probablement ceux des débris silicoaluminiques) et viennent s'insérer dans les lacunes atomiques à la place des atomes d'aluminium extraites, renforçant ainsi la solidité de la structure.

Ce phénomène sensible dès la T° de 500°C s'accélère lorsque la T° augmente jusqu'à une limite d'environ 800°C, une destruction totale de la structure devient prépondérante.

L'extraction d'atome d'aluminium et leur remplacement par des atomes de silicium dans la structure conduisent à la diminution du nombre de sites acides ; il est important de signaler

Que ce processus est beaucoup moins prononcé dans le cas de tétraèdre aluminique neutralisé par des ions métallique, sodium ou terres rares, il se manifeste essentiellement dans le cas des zéolithes Y contenant des ions décomposables tels que les ions ammonium. Cette différence de comportement est à l'origine des formes Y échangées aux terres rares et de celles dites "ultrastable" ou "Usy", qui entre dans la composition des catalyseurs de craquage. [51]

III.3.1.6. Acidité de la Zéolithe

L'acidité d'une zéolithe se distingue par :

- ✓ Le nombre ;
- ✓ La nature ;
- ✓ La force ;
- ✓ La distribution des différents sites acides.

De nombreuses corrélations ont été établies entre l'acidité et l'activité catalytique des solides zéolithiques, cependant, il est apparu suffisamment d'exceptions pour tenter d'analyser d'autres facteurs pouvant contribuer de manière significative à l'activité catalytique [52].

Il existe différentes théories pour décrire l'acidité mais les deux (02) plus connues et acceptées par la communauté scientifique sont celles de :

- ✓ **Bronsted – Lowry**
- ✓ **Lewis.**

Dans le premier cas, un acide est défini comme une espèce capable de libérer un H^+ .

Dans le second cas, les acides de Lewis sont définis comme des espèces qui sont capables d'accepter une paire d'électrons pour compléter leur bande de valence et accéder ainsi à la configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire à celle du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique [53].

III.3.1.6.1. Sites de Bronsted : (Figure.5)

Dans une zéolithe, les sites acides de Bronsted sont les groupements hydroxyles (OH^-) pontant entre un atome de silicium et un atome d'aluminium ou terminaux sur un atome d'aluminium.

Les groupements silanol ($Si-OH$) sont aussi des groupements OH mais pas assez acides et ne sont donc pas considérés comme des sites de Bronsted. Les sites acides de Bronsted n'ont pas tous la même activité catalytique. Les sites du type $Al-OH-Si$ (hydroxyles pontés) sont souvent les plus acides et dans certains cas les seuls à avoir l'activité suffisante pour catalyser des réactions chimiques.

Les groupements $Al-OH$ et $Si-OH$ sont des sites acides plus faibles [52]. La formation des sites de Bronsted peut être causé par :

- ✓ L'échange ionique de cations par des ions NH_4^+ suivi d'une calcination pour éliminer NH_3 ,
- ✓ La réduction des cations compensateurs en métal (diminution de leur valence),
- ✓ La rupture d'une liaison dans la structure de la zéolithe d'où la création d'un $Al-OH$ et d'un $Si-OH$.

III.3.1.6.2. Site de Lewis

Les espèces susceptibles d'avoir une acidité de Lewis sont :

- ✓ Les atomes d'aluminium tri-cordonnés de la structure issus de la déshydratation de certains sites de Bronsted lors des étapes de calcination ou d'échange ionique des zéolites.
- ✓ Les oxydes d'aluminium (AlO^+ ou $Al_xO_y^{n+}$) en position extra-réseau qui peuvent être engendrés par désalumination et/ou distillation et qui sont accepteurs d'électrons,
- ✓ Les cations de compensation échangeables.

Pour la grande majorité des réactions catalysées par voie acide, on considère que les sites actifs sont les sites acides de Bronsted des zéolites. Cependant, les centres de Lewis peuvent également jouer un rôle dans l'activité catalytique des zéolites. En effet, il a déjà été proposé que les sites de Lewis permettent d'augmenter la force acide des sites de Brønsted [54].

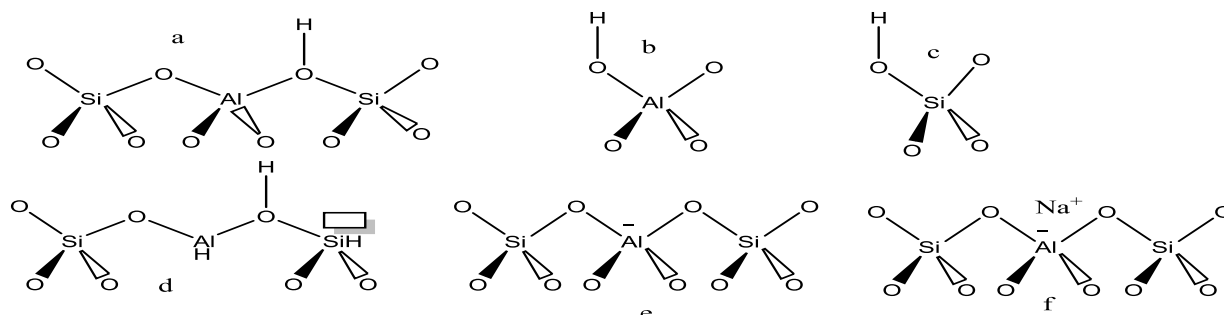


Figure III.7. Sites de Lewis et de Bronsted.

Sites acides de Bronsted dans les zéolites :

1. Al-OH-Si
2. Al-OH
3. Groupements Si-OH dans les zéolites

Sites acides de Lewis dans les zéolites :

1. Aluminium tri-coordonné dans la charpente,
2. Oxyde d'aluminium en position extra-réseau
3. Cations compensateurs de charge

III.3.1.7. La zéolithe FAU (Faujasite)

Portant le nom du minéralogiste "**Faujas de Saint-Fond**", la Faujasite naturelle a été décrite pour la première fois par "**A.A. Damour** en 1842, à partir d'un échantillon d'une roche provenant de **Sasbach** (région de **Kaiserstuhl**, en **Allemagne**).

Sa composition chimique la plus courante, qui peut présenter quelques variations est la suivante : [55]



Les deux principaux composés synthétiques qui présentent une structure et une composition chimique équivalente à celle de la faujasite naturelle sont appelés zéolithe X et Y. Les zéolithes X et Y sont des faujasites de formule chimique générale

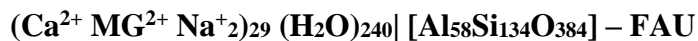


Ou **n** : la charge portée par le cation compensateur

p : le nombre d'atomes d'aluminium

r : le nombre de molécules d'eau d'hydratation, dont les charpentes ont la même topologie mais qui diffèrent par leur rapport Si/Al. Pour la zéolithe X, il est compris entre 1 et 1,5 et pour la zéolithe Y, il est supérieur à 1,5.

Ou une autre formule générale donnée par :



Les zéolithes "Faujasite" font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevé, de l'ordre respectivement de 800 m²/g et de 0,34 cm³/g environ [52].

La structure poreuse de la zéolithe FAU comprend des super cages (cages α) de 13 Å de diamètre, connectées à quatre (04) autres super cages (ou cette dernière se compose d'un assemblage de cubo-octaèdre tronqué formés à partir du tétraèdre AlO₄ et SiO₄) par des fenêtres circulaires d'environ 7,4 Å de diamètre. Au contraire des cages sodalites cages (3) et des prismes hexagonaux (Fig. III. 8).

L'ouverture dans la zéolithe Y offre une possibilité d'adsorption des molécules plus larges, la cage α ou super cage communique avec les quatre cages voisines, ceci permet une circulation tridimensionnelle.

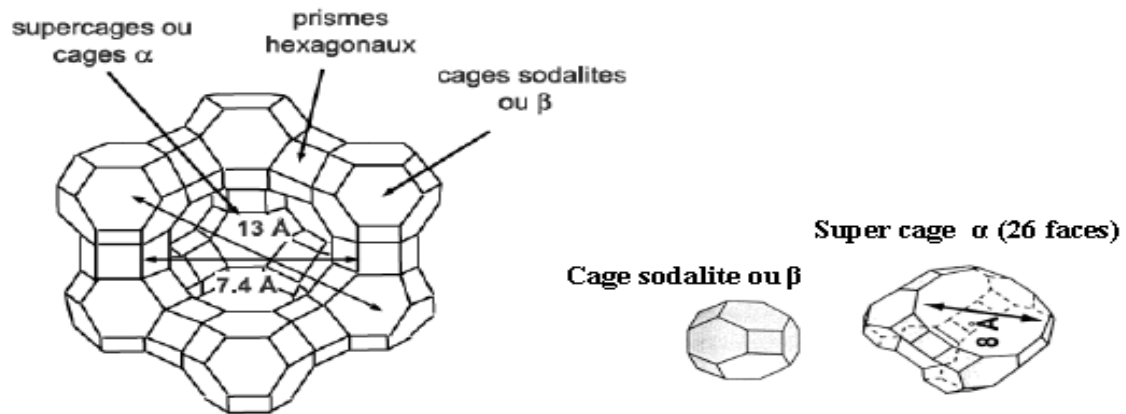


Figure. III.8. Structure de la faujasite.

III.3.1.8. 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 zéolithique catalytiquement active, d'un diluant de type kaolinite et d'un liant pour maintenir la cohésion des divers éléments.

Le catalyseur commercial contient environ :

- ✓ 10% ÷ 15% d'alumine (Al_2O_3)
- ✓ 85% ÷ 90% de silicate. [56]

Les divers essais analytiques déterminent les propriétés de zéolithe, ces essais fournissent les informations sûres :

1. La force ;
2. Le type ;
3. Le nombre ;
4. 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 (03) les plus communs sont [55] :

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

Tableau III.1. Représente la composition et caractéristiques structurale de quelques zéolithes

Nature zéolithes	Composition chimique	d	Densité gr/cm ³	d.f.a.c. Å°	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.3.1.9. Type de zéolithe "Y" utilisé dans le FCC [51].

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.

III.3.1.10. Désactivation et régénération des zéolithes

Le cokage doit d'abord être considéré comme une véritable réaction [44].

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 (04) 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 zéolithique 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 zéolithique.

IV. Formation de coke

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 allant jusqu'à 100 mm voire plus.

IV.1. Nature et formes du coke déposé à l'intérieur du réacteur R 203101.

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 lining

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.

V. Les Produits finis issus du procédé RFCC

Le procédé de craquage catalytique RFCC implanté à RA1D convertit en général le résidu de faible valeur en produits de plus de valeur ; un 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 LPG.

Les produits du craquage catalytique sont :

1. GPL: C₁ - C₄
2. Essences
3. Gasoil (Léger & lourd)
4. Slurry (combustible pour les chaudières).
5. Coke

Les taux de production de ces produits sont étroitement liés à la nature et à la composition de la charge et surtout aux conditions opératoires. On peut orienter un procédé vers un produit désiré tout en changeant ces paramètres (propriétés de la charge, rapport charge/catalyseur, température, pression...).

Chapitre IV : L'optimisation de l'indice de cétane de gasoil

Chapitre IV : L'optimisation de l'indice de cétane de gasoil

IV.1 Introduction

L'optimisation de l'indice de cétane de gasoil se fait dans toutes les raffineries, cette opération permet d'améliorer des qualités optimales d'hydrocarbures et de les valoriser. Cette optimisation doit se faire sous control car les produits conformes qu'ils soient légers ou lourds il faut caractériser par une meilleure qualité qui correspond au marché.

La raffinerie de SBAA est confrontée à ce problème et se trouve souvent face à des mauvaises qualités du gasoil RFCC conforme. Cette mauvaise qualité est due souvent à l'instabilité des paramètres opérationnels pendant les démarrages ou bien à l'absence de l'additif stabilisant agent DR. L'ajout de ce dernier à la cour des opérations de traitements est absolument indispensable pour assurer une longue période de stabilité du gasoil RFCC et éviter par la suite sa dégradation et celle du mélange fini.

Une autre raison qui pousse les raffineurs à introduire le gasoil RFCC dans le brut est en relation avec le taux de production de cette coupe; en effet, d'après les rapports journaliers du topping et de RFCC, lorsque ce taux est élevé au point de dépasser les 19% environs du pool gasoil, envoyé toute la production vers le bac du gasoil fini pourra être suffisant pour abaisser l'indice de cétane de ce dernier sous la barre de 48. Retirer une quantité de ce gasoil de sa production totale et l'envoyer vers les bacs de brut éviteront ce problème à condition que cette quantité soit sans effet sur l'indice de cétane des produits du topping.

L'injection incontrôlée dans le brut du gasoil RFCC avec son indice de cétane très bas, 25 est la valeur moyenne, abaisse l'indice de cétane des trois autre bases en provenance du topping à savoir le kérosène, le gasoil léger et le gasoil lourd et par conséquence celui du produit fini en dessous de 48, ce qui rend le produit non conforme.

Le tableau suivant nous donne un exemple concret de ce problème rencontré au sein de la raffinerie :

Tableau IV.1 : indices de cétane du gasoil RFCC.

Date (Avril 2021)	01	02	03	04	05	06	07	08	09
gasoil RFCC	25.4	25.6	25.8	24.9	24.4	26.6	25.2	26.8	24.5

Notre étude se focalisera sur l'objectif :

- ✓ L'optimisation l'indice de cétane de diesel produit a la raffinerie d'Adrar (FCC) pratiquement dans la colonne de fractionnement dans l'unité de craquage catalytique on a joues sur la température de reflux moyenne. Nous tenterons de trouver la température optimale qui maintiendra l'indice de cétane de ce dernier au-dessus de 26.

IV.2. L'optimisation l'indice de cétane pratiquement par les variations sur la température de reflux moyenne

Tout d'abord, on va réaliser cette opération pratiquement dans la colonne fractionnement dans l'unité FCC par faire des variations sur la température de reflux moyenne selon les norme de la colonne afin de récupérer une coupe du gasoil conforme. L'opération se fait comme suite (Annexe E) :

On a fixé les paramètres de la colonne fractionnement C201 suivants :

- Température de charge entre la colonne (effluent) :480 °C.
- Température de fond de colonne : 310°C.
- Température de 1ere reflux de slurry : 214 °C.
- Température de 2eme reflux de slurry : 214 °C.
- Température de sortie de HCO : 275 °C.
- Température retour de HCO a la colonne : 270 °C.
- Température de retour de riche oil :90 °C.
- Température de sorti de reflux de tête : 120 °C.
- Température de retour de reflux de tête : 84 °C.
- Température de tête colonne : 102 °C.
- Pression de la colonne : 0.5 bar.

On a varié sur le paramètre suivant :

- Température de retour de reflux moyenne.

Et contrôler les paramètres suivants :

- Température de sortie de reflux moyenne.
- Température de sorti 1ere soutirage de LCO.
- Température de sortie 2eme soutirage de LCO.
- Enfin on pond échantillon de gasoil chaque 12 heur vers labo pour l'analysé.

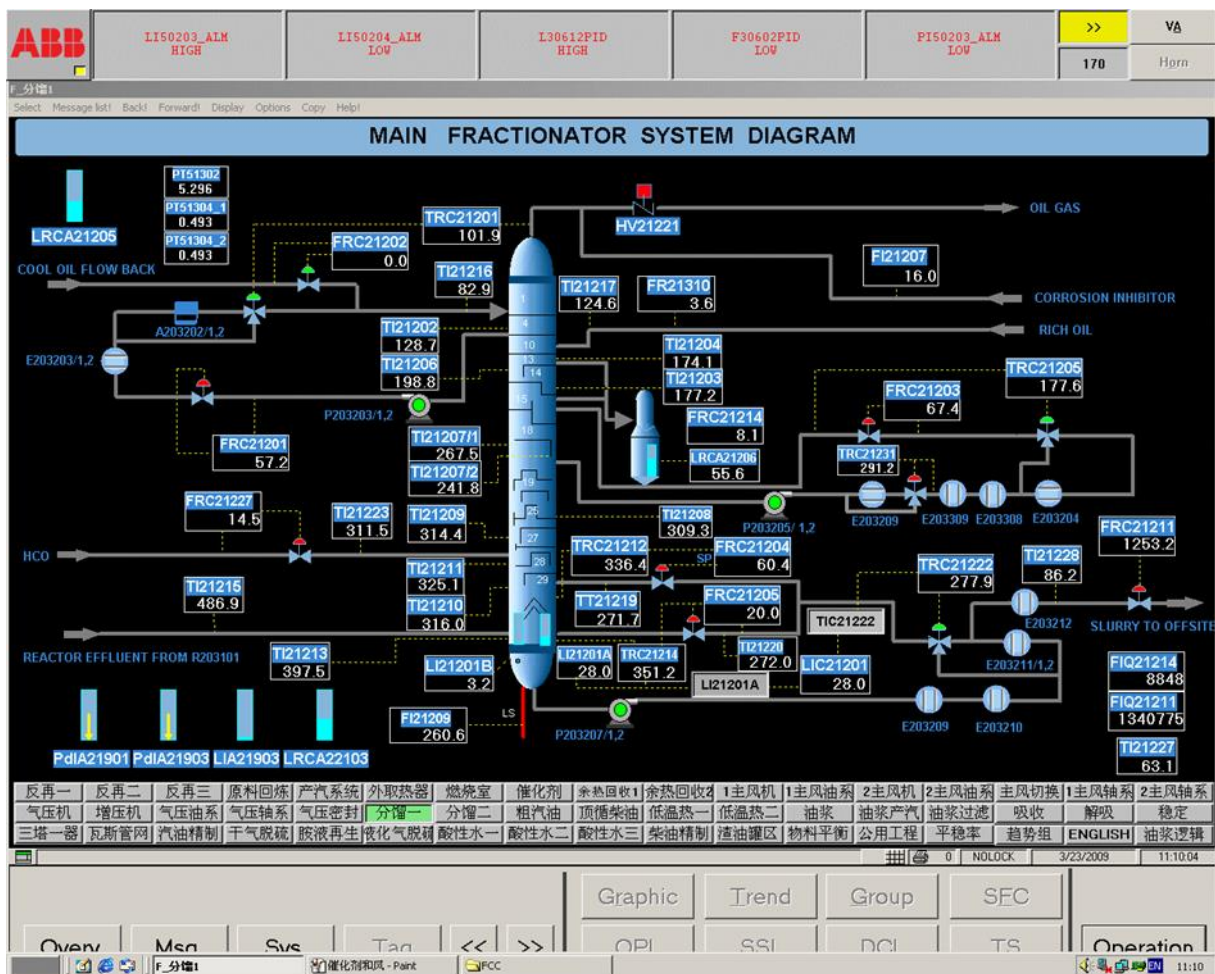


Figure IV.1 : schéma de DCS de colonne fractionnement

Tableaux IV.2 : défèrent transmetteurs de température de la colonne.

Transmetteur de température	°C
TRC21201	102
TI21216	84
TI21217	84
TI21202	125
TI21204	contrôlé
TI21203	contrôlé
TRC21205	varie
TRC21231	267
TRC21208	275
TI21223	272
TI21219	225
TI21220	225
TI21215	480
TRC21214	310

Tableaux IV.3 : transmetteur pression de la colonne.

Transmetteur de pression	bar
PRC20201A	0.5

IV.3.1. Les modes opératoires [57]

IV.3.1.1. Distillation ASTM D 86

a) Instruction

- Prendre 100 ml d'échantillon dans un ballon de distillation ;
- Placer le thermomètre de telle façon que la naissance du mercure soit en face de la tubulure ;
- Fixer le ballon muni du thermomètre dans le distillateur ;
- Régler le chauffage de telle façon que la vitesse de distillation est de 4-5 ml/min ;
- Noter successivement les températures qui correspondent au point initial (PI), 10%, 50%, 65%, 90% et point final (PF).

NB : PI c'est la température de la première goutte de distillat ;

PF c'est la température maximale relevée au cours de l'essai.

b) Détermination de la densité (densimètre DMA 4500-5000) norme ASTM D 4052-96

Manipulation

- Préparer l'échantillon dans un tube à essai propre ;
- Appuyer sur le bouton POWER pour allumer l'appareil ;
- Laisser l'appareil se stabiliser pendant 15 min ;
- Prendre une seringue de 10 ml, la remplir du produit à analyser ;
- Fixer la seringue sur l'embout de remplissage et enfoncer lentement le piston en continue, éviter les bulles d'air dans le capillaire de l'appareil ;
- Laisser la seringue en position de remplissage pour éviter toute fuite de l'échantillon ;
- Vérifier l'absence des bulles de gaz dans la cellule de mesure ;
- Après quelques secondes le résultat de la mesure s'affiche sur le cadran.

c) Calcul de l'indice de cétane norme ASTM D 976

Le calcul de l'indice de cétane se fait à partir d'une relation empirique qui fait intervenir la densité relative à 15°C et le point 50% de la distillation ASTM D86 de l'échantillon. Cette relation est formulée à partir du graphe (figure 4.1) exposée dans la partie théorique.

$$IC = 454.74 - 1641.416 D + 774.74 D^2 - 0.554 B + 97.803(\log B)^2$$

Tel que

D : la densité à 15°C en g/cm³

B : le point 50% de la distillation ASTM D86

d) Viscosité cinématique ASTM D 445

Instruction

1) nettoyage :

Nettoyer le viscosimètre avec un solvant adapté, sécher en insufflant de l'air propre et sec. (Les sédiments organiques peuvent être enlevés en utilisant une solution d'acide chromique ou non chromique mais fortement oxydante).

2) remplissages :

Retourner le viscosimètre, immerger le tube (petite section) dans le liquide à mesurer et appliquer l'aspiration au tube (grande section) et amener l'échantillon jusqu'à remplir les deux bulbes.

3) mises en place :

Mettre en place le viscosimètre à l'aide d'un support adapté (position verticale +/- 1° dans tous les sens). Attendre jusqu'à ce que l'échantillon atteigne la température de mesure (30 minutes généralement suffisante).

Appliquer une aspiration afin que le liquide remonte dans le bulbe supérieur (légèrement au-dessus) puis laisser le liquide s'écouler librement à travers le capillaire.

Chronométrer (à 1/10 s près) le temps d'écoulement du ménisque supérieur au ménisque inférieur

Effectuer une seconde mesure, calculer la moyenne.

Calculer la viscosité cinématique en utilisant le coefficient d'étalonnage.

d) Calcul

$$V=C*T$$

V : viscosité en centistokes

C : constante du viscosimètre

T : temps de flux de l'échantillon en secondes.

e) Point d'écoulement (norme : ASTM D 97)**Instruction**

- ✓ Filtrer l'échantillon s'il y'a présence d'humidité apparente ;
- ✓ Verser l'échantillon limpide dans le tube jusqu'au trait de jauge ;
- ✓ Bien fermer le tube avec le bouchon de liège muni de thermomètre ; (placer le thermomètre en position verticale avec le bulbe immergé dans l'échantillon de telle

façon que le début du trait capillaire de la colonne de mercure se trouve à 3 mm au dessous du niveau d'échantillon) ;

- ✓ Réchauffer l'échantillon dans un bain d'eau à une température supérieure à 46°C ;
- ✓ Laisser refroidir à la température ambiante jusqu'au 35°C ;
- ✓ Introduire le tube dans la cavité du bain réfrigérant :
- ✓ Chaque 3°C ôter le tube de la cavité, tenir le en position horizontale, si l'échantillon n'a pas cessé de s'écouler le replacer immédiatement dans la cavité du premier bain à 0°C ;
- ✓ Si l'échantillon n'a pas cessé de s'écouler à 9°C, déplacer le dans le second bain réglé à -17 °C ;
- ✓ Si l'échantillon n'a pas cessé à s'écouler à -6°C, déplacer le dans le troisième bain réglé à -34 °C ;
- ✓ Si l'échantillon n'a pas cessé à s'écouler à -24°C, déplacer le dans le quatrième bain réglé à -51 °C ;
- ✓ Continuer l'essai de cette façon jusqu'au point ou l'échantillon, tenue horizontalement pendant 5 secondes, reste immobile ;
- ✓ Noter la température lue sur le thermomètre.

Résultat

- Le point d'écoulement est la température relevée + 3°C.

f) Détermination du point d'éclair (pensky martin) Vase clos norme ASTM-D 93

Préparation

- ✓ Creuset
- ✓ Thermomètres (-30°C.100°C).

Mode préparatoire

- ✓ Remplir le creuset avec l'échantillon jusqu'au trait de repère circulaire ;
- ✓ Insérer le creuset dans sa loge ;
- ✓ Placer le thermomètre ;
- ✓ Allumer la veilleuse (perle de flamme) ;
- ✓ Lancer le chauffage et l'agitateur.

Lecture

- Ramener lentement la perle de flamme a l'aide du dispositif jusqu'à l'ouverture du couvercle.
- Voir le mouvement de la perle de flamme et l'aspect.
- Si un flash (éclair dû à une petite explosion) se produit lire la température en °C noter
 - cette dernière comme point d'éclair.

g) Détermination de la teneur en cendre ASTM D1552**Instructions**

- ✓ Peser à vide le creuset en céramique (m1);
- ✓ peser dans le creuset 100 g d'échantillon, noter la masse (m2);
- ✓ Chauffer le creuset jusqu'à ce que les vapeurs émissent s'enflammer au contacte d'une étincèle ;
- ✓ Laisser le produit s'enflammer ;
- ✓ Après l'extinction des flammes, placer le creuset dans un four à moufle à 800 °C pendant 1 heure ;
- ✓ Laisser refroidir un moment dans un dessiccateur ;
- ✓ Peser le creuset avec son contenu dans une balance à précision 0.0001, noter la masse (m3);
- ✓ calculer le pourcentage pondéral des cendres dans l'échantillon selon la relation suivante :

$$(m3 - m1) / (m2 - m1) ;$$

Où

- m1 : la masse du creuset vide ;
- m2 : la masse du creuset + la masse de l'échantillon ;
- m3 : la masse du creuset + cendres.

h) Détermination de la teneur en eau ASTM D4006**Principe :**

On chauffe le produit à analyser avec un solvant qui par reflux entraîne l'eau avec lequel il forme un mélange azéotropique.

Les vapeurs (solvant + eau) se condensent dans un récepteur gradué où ils se séparent. N'étant pas miscible l'eau reste au fond du récepteur et le solvant s'écoule continuellement dans le ballon.

Solvant : Toluène, Xylène ou kérosène

Mode opératoire

- ✓ Prendre deux parts égales (solvant / échantillon) de 100 ml, ou 2/1 si la teneur en eau est faible ;
- ✓ Assembler l'appareillage ;
- ✓ Ouvrir l'eau de refroidissement et vérifier l'étanchéité des raccords ;
- ✓ Chauffer prudemment de façon à ce que les vapeurs condensées s'écoulent dans le récepteur environ 2 à 5 gouttes par minute ;
- ✓ Augmenter petit à petit la chauffe pour éviter l'anneau de brouillard d'eau persistant au point de condensation des vapeurs dans le tube du condensateur et pour un équilibre (vapeur - liquide) ;
- ✓ L'essai est terminé si le volume d'eau condensée ne change plus pendant 5 minutes ;
- ✓ Interrompre le chauffage et lire le résultat.

Le volume d'eau est exprimé en % VOLUME.

i) Détermination du soufre (norme ASTM D 4294)**Principe :**

La détermination du soufre par cette méthode se fait par excitation des atomes de soufre aux rayons X.

Les radiations émises après excitation sont mesurées et le taux de soufre est déterminé grâce à une courbe d'étalonnage préparée à partir d'étalons de concentration connue. La quantification du soufre est donnée en % massique.

Mode opératoire :

- ✓ Allumer l'appareil, laisser stabiliser pendant 30 min ;
- ✓ Préparer la cellule d'échantillon ;
- ✓ Choisir la méthode qui convient à l'échantillon. Le choix de la méthode dépend de la concentration suspecte en soufre ;
- ✓ Mettre la cellule dans la chambre d'analyse ;
- ✓ Appuyer sur le bouton démarrer ;
- ✓ Le résultat est la moyenne de 3 mesures consécutives de la même cellule.

j) Détermination de la couleur ASTM D1500

- ✓ Allumer l'appareille ;
- ✓ Laisser l'appareille se stabiliser pendant ½ h ;
- ✓ Choisir la méthode de mesure. dans notre cas c'est la méthode ASTM ;
- ✓ Faire passer l'étalon au préalable pour s'assurer que l'appareille fonctionne bien, 3.5 est la valeur qui doit être affichée sur l'écran ;
- ✓ Choisir la cuve adéquate à la méthode ;
- ✓ Rincer la cuve avec un peu d'éthanol si c'est nécessaire ;
- ✓ Remplir la cuve avec l'échantillon à tester ;
- ✓ Ne pas toucher avec les doigts les faces transparentes des cuves. Si besoin essuyer délicatement ces faces avant de mettre la cuve dans l'appareil ;
- ✓ Appuyer sur (Read) pour effectuer la mesure ;
- ✓ Noter la valeur affichée sur l'appareil.

IV.3.2 Evolution de la couleur

Etant donné que notre gasoil est exempt de DR il devient important de suivre l'évolution de sa couleur à travers le temps. Ce ci témoignera de la stabilité ou non de notre produit.

Chapitre V : **Résultats et discussions**

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Introduction

On fait notre travail dans la réalité dans l'unité de fractionnement. Il est donc indispensable de faire cette opération cinq fois pour obtenir un meilleur résultat pour réaliser les analyses les plus importantes à savoir : L'indice de cétane, la densité et la couleur. Ces trois paramètres donnent une idée préalable sur la qualité de notre gasoil. Nous commencerons par la présentation des résultats concernant notre objectif.

V.2. L'objectif de notre étude

Les tableaux ci-dessous représentent quelques propriétés des échantillons du gasoil de RFCC. Nous avons choisi deux échantillons d'IC différents. Ceci nous permettra de savoir si la variation de l'indice de cétane du gasoil RFCC est d'un effet important sur celui du distillat recueilli.

Tableau V.1 : propriétés des échantillons du gasoil du RFCC.

L'analyse		Echantillon 1	Echantillon 2
Distillation (°C)	IBP	172	169
	10 %	197	214
	50 %	248	256
	65 %	273	259
	90 %	297	283
	FBP	318	302
Densité_{15/4} (g/cm³)		0.9194	0.9112
Indic de cétane		23.8	27.7
Couleur		1.2	1.2

Après plusieurs essais de variation de température de reflux moyenne (voir annexe D) on a choisi pour continuer le travail les paramètres de séparation qui donnent la coupe la plus proche au gasoil conforme par la raffinerie.

Le tableau suivant illustre les résultats de quelques analyses de la coupe que nous avons considérée (température de reflux moyenne et 180) :

Tableau V.2 : caractéristiques de la coupe du gasoil retirée et celles d'un échantillon du gasoil

L'analyse		Coupe distillée	Produit fini
Distillation (°C)	IBP	181	183
	10 %	224	222
	50 %	263	264
	65 %	278	279
	90 %	314	315
	FBP	334	336
Densité_{15/4} (g/cm³)		0.927	0.928
Indic de cétane		26	25.9
Couleur		1.6	1.6

La comparaison entre les deux produits nous permettra de nous situer quant au point initial et final du distillat récupéré.

V.2.1. Effet d'augmentation de la température de reflux moyenne

Les tableaux suivants représentent Les résultats des analyses que nous avons effectuées sur le gasoil obtenu à partir des augmentations de température de reflux moyenne. Ces résultats nous permettent de déterminer la température optimale de gasoil RFCC qui donne un meilleur indice de cétane de gasoil de RFCC.

Tableau V.3: gasoil selon la température de reflux 181.

L'analyse		distillat de 02 :00	distillat de 14 :00
Distillation (°C)	IBP	185	189
	10 %	220	220
	50 %	262	263
	65 %	278	277
	90 %	312	314
	FBP	335	335
Densité_{15/4} (g/cm³)		0.9258	0.9246
Indic de cétane		25.5	26.4
Couleur		1.6	1.6

Tableau V.4 : gasoil selon la température de reflux 182.

L'analyse		distillat de 02 :00	distillat de 14 :00
Distillation (°C)	IBP	181	185
	10 %	220	220
	50 %	261	260
	65 %	277	277
	90 %	316	314
	FBP	335	337
Densité_{15/4} (g/cm³)		0.9244	0.9256
Indic de cétane		26.03	25.6
Couleur		1.6	1.6

Tableau V.5 : gasoil selon la température de reflux 184.

L'analyse		distillat de 02 :00	distillat de 14 :00
Distillation (°C)	IBP	180	187
	10 %	220	224
	50 %	271	261
	65 %	277	276
	90 %	312	309
	FBP	333	332
Densité_{15/4} (g/cm³)		0.9224	0.9160
Indic de cétane		28.7	27.8
Couleur		1.6	1.6

D'après les résultats nous constatons que :

- gasoil selon la température de reflux 181 donne un indice de cétane entre 25.5 et de 26.4 et des densités entre 0.924 g/cm³ et de 0.925 g/cm³ il varie entre jour et nuit.
- gasoil selon la température de reflux 182 donne un indice de cétane de 25.6 et une densité de 0.9244 g/cm³ pour l'échantillon de jour et un IC de 26.03 et une densité de 0.9256 pour l'échantillon de nuit ;

- gasoil selon la température de reflux 184 donne un indice de cétane de 28.7 et une densité de 0.9224 g/cm³ pour l'échantillon de jour et un IC de 27.8 et une densité de 0.9160 g/cm³ pour l'échantillon de nuit ;
- On peut dire que la couleur a des valeurs stables dans 1.6 Cependant il est décisif de suivre l'évolution de ce paramètre important qui témoigne de la stabilité ou non de notre produit. En effet l'absence de l'agent DR dans notre produit peut provoquer une dégradation rapide de ce dernier à cause de l'oxydation et de la polymérisation des molécules oléfiniques fortement présentes dans le gasoil RFCC. La couleur en est un moyen efficace pour vérifier ce phénomène ; plus l'échantillon se dégrade plus l'indice de couleur augmente.

Donc :

- L'indice de cétane du gasoil formé a une relation de corrélation directe avec l'augmentation de la température de reflux moyenne.
- La densité varie inversement avec la qualité du gasoil formé.
- Il n'y a aucun effet sur la couleur lorsque la température est augmentée.

D'après les résultats précédents, la température de reflux moyenne maximale qui donne un bon indice de cétane de gasoil de FCC est 184°C.

V.2.2. Effet de diminution de la température de reflux

Il est impérativement important de connaître l'effet de la diminution de température de reflux moyenne sur la stabilité du gasoil formé, car le gasoil RFCC de densité relative nettement varie à cause de température de reflux moyenne.

Tableau V.6 : caractéristiques du gasoil formé si on diminue la température de reflux.

L'analyse		Echantillon température de Reflux 177°C	Echantillon température de Reflux 178°C	Echantillon température de Reflux 179°C
Distillation (°C)	IBP	182	184	186
	10 %	221	236	224
	50 %	255	257	261
	65 %	268	272	277
	90 %	308	274	310
	FBP	332	312	333
Densité_{15/4} (g/cm³)		0.9266	0.9247	0.9252
Indic de cétane		24.1	25	25.9
Couleur		1.6	1.5	1.6

D'après les résultats obtenus on peut dire que la diminution de température de reflux moyenne a un effet négatif sur l'indice de cétane de gasoil formé .

Comme nous pouvons clairement le constater l'IC est passé de 24.1 à 25.9 pour un même si on augmente la température de 177 à 179. Il est également important de souligner que plus le volume de gasoil formé est importante, plus IC augmente.

V.4. Détermination de la qualité de produit

L'indice de cétane, la densité et la couleur donnent un concept primaire sur la qualité de notre gasoil mais pour assurer que le produit est de bonne qualité il est indispensable de faire toutes les analyses nécessaires qui démontrent que le produit répond aux normes. Le tableau suivant regroupe les méthodes d'essais, les unités, les normes algériennes, les limites qu'il ne faut pas à dépasser et les résultats des analyses de notre produit :

Tableau V.8. : résultats d'analyse de gasoil formé :

Caractéristique		Unités	Méthode d'essai	Normes algérienne	Limites	Résultats
Couleur		-	ASTM D1500	NA 1145	2.5 Max	1.6
Densité		Kg/L	ASTM D4052/ ASTM D 1298	NA 417	0.810 - 0.860	0.9224
Distillation	65 % vol	°C	ASTM D86	NA 1445	250 Min	277
	90 % vol				350 Max	312
	PF % vol				390 Max	333
Viscosité à 20°C		CST	ASTM D445	NA 1443	9 Max	3.548
Teneur en cendres		% PDS	ASTM D1552	NA 8116	0.25 Max	TND
Teneur en soufre		% PDS	ASTM D482	NA 1660	0.1	und
Teneur en eau		% PDS	ASTM D95	NA 421		
Point d'éclair		°C	ASTM D93	NA 2658	55 Min	77
Point d'écoulement		°C	ASTM D97	NA 2660	-20	Sup -33
Indice de cétane		-	ASTM D976	NA 8117	48 Min	28.7

Le tableau précédent nous montre que toutes les analyses ont des valeurs qui ne dépassent pas les normes donc notre produit est conforme sauf l'indice de cétane est faible et la densité de gasoil est lourde .

En peut dire que le gasoil il est conforme dans l'unité de FCC mais il ne peut pas être commercialisé. Car il introduite comme additif dans la correction de l'indice de de cétane unité topping (distillation atmosphérique)

V.4.1. Evolution de la couleur

D'après de notre résultats on peut conclure que :

- Avec le temps, la variation de la couleur est faible et le gasoil répandent toujours à la norme de l'unité de FCC ;
- Cette variation est faible, elle est d'environ 1.6 ;
- Porter un gasoil contenant l'agent DR à l'ébullition réduit l'effet stabilisant de ce dernier.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce projet de fin d'étude, nous a permis non seulement d'enrichir, d'exprimer et d'appliquer mes connaissances acquises durant ma formation, mais aussi de voir de plus près les méthodes d'analyses des produits pétroliers et les équipements utilisés dans le process et de comprendre leur mode de fonctionnement. En plus de mieux appréhender mon avenir dans le monde professionnel.

L'objectif visé par notre travail est d'optimisation l'indice de cétane de diesel produit a la raffinerie d'Adrar par détermination la meilleur qualité du gasoil RFCC. Pour atteindre notre objectif :

- Augmentation ou diminution la température de reflux moyenne sur 180°C.

Suivant les résultats obtenus sur l'ensemble des expériences effectuées, on peut conclure :

- ✓ la température de reflux moyenne ne doit pas dépasser 184 qu'il donne d'un indice de cétane supérieur à 26 ;
- ✓ L'indice de cétane le plus élevé pouvant être obtenu dans cette unité est 28.6.
- ✓ Le soutirage de gasoil doit être surveillé dans la colonne de fractionnement pendant le processus de séparation car il dispose de deux sorties.
- ✓ Si on augmente la température de reflux moyenne la quantité de gasoil formé est augmentée.
- ✓ Si on diminue la température de reflux moyenne la quantité de gasoil formé est diminuée.
- ✓ La disponibilité de l'agent antioxydant et stabilisant DR est une priorité absolue pour la raffinerie.
- ✓ Contrôler les paramètres de production au niveau du craquage catalytique pour maintenir le gasoil dans la norme de l'unité de craquage catalytique.
- ✓ 28.6 C'est le l'indice de cétane le plus élevé dans RFCC, mais il ne peut pas être commercialisé, il est donc mélangé avec du gasoil de topping pour l'élever et le commercialiser.

Reference bibliographiques

- [1] J.P. Wauquier et autres, Le raffinage du Pétrole, tome 2 : Procédés de séparation, Edition Technip, Paris 1998, p.1.
- [2] J.P. Wauquier et autres, Le raffinage du Pétrole, tom 1 : Pétrole brut, Produits pétrolière, Schémas de fabrication, Edition Technip, Paris 1994.
- [3] Ibid., p.374.
- [4] Papa CISS, étude de l'utilisation du diesel oil dans les moteurs diesel turbocompresseur aux ics plate-forme darou, projet de fin d'etudes en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur de conception 2002 - 2003 ;
- [5] A. Guillermic, Le chauffage par les combustibles liquides, tome 1, TECHNIP ;
- [7] Présentation de la Raffineries de Sbaa (SORALCHIN)
- [8] G. Lefebvre, chimie des hydrocarbures, Edition Technip, Paris 1978, p.131.
- [9] J.P. Wauquier et autres, Le raffinage du Pétrole, tom 1 : Pétrole brut, Produits pétrolière, Schémas de fabrication, Edition Technip, Paris 1994, p.378.
- [10] D. Decroocq et autres, Le craquage catalytique des coupes lourdes, Edition technip, Paris 1978.
- [11] M. SITTING: «Catalytic cracking technic in review petroleum refin ». Vol 31 N° 09, Sept 1952. Gulf publishing company publication.
- [12] G. Lefebvre, op.cit., p.132.
- [13] J.C. Guibet, Carburants et moteurs, tome 1 : Technologie, Energie, Environnement, Edition Technip, paris 1997, p.93.
- [14] J.M. Stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, volume 3, organisation internationale du travail, Genève 2002.
- [15] J.C. Guibet, op.cit., p.p.93-96.
- [16] P. Leprince et autres, Le raffinage du Pétrole, tome 3 : procédés de transformation, Edition technip, Paris 1998, p.175.
- [17] A. Amosvidan: Oil and gas journal special, p.p. 4-47 Mai 1992.
- [18] J.M. Stellman, op.cit.
- [19] J.P. Wauquier et autres, op.cit., p.p.392-399.
- [20] J.C. Guibet, op.cit., p.98.
- [21] P. Wuither, Raffinage et génie chimique, tome 1, Edition Technip, Paris 1972.
- [22] A. Azouz, Cinétique chimique, Edition Berti, Alger 1978.
- [23] J.C. Guibet, op.cit., p.96.

- [24] N. Rouag, simulation du réacteur de craquage catalytique du gasoil, mémoire magister, université de Boumerdes 2005.
- [25] J.P. Wauquier et autres, tome 1, op.cit., p.392.
- [26] Abdelkrim Hamdoun, Mémoire de magister : Valorisation des poids lourdes par craquage catalytique sur des catalyseurs naturels, université de boumerdes, 2012.
- [27] M. Sitting, Catalytic cracking technic in review petroleum refin, Vol 31 N° 09, Sept 1952. Gulf publishing company publication.
- [28] S.E. Chitour, Raffinage du pétrole, Tome 1, Edition. O.P.U, Alger 1983.
- [29] R.C. Hansford, Physical chemistry of hydrocarbons, Academic press I.N.C.N.Y Vol II, 1953. pp. 230-231.
- [30] D. Decroocq et autres, op.cit.
- [31] S. Otmani, valorisation des charges lourdes coumpoundées par le craquage catalytique, mémoire magister, université de Boumerdes 2005
- [32] R. J. Hengstebeck, Petroleum processing principals and application, Department standard oil company (INDIANA).
- [33] J. Mager Stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 3,2002.
- [34] HAMDOUN Abdelkarim, valorisation des fractions lourdes par craquage catalytque sue des catalyseurs naturels (bentonite) et zéolithiques(HY), mémoire de magister 2012
- [35] K Weissermel,Hans-Jürgen Arpe, Chimie organique industrielle, traduction de la 3eme édition anglaise par Philippe rt Brigitte Zahner
- [36] [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.
- [37] M. SITTING: «Catalytic cracking technic in review petroleum refin ». Vol 31 N° 09, Sept 1952. Gulf publishing company publication.
- [38] b.ahmed laloui.craquage catalytique.mémoir master,université de skikda 2016.
- [39] J. F. LEPAGE : « Catalyse de contact ». Édition technip, Paris 1971.
- [40] M.L. OCELLI: « Metal contaminant effet on the properties of silicorich fluid cracking catalytist ». Applied catalysis 28 1986. pp 143-160.
- [41] M. GUISET.C. CANAFF : « La désactivation par cokage des catalyseurs

- Zéolithiques ». Société française de chimie, fiche N° 26.
- [42] J.HUI : « Les réacteurs catalytiques à lit fixe ». Chimie et industrie génie chimique. Vol 99, N° 8, Avril 1968.
- [43] J.O. NRIAGU: « Sulfure in the environment ». Part II ecological impact, edition john wiley and sons N.Y, 1978.
- [44] document consulte de SONATRACH
- [45] C. R JAHNIG, H.C. MARTIN, D.L. CAMPBELL: « Heterogeneous catalysis ». A.C.S Symposium Series N°: 222 (1983). pp 106-112.
- [46] R.J. HENGSTEBECK: « Petroleum processing principals and application » Department standard oil company (INDIANA).
- [47] Anonyme : « Craquage catalytique » I.F.P.
- [48] A. GORMAN, M. GRAND, V. FORNES & CO: « Interaction of zeolite alumin with matrix silico in catalytic cracking catalysis ». Applied catalysis N°66, (1990). pp. 45-57.
- [49] R.1. Gorte, Handbook of Porous Solids voll, Wiley-VCH, 2002.
- [50] Vania Santos, Caractérisation Et Modification De L'acidité Résiduelle Des Zéolithes Cationiques. Thèse de doctorat de L'université de Poitiers, 2008.
- [51] P.Leprince, Le raffinage du pétrole, procédé de transformation, édition Technip 3, Paris 1998.
- [52] Abdelkrim Hamdoun, Mémoire de magister : Valorisation des poids lourdes par craquage catalytique sur des catalyseurs naturels, université de boumerdes, 2012.
- [53] Elisabeth Gachard, Synthèse sous rayonnement gamma et caractérisation d'agrégats d'argent dans la zéolithe Y, Doctorat de l'université de Bordeaux I, 1996.
- [54] Atias LA, Tonetto G, de Lasa H. Catalytic conversion of 1,2,4-trimethylbenzene in the CREC riser simulator: an heterogeneous model with adsorption and reaction phenomena. Ind.
- [55] Salima Otmani, mémoire de magister : la vélarisation de charges lourdes compounds par le craquage catalytique, université de Boumerdes, 2006.
- [56] M. Guisnet, P. Magnoux, Stud. Surf. Sci. Catal., 88, 1994. p53
- [57] Annual Book of Standards ASTM Section 5 Volume 05-01.

Annexe

Annexe A

Détermination de certaines grandeurs physiques des charges :

1) L'indice d'octane :

L'indice d'octane est une propriété essentielle des carburants auto. 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 pompabilité 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 :

$$d_{204} = dt_4 \pm a(t - 20)$$

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**Traduit du MSDS d'Agent DR :**

Le DR est un agent complexant.. Ses ingrédients actifs ne seront en mesure de démontrer leurs effets que sur son agent de flexion qui est de la solution de NaOH 20-40%. Cependant ses ingrédients actifs eux-mêmes ont l'assurance de la sécurité à prendre beaucoup plus grande que pour la solution de NaOH à 20-40%, dont cette dernière solution peut être traitée comme les ingrédients dangereux du 'DR Par conséquent, il ya une bonne raison de suivre les règles de sécurité similaires sur NaOH lorsqu'ils traitent avec l'agent DR.

4, Réactivité: La solution de DRTM dans l'eau présente alcalinité. Il est crémeux et est de forte corrosivité, qui peut Facilement éroder fibre, de la peau, du verre, de la céramique, de la peinture. Il libère de l'hydrogène lors de la réaction avec un métal tel que l'aluminium, le zinc et le non-métal de silicium et de bore. Elle peut neutraliser avec des acides, générant sel et d'eau avec de la chaleur.

Le DR a avec une grande corrosivité. Si elle éclabousse sur la peau ou les muqueuses, ils seront brûlés à la tavelure. Il peut pénétrer rapidement dans les tissus profonds sous la peau, elle éclabousse dans les yeux, Au cas où il éclabousse la peau, laver la peau affectée avec de l'eau propre pendant 10 minutes. Si elle éclabousse dans les yeux, laver immédiatement les yeux avec de l'eau propre ou une solution physiologique salée pendant 15 minutes, et ensuite utiliser 2% de la novocaïne Si elle est très grave blessures, s'il vous plaît envoyer la personne affectée à l'hôpital pour une aide d'urgence.

Le personnel sur place doit porter des vêtements de travail, un masque, des lunettes de protection des yeux, des gants en caoutchouc, tablier de caoutchouc et des bottes.

Sur le site de stockage et d'essai, de l'eau propre doit être fourni et prêt à l'emploi. Renforcer la surveillance et l'entretien des installations. Empêcher toute libération, l'émission, ruisselant, fuite de la RD. Assurez-vous que la mise en œuvre cohérente de la politique de sécurité et d'améliorer la formation en matière de sécurité .Nota B//

❖ L'agent DR est aussi appelé ALCALI LIQUID ;

- ❖ Son rôle principal se résume sur trois points essentiels :
- ❖ Stabilité de la couleur du DIESEL
- ❖ Favorise l'élimination d'eau éliminée par décantation
- ❖ Elimination des impuretés de réactions (sédiments) obtenus par les différents réactions sus-citées dans les principaux mécanismes

Préparation du DR

De couleur lait Crémeux 04 Futs de 230 Kg chacune sont rajoutés à 7 Tonnes de NaOH à 40 %

Annexe C

Données des produits finis et échantillons préparé :

Précautions particulières aux produits inflammables

Toute manipulation de produits liquides inflammable: entraînant un dégagement de vapeurs dans l'atmosphère doit être effectuée sous une hotte.

Le chauffage de produits liquides inflammable dans un récipient ouvert doit être obligatoirement effectué sous une hotte, la chaleur étant fournie par un bain d'eau ou par la vapeur, mais jamais par une flamme nue ou une résistance électrique autre que celles situées à l'intérieur d'enveloppes chauffantes.

Les opérations de distillation ne doivent être effectuées Que par du personnel suffisamment expérimenté, dans des équipements spécialement conçus et suivant des procédures bien établies. 0.2. Distillation atmosphérique Toute distillation ne sera entreprise que dans une salle adaptée et d'évacuation facile.

- ❖ Pour distiller des liquides inflammables, dont le point de flash est inférieur à 40°C, le récepteur devra constituer un système clos, on communication soit avec le réseau de vide, soit avec l'atmosphère à l'extérieur de bâtiment.

- ❖ il est interdit de chauffer à l'aide d'une flamme nue. Sauf dans le cas de méthodes normalisées telles que la distillation ASTM. Utiliser le chauffage électrique indirect, avec interrupteur supplémentaire suffisamment éloigné de l'appareil en service pour que l'on puisse couper le courant en toutes circonstances.

- ❖ Utiliser les ballons à fond rond de préférence à ceux à fond plat, du fait de leur meilleure résistance au vide et à la pression.

- ❖ Ne jamais remplir un ballon de distillation au-delà de la moitié de sa capacité. Veiller à ce que le niveau dans le ballon soit plus bas que le niveau du bain. Lorsque la distillation risque d'être tumultueuse, placer quelques fragments de pierres ponce ou de porcelaine dans le fond du ballon.

- ❖ Pour les opérations de distillation des solvants et hydrocarbures, employer des joints en liège ou en caoutchouc résistant aux hydrocarbures, ou encore des joints en verre rodé pour raccorder les tubes aux ballons,

condenseurs et récepteurs. Prévoir des graisses insolubles aux HC ou des rodets téflon s'adaptant sur les rodages coniques.

❖ Tous les équipements de distillation sous pression ou sous vide seront préalablement contrôlés afin de détecter le moindre défaut (Fissure, craquelure. etc.) ils devront être munis d'écrans protecteurs bien adaptés.

❖ Disposer sous l'ensemble de l'appareil et du dispositif de chauffage un petit bac métallique dont le fond sera recouvert de sable sec, et la capacité suffisante pour recevoir la totalité du liquide répandu en cas de rupture de l'appareillage.

Des précautions seront prises lors de la distillation de fractions pétrolières contenant des oléfines : des peroxydes pouvant se concentrer dans le résidu de distillation.

Pour cette raison, la détermination de l'indice de peroxyde sera faite avant la distillation et, suivant sa valeur, l'ingénieur responsable fixera la nature et la quantité d'inhibiteur d'oxydation à employer.

6.4. Produits aromatique

Tous les récipients contenant des échantillons de produits aromatiques doivent être identifiés à l'aide d'une étiquette verte encadrée d'une bande noire. Eviter la projection de quantités notables de produits aromatiques sur la peau. Laver à l'eau et au savon les parties de corps souillées par ces produits.

Eviter de respirer des vapeurs abondantes de produits aromatiques (réglementation particulière).

Identification des dangers du Gasoil

2.1 Classification de la substance ou du mélange

Propriétés physico-chimiques	Dangers pour la santé	Dangers pour l'environnement
Liquides inflammables, catégorie 3 - H226	Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4 - H332	Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 2 - H411
	Corrosion/irritation cutanée, catégorie 2 - H315	
	Danger par aspiration, catégorie 1 - H304	
	Cancérogénicité, catégorie 2 - H351	
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition répétée, catégorie 2 - H373	

Pictogrammes de danger :



Annexe D

Table 6.3 Propriété de l'essence et du diesel léger

Item	Gasoline	Light diesel fuel
specific gravity d_4^{20} , g/cm ³	0.715	0.887
pour point, °C		-5
sulfur content, ppm	~200	~2250
hexadecane		~26
octane rating, RON	~90	
MON	~80	
distillation range, °C		
HK	40	180
10%	51	207
50%	109	262
90%	170	324
FBP	185	360

المخلص

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 انتقائية، 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 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. كما يعتبر المازوت من أحد منتوجات هذه العملية لاحتلاله المرتبة الثانية من ناحية الكمية.

الكلمات المفتاحية: العامل المحفز، التكسير التحفيزي، الهيدروكربونات، 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), 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.

Le gasoil est également considéré comme l'un des produits de ce processus, car il se classe deuxième en termes de quantité.

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). 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.

Diesel is also considered to be one of the products of this process, as it ranks second in terms of quantity.

Keywords: Catalytic cracking, Hydrocarbons, Refining, Catalyst.