

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

**Estimation des Paramètres d'un Craqueur Catalytique à
Lit Fluidisé de la raffinerie d'Alger**

Réalisé par :

HAZOURLI Yasmine

BENSLIMANE Fatma Zohra

Encadré par :

Mme.TAOUALIT Nadjat

Dr.MIMOUN Hadj

Année universitaire 2020/2021

LISTE DES MATIERES

RESUMES	
DEDICACE	
REMERCIEMENT	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	

CHAPITRE 1

CRAQUAGE CATALYTIQUE

1.1 Historique du FCC.....	2
1.2 Objectif de l'unité de craquage catalytique de fluide résiduel (RFCC).....	3
1.3 Caractéristiques physico-chimique de la charge.....	4
1.3.1 composition chimique.....	4
1.3.2 masse molaire.....	7
1.3.3 densité.....	7
1.3.4 distillation ASM.....	7
1.3.5 viscosité dynamique et cinématique.....	8
1.3.6 indice de réfraction.....	8
1.3.7 indice de conradson.....	8
1.4 Caractéristiques d'un catalyseur.....	9
1.4.1 activité catalytique.....	9
1.4.2 sélectivité du catalyseur.....	10
1.4.3 résistance mécanique	11
1.4.4 regenerabilite.....	11
1.4.5 reproductibilités.....	11
1.5 Caractéristique physico chimique des produits.....	12
1.5.1 température.....	12

1.5.2	vitesse spatial.....	13
1.5.3	pression.....	13
1.6	Réaction chimique du craquage catalytique.....	14
1.6.1	réaction souhaitées.....	14
1.6.2	réaction limitées mais non éliminées.....	14
1.6.3	réaction indésirables a réduire au minimum.....	16
1.7	Aspects thermodynamique.....	17
1.8	Cinétique.....	18

CHAPITRE 2

DESCRIPTION DE L'UNITE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE DE LA RAFFINERIE D'ALGER

2.1	Description du procédé de craquage catalytique de la raffinerie d'Alger.....	19
2.2	Réacteur.....	20
2.3	Vaporisation de l'alimentation.....	20
2.4	Riser.....	21
2.5	Extraction dans le réacteur.....	21
2.6	Cyclone du réacteur.....	21
2.7	Régénérateur.....	22

CHAPITRE 3

MATERIELS ET METHODES

3.1	Méthodologie et Appareillage expérimental.....	24
3.1.1.	Craquage.....	24
3.1.2.	Distillation du produit liquide de craquage de résidu.....	24
3.1.3.	Analyse de la matière première.....	25
3.1.4.	Analyse du produit liquide de craquage.....	25
3.1.5.	Densité.....	26

3.1.6.	Analyse de la fraction 180-350 °C du produit liquide de craquage.....	26
3.1.7.	Viscosité cinématique.....	26
3.2.	La couleur.....	27
3.3.	Point d'éclair.....	28
3.4.	Point d'écoulement.....	30
3.5.	Contenu de soufre.....	30
3.6.	Distillation ASTM.....	30
3.7.	Indice de cétane.....	31
3.8.	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS	31

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1	Bilan de matière.....	33
4.1.1.	Calculs.....	34
4.1.2.	Bilans de matière.....	35
4.2	calcul de section du réacteur.....	36
4.2.1.	Données de l'alimentation du riser.....	36
4.2.2.	Conditions riser /réacteur.....	38
4.3	Bilan de matière en produits sortant du réacteur.....	39
4.4.	Propriétés des produits de réaction.....	41
4.5.	Section du réacteur.....	43
4.6.	Calcul du bilan thermique du réacteur.....	46
4.7.	Interprétation des résultats.....	47
	Conclusion générale.....	49
	Références.....	52

Résumé

La diminution en pétrole brut léger nécessite de convertir les fractions lourdes en produits valorisables (essences, gazoles, huiles, etc.). Dans ce contexte, le craquage catalytique fournit des produits de très haute qualité à partir de distillats sous vide (DSV) du pétrole brut. La qualité des coupes obtenues est caractérisée par des propriétés physico-chimiques qui sont soumises à des spécifications. L'optimisation du procédé nécessite des expérimentations longues et coûteuses. Ce dernier a donc de plus en plus recours à des tests sur unité d'expérimentation haut débit. Ces derniers posent cependant un problème d'accessibilité aux coupes d'intérêt. Par ailleurs, pour comprendre et prédire l'impact des conditions opératoires sur la qualité des produits, des simulateurs sont développés. Certaines propriétés de produits sont cependant complexes et difficiles à modéliser voire mal comprises.

Abstract

The rapid decline in light crude oils requires to convert heavy petroleum fractions into more valuable products (naphtha, diesel, lubricants, etc.). In this context, cracking consists on upgrading vacuum gas oil (VGO) into high quality products. The quality of petroleum products is based on some chemical and physical properties that should fulfill prerequisite specifications. The hydro cracking process optimization requires to set up time consuming and costly experiments for developing catalysts and setting operating conditions. High throughput experimentation (HTE) units are then increasingly used at IFPEN. However, these units do not enable to obtain end products. Otherwise, predictive models were developed in order to understand and predict the impact of operating conditions about products quality. However, some complex properties are very difficult to model and require a better understanding.

ملخص

يتطلب تقليل الزيت الخام الخفيف تحويل الأجزاء الثقيلة إلى منتجات ذات قيمة (بنزين ، زيوت غاز ، زيوت، إلخ). في هذا السياق ، يوفر التكسير التحفيزي منتجات عالية الجودة من نواتج التقطير الفراغي (DSV) للنفط الخام. تتميز جودة الأقسام التي تم الحصول عليها بخصائص فيزيائية كيميائية تخضع للمواصفات. يتطلب تحسين العملية تجارب طويلة ومكلفة. ولذلك يستخدم هذا الأخير بشكل متزايد الاختبارات على وحدة تجريبية عالية السرعة. ومع ذلك، فإن هذه تشكل مشكلة في إمكانية الوصول إلى التخفيضات في الفائدة. المنتج والتنبؤ به ، تم تطوير أجهزة محاكاة. ومع ذلك ، فإن بعض خصائص المنتج معقدة ويصعب نمذجة أو حتى فهمها غير جيد.

Remerciement

On remercie en premier, le grand puissant ALLAH de nous avoir donné la force la patience et la volonté pour réaliser ce travail tient a remercier dans des meilleures circonstances et en bon état.

Tout d'abord notre promotrice madame TAOUALIT NADJET, On exprime nos chaleurs remerciements à notre Co-promoteur

Dr.MIMOUN HADJ

D'avoir accepter de codiriger cette thèse et pour l'aide qui nous a apporté.

On tient à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur BENAAMARA chef département de recherche à la raffinerie d'Alger pour ses disponibilités et ses fructueuses remarques.

On remercie encore MR CHIKHI chef maître à la raffinerie d'Alger

Ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention, l'aide et la patience de MR HAMDOUN maître de recherche à la raffinerie d'Alger

Dédicace

On dédie ce travail à

Nos chères parents, source d'amours et de

Notre réussite que Dieu les préservent.

Nos chers frangine Kaouthar et Khaoula et Maïssa.

Nos chers amis Nihad, Abir et Khaoula

*A Mon Mari qui a partagé avec moi les meilleurs
moments de ma vie, aux moment les plus difficiles, qui
était toujours à mes cotés*

*Ce travaille c'est que de l'accomplissement de vos
vœux et le fruit de votre soutien infaillible*

Liste des figures

1. **Figure 1.1** Schéma d'une unité de craquage catalytique
2. **Figure 1.2** composition d'un pétrole brut et relation point d'ébullition/masse molaire
3. **Figure 2.1** Schéma-bloc du FCC
4. **Figure 2.2** Schéma-bloc du modèle du régénérateur
5. **Figure 3.1** un dispositif réel de la raffinerie d'Alger
6. **Figure 3.2** Installation de la distillation de la fraction liquide de craquage.
7. **Figure 3.3** Bain de viscosité à haute température
8. **Figure 3.4** Colorimètre de Stanhope – Seta
9. **Figure 3.5** Test du point d'éclair (miniflash)

Liste des tableaux

1. Tableau 1.1 propriétés de la charge RFCC de la raffinerie d'Alger
2. Tableau 1.2 Influence de la température du réacteur sur les performances d'une unité de craquage catalytique en lit fluide (charge : Gasoil)
3. Tableau 1.3 Influence de la pression du fonctionnement du réacteur sur les performances d'une unité de craquage catalytique a lit fluide (charge : Gasoil)

4. Tableau 4.1 Débit et rendements de la charge et produits
5. Tableau 4.2 Caractéristiques de la charge
6. Tableau 4.3 Conditions de l'alimentation Riser- Réacteur
7. Tableau 4.4 Conditions opératoires du riser -réacteur
8. Tableau 4.5 Bilan de matière du réacteur
9. Tableau 4.6 Caractéristiques des produits du craquage catalytique
10. Tableau 4.7 Régime hydrodynamique du réacteur
11. Tableau 4.8 Température Contrôle Riser-Réacteur
12. Tableau 4.9 Pression de contrôle
13. Tableau 4.10 Bilan thermique du réacteur

Liste des abréviations

FCC : Craquage Catalytique à lit Fluidisé

RFCC : Craquage Catalytique de Fluide Résiduel

RCO : Résiduelle de pétrole brut

HGO : Fuel lourd

ADU : Unité de données

KLO : Huile clarifiée

VGO : Distillat sous vide

FG : gaz léger ou gaz combustible

GPL : gaz de pétrole liquéfié

LCO : gasoil léger

HCO : gasoil lourd

MTBE : méthyl tert-butyl éther

TAME : tertiaire amyleméthyléther

DH : La déshydrogénation

Introduction générale

L'industrie pétrolière est de plus en plus confrontée à une dégradation de la qualité des pétroles bruts. En effet, la part de distillats moyens contenue dans les pétroles bruts à partir desquels les carburants (essence, kérosène, gazole,...) sont obtenus est de plus en plus faible. Au contraire la part de fractions lourdes de ces pétroles, valorisable pour l'essentiel que comme fiouls lourds et bitumes est de plus en plus prépondérante. La conversion de ces coupes lourdes en coupes carburants est donc devenue un enjeu majeur de l'industrie du raffinage pétrolier afin de répondre à la demande croissante de l'industrie du transport. Les pétroles bruts sont des mélanges complexes de composés organiques, majoritairement des hydrocarbures. Par distillation atmosphérique et différentes étapes de raffinage, plusieurs produits commercialisables sont obtenus. Il peut s'agir de gaz, d'essence, de kérosène, de gazole ou de lubrifiants, par intervalles d'ébullition croissants, des coupes légères aux coupes lourdes. Au-delà des aspects quantitatifs, les produits pétroliers sont soumis à des spécifications fixées par les normes européennes ou internationales. Ces spécifications concernent différentes propriétés notamment liées à la combustion, à l'écoulement, à la tenue à froid ou encore à des contraintes environnementales

Dans ce contexte, le craquage est un procédé de choix qui, à partir de distillats sous vide du pétrole brut, permet d'obtenir des produits pétroliers de qualité. Atteindre les spécifications requiert des conditions opératoires optimales, **ainsi que le développement de catalyseurs performants**. La mise en place et l'optimisation du procédé d'hydrocraquage nécessite donc de réaliser des expérimentations (essais pilotes). De plus, la mesure des propriétés des produits nécessite souvent un volume d'échantillon significatif (une centaine de ml) et un temps d'analyse élevé, ce qui entraîne **un coût financier important**.

Cet intitulé consiste d'abord à initier le lecteur au domaine du raffinage du pétrole brut pour l'obtention de produits pétroliers et à introduire la terminologie propre à ce domaine, puis à présenter globalement les méthodes d'analyse statistique de données et leurs applications à la compréhension et à la modélisation de propriétés importantes des produits pétroliers.

Nous détaillerons dans un premier temps la composition des pétroles bruts en insistant sur la complexité du système et les différentes coupes pétrolières très importantes pour l'industrie du raffinage. Nous présenterons ensuite le procédé d'hydrocraquage des distillats sous vide (HCK), en insistant sur les deux coupes qui vont mobiliser notre attention : la coupe gazole et la coupe huile [5].

CHAPITRE 1

CRAQUAGE CATALYTIQUE

1.1 Historique du FCC

L'un des procédés les plus importants des raffineries modernes est le craqueur catalytique à lit fluidisé (FCC). Il est responsable d'au moins 40% de la production globale des raffineries. Le fonctionnement du FCC est peut-être l'un des plus compliqués car il nécessite l'introduction de couplages importants entre les différents réacteurs qui le composent. Contrôler le fonctionnement de la FCC, ou au moins limiter son fonctionnement aux limites de diverses restrictions, se traduira par des gains substantiels et une sécurité environnementale améliorée.

Le craquage catalytique est apparu pour la première fois au début du XXe siècle. En présence d'un catalyseur, ce procédé transforme des coupes dures de longues chaînes d'hydrocarbures en coupes légères destinées à la production de carburant.

McAfee a réalisé la première procédure de craquage en 1915, il a découvert que le chlorure d'aluminium pouvait diviser le pétrole lourd pour produire des matériaux de faible poids moléculaire. Le point faible du procédé McAfee était l'épuisement important du catalyseur causé par les dépôts de coke sur sa surface.

La première technologie commerciale de craquage catalytique a été inventée en 1942 à la suite des nombreux tests d'Eugène Houdry, qu'il a brevetés en 1928. Son opération, considérée comme la plus efficace à l'époque, consistait en une série de réacteurs à lit fixe en parallèle tournant en mode cyclique. Le coke s'est accumulé à la surface du catalyseur au fur et à mesure de son utilisation, diminuant son efficacité. Houdry a découvert que ce coke pouvait être brûlé, réactivant le catalyseur et permettant son utilisation. Cela a été évoqué comme une régénération.

Il est apparu assez vite qu'un lit fixe n'était pas la solution. C'est alors que le concept de construction d'un circuit de recyclage entre le réacteur (riser plus séparateur) et le régénérateur est né. Ce mouvement signifiait que le catalyseur était toujours actif, réduisant la formation de coke. Cette méthode à lit mobile a amélioré la productivité de la production de carburant de 15%.

Le procédé de raffinage le plus couramment utilisé dans le monde aujourd'hui est le craquage catalytique en lit fluidisé. La figure 1.1 représente un diagramme FCC [1].

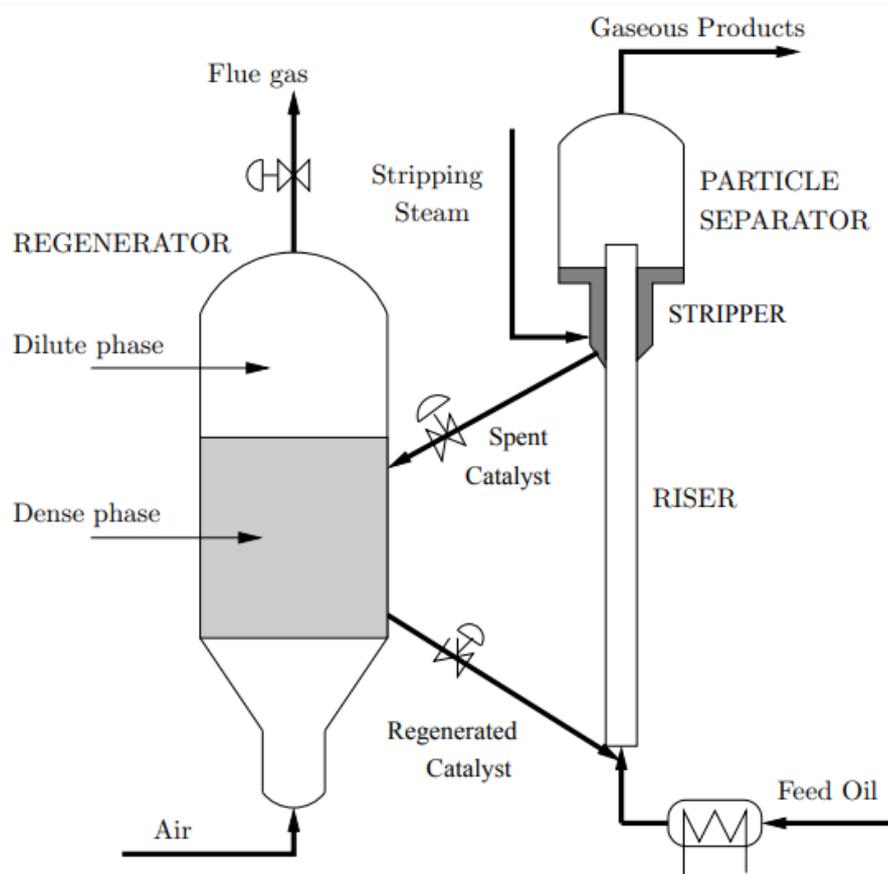


Figure 1.1 : Schéma d'une unité de craquage catalytique [1]

1.2. Objectif de l'unité de craquage catalytique de fluide résiduel (RFCC)

Le but de l'unité de craquage catalytique de fluide résiduel (RFCC), en présence d'un catalyseur à base de silice finement divisé et d'alumine[5].

Un avantage majeur du craquage par fluide catalytique est la capacité du catalyseur à se déplacer facilement entre le réacteur et le régénérateur lorsqu'il est fluidisé avec un écoulement de vapeur approprié. Dans une machine RFCC, le côté vapeur du moteur est constitué d'un hydrocarbure pulvérisé et vaporisé à la vapeur, tandis que le côté régénérateur est constitué d'air dans le milieu de fluidification. Ainsi, la fluidisation permet au catalyseur chaud régénéré d'entrer en contact avec la charge fraîche; le catalyseur chaud pulvérise la charge liquide et craque la charge pulvérisée pour former des hydrocarbures plus légers. Si les hydrocarbures sont séparés du catalyseur usé, la vapeur d'hydrocarbures est refroidie puis divisée pour fournir un écoulement de produit souhaité dans la partie de colonne principale.

Les produits du segment principal de la colonne sont le gazole de craquage catalytique léger (CLO) et l'huile clarifiée (KLO), qui sont souvent appelées le fond de la colonne principale. Pour une distillation maximale, le naphta lourd est mélangé avec du LCO et le HCO est recyclé dans la colonne du moteur [5].

1.3. Caractéristiques physico-chimique de la charge

1.3.1. Composition chimique

Le pétrole est un mélange complexe qui comprend des hydrocarbures (93 à 99% m/m) mais également de composés organiques soufrés (0,01 à 6% m/m), azotés (0,05 à 0,5 % m/m), oxygénés (0,1 à 0,5 % m/m) et de certains métaux (0,005 à 0,15 % m/m) tels que le nickel et le Vanadium. Il consiste en une chaîne de molécules hydrocarbonées pouvant comporter de quelques unités à plus d'une centaine d'atomes de carbones. La Figure 1.2 illustre la composition des pétroles bruts en fonction de la température d'ébullition et du nombre d'atomes de carbone. Les différentes familles d'hydrocarbures présentes dans les pétroles (paraffines, naphènes, aromatiques) y sont également mentionnées, de même que la constitution de certaines coupes pétrolières telle que l'essence (naphta), les distillats moyens (kérosène et gazole) ou encore les distillats sous vide (VGO) et les résidus sous vide (Vacuum Résidu). Ce schéma illustre le fait que les matrices pétrolières sont très complexes, le nombre d'isomères augmentant significativement avec le nombre de carbones.

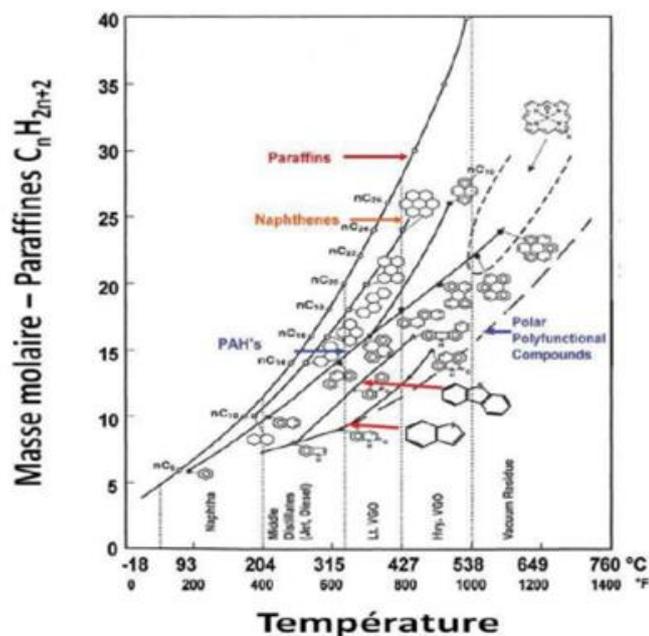


Figure 1.2 : Composition d'un pétrole brute et relation point d'ébullition /masse molaire[1]

Familles d'hydrocarbures présents dans le pétrole brut

Les produits pétroliers qui sont issus du fractionnement du pétrole brut sont majoritairement constitués d'hydrocarbures de différentes familles chimiques. On distingue 4 principales familles en fonction du degré d'insaturations lié à la structure des molécules :

1. les normales paraffines (n-paraffines) : ou alcanes linéaires qui possèdent une chaîne droite saturée,

2. les iso-paraffines ou alcanes linéaires saturés ramifiés

3. les naphènes qui contiennent au moins : une chaîne cyclique carbonée saturée de 5 ou 6 atomes ;

4. les hydrocarbures aromatiques

Qui sont des composés cycliques polyinsaturés présents en forte quantité dans les coupes les plus lourdes. Ils peuvent contenir un ou plusieurs cycles aromatiques et / ou naphéniques et / ou des chaînes ramifiées.

La méthode de détermination des propriétés physiques et chimiques de l'alimentation est connue sous le nom de caractérisation d'alimentation. L'efficacité du procédé et les rendements du produit varieront entre deux alimentations avec des plages de point d'ébullition identiques.

Les matières premières pour le craquage catalytique peuvent être une fraction ou une combinaison de fractions telles que:

- (1) le gazole lourd de distillation atmosphérique,
- (2) le gazole de distillation sous vide,
- (3) le résidu atmosphérique,
- (4) le résidu sous vide.

Chaque forme d'hydrocarbure réagit de manière prévisible dans des conditions de craquage catalytique. La principale différence entre les types d'hydrocarbures est leur capacité de craquage ou leur degré de conversion dans une plage spécifiée de conditions de fonctionnement. Dans les deux cas, l'augmentation du nombre de poids moléculaire ou de carbone augmente la capacité de craquage pour chaque type de molécule [9].

En conséquence, le résultat de la fissuration d'un seul atome, comme la paraffine ordinaire, s'est avéré complexe. Les paraffines ont des qualités variables. Le craquage des normales paraffines conduit la plupart du temps aux oléfines et aux paraffines et donne des rendements en essence très légère (la plupart du temps des hydrocarbures C5 et C6).

La qualité générale de la matière première peut être indiquée par un facteur de caractérisation [9].

La propriété la plus simple qui influe directement sur les rendements est la densité de l'alimentation. Pour une gamme donnée de distillats, elle indique le degré de saturation des molécules. Par exemple, la baisse de la densité est l'évidence d'un contenu élevé d'hydrogène et du potentiel de l'alimentation pour être aisément converti en produits de valeur ajoutée élevée tels que l'essence et les gaz liquéfiés ; en revanche, la densité élevée est l'évidence de haute aromaticité, de résistance de l'alimentation au craquage et de son potentiel de produire les aromatiques lourds tels que LCO, HCO [9].

Propriété	Assay 1		Méthode de test
Point de fractionnement TBP, °C	360 +		
Gravité API	23.97		ASTM-1298
	Gazole lourd	RGO	
Débit (t/an)	106 000	894 000	
Gravité spécif.	0.8709	0.915	
Distillation, °C (% en volume liquide) :			ASTM D86 pour le gazole lourd
5%	301.8	318.7	ASTM D1160 pour RGO
10%	316.0	361.8	
30%	342.9	415.1	
50%	357.2	479.5	
70%	366.6	585.5	
90%	382.6	723.5	
95%	390.2	761.3	
UOP K	12.07		
Viscosité, cSt à 99°C	17.0		
Soufre total, % en poids	0.204		ASTM D-1552
Azote total, poids en ppm	588		ASTM D-4629
Carbone Conradson, % en poids	4.37		ASTM D-189
Nickel, ppm en poids	1		UOP 389
Vanadium, ppm en poids	1		UOP 389
Sodium, ppm en poids	0.84		UOP 389
Fer, ppm en poids	0.21		UOP 389
Paraffines, % en poids	52.5		UOP 880

Tableau 1.1 : Propriétés de la charge RFCC de la raffinerie d'Alger [1]

1.3.2. Masse molaire

Pour la caractérisation des coupes pétrolières, la masse molaire (M) est une propriété importante elle est utile pour déterminer la taille et la structure des molécules. La masse molaire d'une coupe pétrolière est définie comme la valeur moyenne des masses molaires de ses constituants :

$$M = \sum x_i M_i$$

x_i M_i sont respectivement la fraction et la masse molaire du composé i . Les méthodes de mesure de M dans les fractions pétrolières sont particulièrement peu fiables. Elle est donc généralement déterminée à partir de corrélations [10].

1.3.3. Densité

La masse volumique est définie comme la masse par unité de volume d'un fluide. Dans le cas des produits pétroliers liquides, elle est usuellement reportée en termes de densité relative notée :

$$d_{t_2}^{t_1} = \frac{\text{masse volumique du liquide à } t_1^\circ\text{C}}{\text{masse volumique de l'eau à } t_2^\circ\text{C}}$$

1.3.4. Distillation ASTM

La distillation ASTM d'un produit pétrolier correspond à sa vaporisation sous la pression atmosphérique. Les températures obtenues dans l'essai sont donc en relation directe avec les températures d'ébullition compris entre 0 et 200°C par exemple, un point initial de 30°C et un point final de 185°C. De ce fait, tout changement de la volatilité d'un produit se traduit par une modification de sa courbe de distillation ASTM.

- Si le produit devient plus léger les Températures de distillation ASTM baissent.
- Si le produit devient plus lourd les températures de Distillation ASTM augmentent.

De la même façon à une température donnée de la distillation ASTM Correspond un pourcentage volumique plus important si le produit « s'allège » et inversement.

Il faut Signaler également l'importance particulière du point final qui situe les plus lourds du produit du résidu qui caractérise la quantité de constituant difficile à vaporiser et susceptible de se composer.

On peut donc dire que la courbe de distillation reflète en un certain sens la composition du produit et que la comparaison des courbes ASTM permet de tirer des conclusions sur la répartition des hydrocarbures dans les échantillons analysés.

En résumé :

- L'allure de la courbe de distillation ASTM Situe la volatilité des constituants qui se trouvent dans le produit.

- Une exigence de volatilité est Souvent traduite par un pourcentage distillé minimum à une température donnée.

- Une limitation En lourds peut être obtenue en fixant une température maximum pour le point final du produit. De même on peut exiger un résidu inférieur à une valeur limite. Enfin, la courbe de distillation ASTM est Précieuse pour le réglage des colonnes de distillation, en mettant en évidence la qualité du Fractionnement entre deux soutirages successifs [10].

1.3.5. Viscosité dynamique et viscosité Cinématique

La viscosité est la mesure du frottement fluide d'une couche sur une autre. Si on isole une couche d'un fluide en mouvement, on observe un caractère visqueux lorsque l'on distingue le mouvement relatif de la couche isolée par rapport à ses couches voisines. Elle constitue la propriété essentielle d'un lubrifiant. Il existe deux mesures de la viscosité : la viscosité dynamique (qui caractérise le mouvement relatif de deux couches voisines ; la viscosité cinématique définie comme le rapport de la viscosité dynamique sur la masse volumique. Cette dernière qui est couramment utilisée dans le domaine pétrolier [10].

1.3.6. Indice de réfraction

Le rapport de la vitesse de la Lumière dans le vide a la vitesse de la lumière dans le fluide à une température donnée est l'indice de réfraction (n) pour un fluide donné. Sa

ASTM D1218 spécifie sa méthode de mesure ; Comme la densité, l'indice de réfraction des hydrocarbures varie à la fois avec leur structure chimique (IR paraffines < IR naphènes < IR aromatiques) et croît avec la masse molaire [10].

1.3.7. Indice de Conradson

Le carbone Conradson est l'indicateur le plus important de la présence de résidus, une augmentation du carbone Conradson signifie généralement une augmentation de la quantité d'asphaltène dans le métal (Nickel et Vanadium).

Un haut carbone de Conradson est synonyme d'un rendement élevé en coke et la température accrue de régénération du catalyseur. Certains hydrocarbures très lourds dans la charge ne peuvent être vaporisés et restent fixés sur la surface de catalyseur où ils cokéfient par la suite [9].

1.4. Caractéristiques d'un catalyseur

Toutes les réactions catalysées doivent être possibles spontanément, c'est-à-dire que l'énergie libre de la réaction est négative, le catalyseur accélère donc l'établissement d'un équilibre, qui sans lui se fait à une vitesse lente.

Les principes directeurs de la catalyse concernant deux grandes notions sont : la

« Sélectivité » et « l'activité » du catalyseur.

1.4.1. Activité catalytique

La notion d'activité nous renseigne sur l'obtention d'une vitesse de la réaction. Ainsi une grande activité se traduit par une vitesse de la réaction élevée.

Un catalyseur très actif nécessite un réacteur de faible volume et la mise-en Œuvre de faible quantité de catalyseur et les conditions opératoires peu sévères.

OSTWALD permet d'exprimer l'activité catalytique par la relation :

$$A = \frac{K}{C}$$

A : Activité catalytique.

K : constante de vitesse.

C : la concentration du catalyseur d'une façon générale, elle s'exprime par la relation

$$A = RT \quad A = \frac{\log V_c}{\log V}$$

V_c et V : Vitesse des réactions catalysée et non catalysée.

On exprime aussi l'activité en fonction du rendement pratique.

$$A = \frac{R}{Q.100}$$

R : rendement pratique du produit final.

Q : quantité de catalyseur utilisé.

Pour évaluer l'activité d'un catalyseur solide (catalyse hétérogène), on peut soit faire appel à la mesure du rendement soit à la mesure de constantes physiques (Conductivité électrique, travail d'extraction électronique, la plus utilisée est celle du microscope à émission de champ).

1.4.2. Sélectivité du catalyseur

La tendance du catalyseur à faciliter des réactions favorables par rapport aux autres est appelée sélectivité.

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bon rendement en produits désirés au détriment des produits indésirables.

1.4.3 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.

1.4.4 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.

1.4.5 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 reproduit à l'échelle industrielle, dans des conditions économiquement acceptables.

1.5 Caractéristiques physico chimiques des produits

Il existe plusieurs types de produits de craquage, qui peuvent être classés en fonction de leur volatilité de la manière suivante:

- le gasoil lourd (ou HCO)
- gaz léger (ou gaz combustible, en abrégé FG): H_2 , H_2S , CH_4 , etc., qui contient des chaînes de carbone courtes
- Gaz de pétrole liquéfié (ou GPL pour le gaz de pétrole liquéfié): chaînes C3 et C4
- un gasoil léger (ou LCO) [9].

1.5.1. Température

La température a une plage de 400 à 500 degrés Celsius, et elle accélère la réaction, mais son effet est inférieur à celui du craquage thermique.

La vitesse ne double que tous les 80 ° C, tandis que le craquage thermique double tous les 15 ° C. A conversion constante, le rendement en gaz et le caractère oléfinique s'améliorent tous les deux.

Lorsque la température augmente, le rendement en essence et le rendement en coke diminuent (Tableau 1.2) [9].

Tableau 1.2 : Influence de la température du réacteur sur les performances d'une unité de craquage catalytique en lit fluide (charge : Gasoil) [9].

Température moyenne du réacteur	510	538	558
Conversion de la charge (%vol)	85,5	87,5	89,4
Essence (% vol)	71,4	68,9	64,5
Propène (% vol)	7,8	10,6	11,5
Butène (% vol)	7,4	8,5	10,6
Coke (% poids)	3,6	3,4	3,5
N.O.R claire de l'essence	87,4	90,7	93,7

1.5.2. Vitesse spatiale

La vitesse spatiale ou la V.V.H c'est le rapport du débit volumique de la charge sur le volume du catalyseur a mesure que le débit de la charge augmente, la vitesse spatiale augmente ce qui implique le temps de contact diminue et le degré de conversion diminue [9].

1.5.3. Pression

L'augmentation de la pression facilite à la fois la conversion et la production des carburants, et le carburant résultant possède un caractère oléfinique. Son rendement diminue, la nombre d'octane diminue et la production de coke augmente [9], (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Influence de la pression du fonctionnement du réacteur sur les performances d'une unité de craquage catalytique a lit fluide (charge : Gasoil)

Pression partielle en hydrocarbure (bar)	0,69	1,72	2,76
Conversion de la charge (%vol)	69,3	70,4	75,7
Essence (% vol)	53,1	52,6	51,2
Coke (% poids)	7,4	9,6	12,4
Rendement relatif en oléfine (C4)	1	0,86	0,72

1.6. Réactions chimiques du craquage catalytique

Les réactions catalytiques sont de nature hétérolytique, impliquant principalement des ions carbonium comme intermédiaires de réaction. L'inclusion de sites acides dans le milieu réactionnel permet la formation de ces intermédiaires carbocationiques par rapport aux intermédiaires radicalaires, améliorant fortement la vitesse et la sélectivité du craquage (moins de gaz très légers et meilleure qualité de l'essence produite).

L'isomérisation β -scission, la conversion d'hydrogène, la déshydrogénation et diverses réactions de condensation sont les principales réactions hétérolytiques impliquées dans le craquage catalytique.

1.6.1. Réactions souhaitées

a. Réaction de craquage

Le craquage résulte de la scission d'un carbocation (ou ion carbénium) situé au voisinage d'un site acide sur le catalyseur.

b. Réactions d'isomérisation

Les réactions d'isomérisation se produisent fréquemment dans le craquage catalytique, rarement dans le craquage thermique. Dans les deux cas, la rupture d'une liaison se fait par scission bêta. Cependant, dans le craquage catalytique, les carbocations ont tendance à se réorganiser pour former des ions tertiaires. Les ions tertiaires sont plus stables que les ions secondaires et primaires; ils se déplacent et se fissent pour produire des molécules ramifiées. (Dans le craquage thermique, les radicaux libres donnent des composés à chaîne normale ou linéaire.)

Certains avantages de l'isomérisation sont:

- Octane plus élevé dans la fraction essence. Les isoparaffines dans la plage d'ébullition de l'essence ont un indice d'octane plus élevé que les paraffines normales.
- Des matières premières chimiques et oxygénées de plus grande valeur dans la fraction C3 / C4. L'isobutylène et l'isoamylène sont utilisés pour la production de méthyl tert-butyl éther (MTBE) et tertiaire amylméthyléther (TAME). Le MTBE et le TAME peuvent être mélangés à l'essence pour réduire les émissions automobiles.
- Point de trouble plus bas dans le carburant diesel. Les isoparaffines dans la plage d'ébullition de l'huile à cycle léger améliorent le point de trouble [8].

1.6.2. Réactions à limiter (mais non éliminées)

a .Transfert d'hydrogène

Cette réaction bimoléculaire est la transition d'une molécule d'hydrogène par une voie d'acide hétérolytique d'un naphène ou d'une oléfine à une autre oléfine. Elle conduit principalement à la formation d'hydrocarbures saturés, notamment de paraffines, ainsi que de composés aromatiques (mono et essentiellement polyaromatiques). Les molécules de transport d'hydrogène sont très solubles dans les polynaphténoaromatiques et autres précurseurs lourds du coke.

La consistance de l'essence obtenue et la formation de coke ont un impact très important. En conséquence, l'oléfinicité de l'essence est réduite et la teneur en coke dans les installations augmente considérablement grâce à la conversion de l'hydrogène [5].

a. Polycondensation

Le craquage catalytique produit un résidu appelé coke. La chimie de la formation du coke est complexe et mal comprise. Semblable aux réactions de transfert d'hydrogène, le coke catalytique est une réaction «bimoléculaire». Il procède via des ions carbénium ou des radicaux libres. En théorie, le rendement en coke devrait augmenter à mesure que le taux de transfert d'hydrogène est augmenté. Il est postulé que les réactions produisant des insaturés et des aromatiques à plusieurs cycles sont les principaux composés formant du coke. Les insaturés tels que les oléfines, les dioléfines et les oléfines polycycliques à plusieurs cycles sont très réactifs et peuvent polymériser pour former du coke[8].

La cyclo-addition de Diels-Alder est la principale réaction. Il consiste à mélanger une oléfine cyclique ou linéaire avec une dioléfine linéaire ou cyclique conduisant à des structures cycliques plus condensées et partiellement insaturées. Celles-ci sont transformées en aromatiques (mono ou poly) par transfert d'hydrogène, ou continuent à subir une cycloaddition. L'étape finale de la cyclo-addition successive et du transfert d'hydrogène est le dépôt de polyaromatiques condensés très lourds constituant le coke sur le catalyseur [9].

c. Déshydrocyclisation des paraffines

La déshydrocyclisation des paraffines est beaucoup plus endothermique ($H = 250 \text{ KJ / mol}$) que la déshydrogénation et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles; elle est donc favorisée par une température et une pression plus élevées, mais elle est

beaucoup plus lente, et du fait de sa faible vitesse, ne devient importante que si les conditions utilisées sont sévères (haute température et basse pression).

1.6.3 Réactions indésirables à réduire au minimum

a. Déshydrogénation oxydatif

La déshydrogénation (DH) oxydatif est une réaction d'extraction de deux atomes d'hydrogène dans la molécule de l'alcane. Cette réaction est endothermique (ΔH de l'ordre de 130 kJ/mol) et se réalise à haute température et à basse pression partielle d'hydrocarbure. La réaction de déshydrogénation catalytique est un procédé industriellement appliqué. Les problèmes principaux rencontrés dans sa réalisation sont:

La formation de coke nécessitant une régénération régulière du catalyseur et donc une émission importante de CO₂;

La basse pression partielle d'hydrocarbure imposant l'utilisation de réacteurs très grands et dont le matériau de construction est cher.

La formation de sous-produits comme le méthane, liée à la haute température de réaction

La consommation importante d'énergie, liée à l'endothermicité de la réaction.[7]

Dans des conditions idéales, c'est-à-dire une matière première «propre» et un catalyseur sans métaux, le craquage catalytique ne donne aucune quantité appréciable d'hydrogène moléculaire. Par conséquent, les réactions de déshydrogénation ne se déroulent que si le catalyseur est contaminé par des métaux tels que le nickel et le vanadium.[6]

b. production des Hydrocarbures C1 et C2

Ils sont principalement dus au craquage thermique non sélectif. D'où leur production est très sensible à la température du riser [9].

On peut citer aussi ces quatre types de craquage catalytique :

a. Réactions de craquage à trois groupes

Ce modèle comprend un groupe constitué Par l'alimentation qui peut être du gazole ou Toute autre Alimentation lourde, et deux groupes de Produits à savoir : a) l'essence, b) le Coke et des gaz l'légers. Le groupe d'essence contient des fractions comprises entre C5

Jusqu'aux hydrocarbures avec des Températures d'ébullition de 220°C. [11] Le groupe du Coke et des gaz l'égères contient en plus du coke, C4 et des hydrocarbures plus l'égères Que C4.

b. Réactions de craquage à quatre groupes

La particularité de ce modèle est Qu'il divise le groupe des gaz l'égères et du coke en deux Groupes, un groupe pour le coke et un Groupe pour les gaz l'égères. Ces auteurs utilisent Une réaction d'ordre 2 pour d'écrire le craquage du Gazole sous vide. Ce modèle prédit Très efficacement la production du coke pour un craquage de Gazole sous vide dans les Unités de FCC.[12]

c. Réactions de craquage à cinq groupes

Il est base ce model sur la Division du groupe des gaz en d'autres groupes, un groupe pour le gaz sec (C4 et plus l'égères), un Autre pour le LPG (combinant C3-C4 [13]

d. Réactions de craquage à six groupes

Ce model détermine de façon Séparée le propane du butane ce qui est une avancée par Rapport au modèle à cinq groupes. Dans ce Modèle, on suppose que le gazole est converti En essence (C5), butane (C4s), propane (C3), gaz l'Eger (C1-C2) et coke. [13]

1.7. Aspects thermodynamiques

Le catalyseur régénéré fournit suffisamment d'énergie pour chauffer la charge à la température de sortie du riser, pour chauffer l'air de combustion à la température des gaz de combustion, pour fournir la chaleur de réaction endothermique et pour compenser les pertes de chaleur dans l'atmosphère. La source de cette énergie est la combustion du coke produit par la réaction.

Il est évident que le type et l'ampleur de ces réactions ont un impact sur le bilan thermique de l'unité. Par exemple, un catalyseur avec moins de caractéristiques de transfert d'hydrogène rendra la chaleur nette de réaction plus endothermique. Par conséquent, cela

nécessitera une circulation de catalyseur plus élevée et, éventuellement, un rendement en coke plus élevé pour maintenir l'équilibre thermique [8].

1.8. Cinétique

La cinétique définit la vitesse d'une réaction chimique (c'est-à-dire la quantité de charge perdue, disons, en une seconde). La cinétique (vitesse de réaction) est affectée par les conditions opératoires, mais elle peut également être significativement influencée par l'utilisation de catalyseurs spécifiquement sélectionnés. Un catalyseur particulier améliore une réaction donnée (ou une famille de réactions) [5].

CHAPITRE 2:DESCRIPTION DE L'UNITE DU CRAQUAGE CATALYTIQUE DE LA RAFFINERIE D'ALGER

2.1 Description du procédé de craquage catalytique de la raffinerie d'Alger

La demande mondiale de carburants de transport continuera d'augmenter, l'essence et les carburants diesel répondant à l'essentiel de cette demande. En tant que la phase principale de conversion du pétrole brut en produits plus légers dans une raffinerie avancée, le procédé de craquage catalytique à lit fluidisé (FCC) continue de jouer un rôle important. Le procédé FCC sera très probablement utilisé pour les biocarburants et potentiellement pour minimiser les émissions de CO₂ au cours des deux prochaines décennies. Le cracker est le secret de la durabilité pour de nombreuses raffineries, car son fonctionnement efficace détermine si la raffinerie restera compétitive sur le marché actuel [2].

Un craqueur catalytique (figure 1) est composé de deux parties principales: la partie où la réaction de craquage se produit avec le dépôt de coke sur le catalyseur et la partie où se produit la régénération, qui se distingue par la combustion du coke. Le craquage réactionnel de la charge hydrocarbonée a lieu au niveau du riser, lorsque le régénérateur réactive le catalyseur en brûlant le coke qui s'est accumulé à sa surface.

Le bloc d'alimentation FCC a été préchauffé à une température comprise entre 450 et 600 K.

Ensuite, il est infusé d'un léger volume de vapeur à la base du riser et se vaporise lorsqu'il entre en contact avec le catalyseur chauffé à des températures allant de 900 à 1100K. Du fait de l'augmentation de la pression à la base du riser et de la faible densité de la combinaison catalyseur / vapeur, les vapeurs d'hydrocarbures subissent une réaction endothermique lors de leur montée dans le riser. Le temps de séjour du catalyseur et des vapeurs d'hydrocarbures dans le riser est de l'ordre de quelques secondes (en supposant que le catalyseur solide et les vapeurs ont le même temps de séjour). La température au sommet du riser est réglée entre 750 et 820 K.

Le réacteur au sommet du riser agit comme désengagement. En utilisant des cyclones, il est possible d'isoler les ions de catalyseur de vapeur. Les vapeurs récupérées atteignent le fractionneur principal. Le catalyseur s'écoule dans le stripper au fond du

réacteur, où les hydrocarbures laissés à sa surface sont éliminés à la vapeur. Le catalyseur utilisé est renvoyé au régénérateur par une ligne de transport.[15]

Le catalyseur dans le régénérateur est réactivé par oxydation du coke formé à sa surface avec de l'air introduit à la base du régénérateur. Cette réaction de combustion est également utilisée pour maintenir la température du lit entre 950 et 980 K pour le craquage du diesel. Le catalyseur régénéré est renvoyé en continu vers le riser par un autre circuit qui contient une vanne dont le rôle est de contrôler l'écoulement du catalyseur régénéré, de maintenir la pression requise dans le régénérateur et de le protéger d'une inversion d'écoulement [3].

Le FCC peut être décrit selon un schéma-bloc (Figure 2.1).

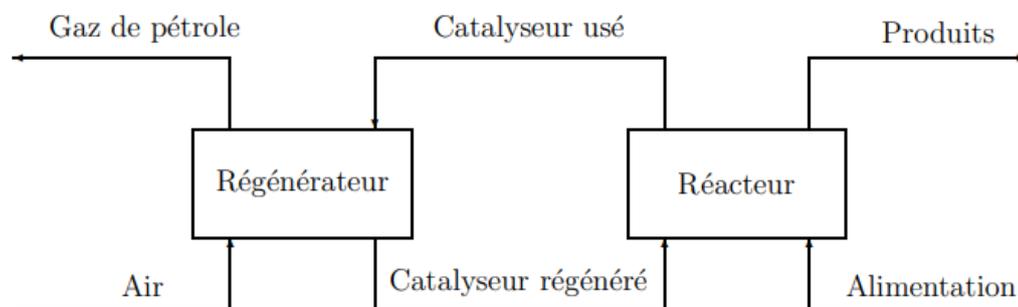


Figure 2.1 : Schéma-bloc du FCC

2.2. Réacteur

Le réacteur est défini par quatre parties :

- la vaporisation de l'alimentation;
- le riser;
- le réacteur lui-même;
- les cyclones et enfin la séparation.

2.3. Vaporisation de l'alimentation

Lorsque la charge entre en contact avec le catalyseur régénéré chaud dans la région située en bas du riser, elle se vaporise. Le composant de vaporisation de la charge est modélisé comme un mélangeur non réactif dans lequel deux sources, le catalyseur et la charge, se croisent. La température, la pression et la vitesse de la vapeur et du catalyseur entrant dans la zone de vaporisation sont toutes influencées par des variables de procédé

telles que la température d'alimentation, les caractéristiques d'alimentation, la température du catalyseur et la pression.

Étant donné que les FCC modernes ont un grand nombre de buses de vaporisation, les aliments se vaporisent dès qu'ils entrent en contact avec le catalyseur régénéré. Selon les calculs, le temps de vaporisation est d'environ 0,1 s. On pense donc qu'après vaporisation, la vapeur d'alimentation est saturée.

2.4. Riser

Le riser est un réacteur tubulaire de trente mètres de long et d'un mètre de diamètre dans lequel se produit la réaction de craquage. Le temps de séjour du catalyseur dans le riser n'est que de quelques secondes. Le catalyseur entrant a une température plus élevée que la charge et fournit ainsi la chaleur nécessaire à la vaporisation. Dans des conditions naturelles, le rapport entre les débits massiques de l'alimentation et du catalyseur varie de 4 à 9.

En raison du mélange de diverses espèces chimiques qui réagissent à des vitesses différentes, les réactions chimiques des coupes pétrolières dans le FCC sont multiples et complexes. Des modèles ont ainsi été utilisés pour simuler le craquage catalytique des coupures pétrolières.

2.5. Extraction dans le réacteur

En l'absence de réaction, ce composant est modélisé comme un réacteur parfaitement agité. D'autres réactions sont inhabituelles dans ce domaine puisque le catalyseur est instantanément isolé de la vapeur chimique par des cyclones. Nous pensons que le mécanisme de séparation élimine totalement les gaz d'hydrocarbures absorbés dans les grains avant d'envoyer le catalyseur au régénérateur. Le débit de vapeur d'extraction est médiocre par rapport aux débits d'alimentation et de catalyseur. En conséquence, l'effet de la vapeur d'extraction sur le bilan énergétique de la particule du séparateur peut être négligé.

2.6. Cyclones du réacteur

Le réacteur et le régénérateur d'une unité FCC sont souvent équipés de plusieurs étages de cyclone pour empêcher les particules de catalyseur d'être entraînées dans les vapeurs. De nombreux cyclones dans le réacteur sont regroupés dans une unité de simulation connue sous le nom de réacteur parfaitement agité. Comme il n'y a pas de réaction de

craquage dans les cyclones, on sait qu'ils sont en équilibre thermique avec le composant de séparation [1].

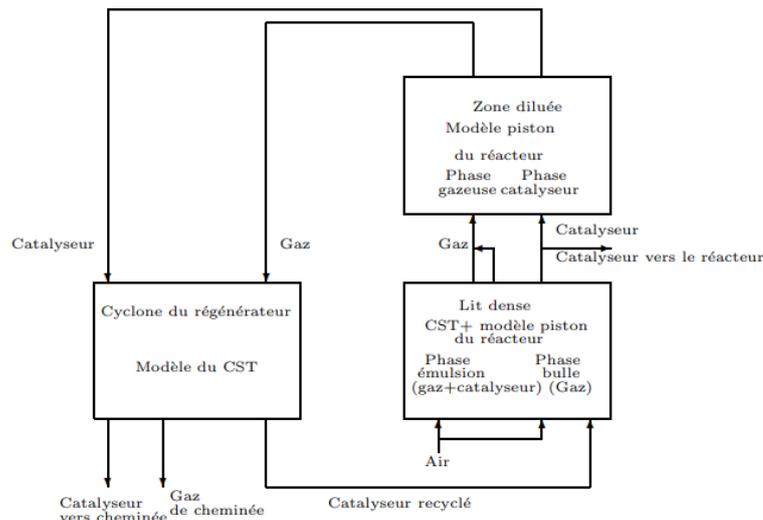


Figure 2.2 : Schéma-bloc du modèle du régénérateur

2.7. Régénérateur

La plupart des régénérateurs FCC agissent comme un lit fluidisé composé de deux sections appelées lit dense et région diluée. Le lit dense constitue la majorité du catalyseur dans le régénérateur et est chargé de régénérer le catalyseur utilisé par des réactions de combustion du coke. La rétention du catalyseur dans le régénérateur est supérieure à celle du réacteur, et le temps de séjour du catalyseur dans le régénérateur est beaucoup plus long que celui du catalyseur dans le réacteur. En conséquence, la dynamique du régénérateur contrôle la dynamique générale d'un FCC (Figure 2.3).

Lit dense

Le coke n'est brûlé que dans le lit dense. La présence d'hydrogène et de soufre dans le coke n'est pas prise en compte. Cette simplification n'est peut-être pas acceptable en termes de conception de régénérateur, mais elle est acceptable à des fins de simulation.

Région diluée

Des bulles de gaz migrent à travers le lit dense, éjectant des particules de catalyseur dans la région diluée. Comme la densité du catalyseur est très faible dans la région diluée, les réactions de combustion du coke y sont ignorées, mais des réactions se produisent dans la phase gazeuse, oxydant le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

Cyclones du régénérateur

Il est renvoyé dans la zone dense tandis que les particules collectées des cyclones sont recyclées. La zone dense et la zone diluée ont une forte relation dynamique. Les cyclones du régénérateur sont également modélisés comme un réacteur complètement agité. S'il y a un excès d'oxygène, l'oxydation du CO en CO₂ se produira dans les cyclones du régénérateur [1].

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES

3.1. Méthodologie et Appareillage expérimental

Le dispositif expérimental est composé d'un réacteur en métal équipé d'un condenseur et un ballon récepteur pour récupérer la fraction liquide condensée.

Le réacteur est chauffé à l'aide d'un four thermostaté et la température est mesurée par voie digitale la pression est régulée par un système de gaz inerte

Mode opératoire du procédé de craquage catalytique

3.1.1. Craquage

Le craquage nécessite de charger le réacteur par 100 g de résidu atmosphérique qui est chauffé dans le réacteur contenant 600g de catalyseurs à des différentes températures avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et à différentes pressions sous vide créé par la pompe sous vide.

Les vapeurs condensées sont récupérées dans le ballon récepteur. Une série d'expériences a été réalisée en variant la température 450 °C - 500°C et la pression 790 mmHg.

Ces variations nous ont permis de déterminer les paramètres optimaux afin d'obtenir un rendement maximal en produits liquides avec des fractions appropriées au gasoil tout en ayant un rendement minimal en phase gazeuse et en coke qui sont : **la température 480 °C et la pression de 790 mmHg.**



Figure 3.1 un dispositif réel de la raffinerie d'Alger

3.1.2. Distillation du produit liquide de craquage de résidu

Le produit liquide de craquage a préalablement subi une distillation pour séparer les différentes fractions d'hydrocarbure

On utilise un montage simple de distillation comme montré sur la figure 3.1 où on place dans le ballon du produit liquide de pyrolyse. On récupère nos différentes fractions : PI-180°C (essence), fraction 180 -350 °C (gasoil léger) et du gasoil lourd (>350°C).

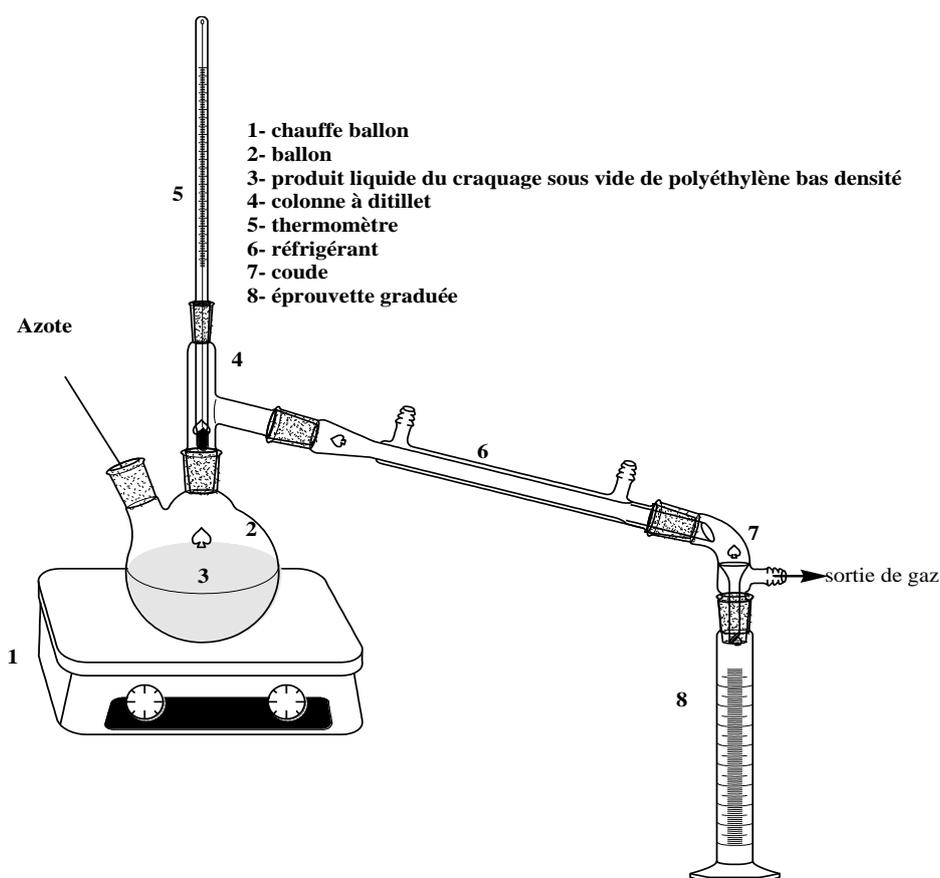


Figure 3.2 : Installation de la distillation de la fraction liquide de craquage.

3.1.3. Analyse de la matière première

Le résidu est caractérisé par la densité selon la norme ASTM D 1505.

3.1.4. Analyse du produit liquide de craquage

Lorsque les expériences ont été réalisées dans le réacteur à l'échelle de laboratoire, les produits liquides de pyrolyse obtenus, à différents paramètres de pression et de

température, ont été collectés et analysés par densité selon ASTM D1298 ainsi que par la chromatographie.

3.1.5. Densité

La densité est déterminée en utilisant la norme ASTM D 1298 par un densimètre électronique à 15 °C.

La méthode consiste à injecter 3 ml du produit à analyser par une seringue préalablement nettoyée par un alcool. La lecture de la densité est faite après la stabilisation de la valeur.

3.1.6. Analyse de la fraction 180-350 °C du produit liquide de craquage

L'intérêt de l'étude a été basé sur la fraction 180-350 °C. Cette dernière a été caractérisée par la chromatographie en phase gazeuse couplée de spectromètre de masse CG-MS.

La densité, la viscosité, la couleur, point d'éclair, point d'écoulement, la teneur en cendre, la teneur en soufre, la distillation, l'indice de cétane et le pouvoir calorifique sont déterminés selon les normes en vigueur.

3.1.7. Viscosité cinématique

La viscosité cinématique est une propriété importante pour le diesel.

Selon la norme ASTM D 445 ou ISO 3104, la mesure de la viscosité cinématique des carburants diesel se fait à 40 °C. Elle est effectuée par mesure du temps d'écoulement d'un volume de produit, sous l'action de son propre poids, entre deux repaires à travers un viscosimètre capillaire calibré en verre. La viscosité cinématique V est exprimée en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et calculée par la formule suivante :

$$V = C \times t$$

Où :

- **C (mm^2/s)** : constante d'étalonnage du viscosimètre.

- **t (s):** temps d'écoulement.

Un viscosimètre adéquat pour l'essai a été chargé par le produit et placé dans le bain pendant 30 minutes (figure 3.2). Une fois la durée de stabilisation de la température de l'essai terminée, le temps d'écoulement de l'échantillon du premier repère au second a été mesuré. L'essai a été répété pour avoir une moyenne.



Figure 3.3 Bain de viscosité à haute température

3.2. La couleur

La couleur du gasoil est déterminée selon la norme ASTM D 1500. Une prise d'essai du produit est observée sous une source de lumière artificielle. Sa couleur est comparée à celles de verres étalons de couleur variant de 0,5 à 8. L'étalon de couleur correspondant, ou celui dont la couleur est juste supérieure, est pris comme valeur de couleur.

Appareillage

- **Un colorimètre** : composé d'une source de lumière, de verres étalons de couleur, d'un logement muni d'un cache pour l'éprouvette contenant la prise d'essai et d'un viseur (figure 3.3).
- **Eprouvettes d'essai** en verre incolore transparent. Il est permis d'utiliser une éprouvette pour le test point d'écoulement selon ASTM D97.
- **Caches de l'échantillon.**

La méthode de détermination de la couleur ASTM D 1500 consiste à remplir deux éprouvettes, une avec le gasoil à analyser et l'autre avec de l'eau sur une hauteur d'au moins 50mm. L'éprouvette de gasoil est placée dans le compartiment destiné à l'échantillon et

l'autre dans les compartiments correspondant aux verres étalons et les couvrir avec le cache pour les mettre à l'abri de toute lumière extérieure.

La couleur de l'échantillon est le numéro du verre de couleur identique. Si la couleur de l'échantillon est intermédiaire entre celle de deux verre étalons, la valeur de couleur est le numéro du verre le plus foncé en le faisant précéder de la lettre « L ».

3.3. Point d'éclair (Selon la méthode ASTM D 93-62).

Point d'éclair est la température la plus basse corrigée de la pression barométrique de 101,3 kPa (760mm Hg), à laquelle l'application d'une flamme d'essai provoque l'inflammation des vapeurs émises par la prise d'essai dans des conditions spécifiques (figure 3.4).

La prise d'essai est placée du vase de l'appareil, puis chauffée de manière à produire un accroissement de 5 °C à 6 °C/min de sa température sous agitation continue (90 tr/min à 120 tr/min). Une source d'inflammation est dirigée à travers une ouverture du couvercle du vase d'essai tous les 1 °C (le point éclair présumé du gasoil est inférieur à 110°C) et ce à 23°C ±5°C avant le flash présumé.



Figure 3.4 Colorimètre de Stanhope – Seta

3.4. Point d'écoulement

Le point d'écoulement, déterminé selon la norme ASTM D 97, consiste à faire refroidir le gasoil à une vitesse déterminée et ses caractéristiques d'écoulement sont observées à des intervalles de 3 °C. La température la plus basse à laquelle il coule encore est notée, elle correspond au point d'écoulement.

Appareillage :

- Tube à essai cylindrique en verre transparent.
- Thermomètre de type à immersion partielle.
- Bouchon s'adaptant au tube à essai et percé d'un trou central pour thermomètre.
- Jaquette.
- Disque en liège de 6 mm d'épaisseur environ.
- Joint d'étanchéité.
- Bain réfrigérant.

Le tube à essai rempli du gasoil est fermé avec son tube équipé du thermomètre, approprié en fonction du point d'écoulement estimé, dont le début du capillaire se trouve à 3 mm au-dessous de la surface de l'échantillon (figure 3.5). Ensuite, il est introduit directement dans la jaquette de 0 ± 1.5 °C puisque à la température du laboratoire de 20 °C le gasoil est encore liquide. Tous les 3 °C, le tube est retiré de la jaquette l'incliné juste assez pour rendre compte s'il y a encore mouvement de l'échantillon. L'opération d'enlever le tube, observer l'écoulement et le remettre ne doit pas dépasser 3 secondes.

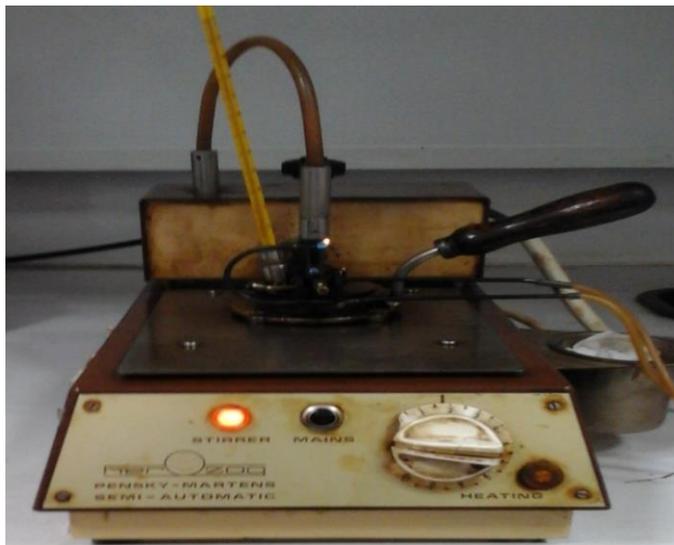


Figure 3.5 : Test du point d'éclair (miniflash)

3.5. Contenu de soufre

Selon la norme ASTM D 4294, la cuve à échantillon, remplie du gasoil à analyser, est placée dans le faisceau émis de l'analyseur de fluorescence X à dispersion d'énergie.

Le rayonnement X caractéristique excité résultant est mesuré, et le comptage accumulé est comparé aux comptages des standards d'étalonnage qui encadrent la plage de concentration de l'échantillon d'intérêt pour obtenir la concentration de soufre en% en masse.

Bien que le rayonnement X ne pénètre que sur une courte distance dans l'échantillon, la diffusion de la cellule d'échantillon et de l'échantillon peut varier. Par conséquent, l'analyste doit s'assurer que la cellule d'échantillon est remplie avec l'échantillon au-dessus d'une profondeur minimale, à quel point, un remplissage supplémentaire provoque un changement insignifiant du taux de comptage. D'une manière générale, le remplissage de la coupelle d'échantillon aux trois quarts au moins de la capacité de la cellule d'échantillon sera suffisant. Il faut aussi assurer qu'aucune bulle d'air n'est présente entre la fenêtre de la cellule et l'échantillon liquide.

3.6. Distillation ASTM

La norme ASTM D 86 définit la méthode de détermination des caractéristiques de la distillation à la pression atmosphérique des produits pétroliers tels que le gasoil. Elle consiste à utiliser une unité de bain de distillation au laboratoire pour déterminer les caractéristiques d'ébullition de la plage des produits.

Appareillage :

- Ballon de distillation de 125 mL
- Tube condenseur et bain de refroidissement
- Ecran métallique protecteur pour le ballon
- Chauffage électrique
- Plaque de support de ballon pour un dispositif de chauffage électrique
- Plateau support de ballon en céramique d'un trou de 50 mm.
- Eprouvette de recette graduée 100 mL \pm 1,0 mL
- Eprouvette pour le résidu de 5 mL
- Thermomètre de mesure de la température des vapeurs à la sortie du ballon vers de condenseur
- Chronomètre
- Déflecteur de gouttes
- Grains de pierre ponce

Afin d'obtenir les caractéristiques de distillation du liquide de pyrolyse, 100 mL d'échantillon sont placés dans le ballon de distillation ainsi que quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition. Une fois l'échantillon chauffé, la vapeur est formée et ensuite refroidie dans la conduite du condenseur et le condensat est recueilli dans une éprouvette graduée. Pendant le test, le volume de condensat récupéré a été mesuré avec précision. Les courbes de distillation (température de distillation en fonction du volume récupéré) ont été obtenues après correction des relevés de température à la pression atmosphérique de 101,3 kPa, et la perte de volume après la mesure du volume de résidus, selon ASTM-D86 (American Society for Testing and Materials). Le liquide restant dans le ballon en fin de distillation correspond au résidu.

3.7. Indice de cétane

La détermination de l'indice de cétane a calculé d'un gasoil s'effectue selon la norme ASTM D 976 par l'équation suivante :

$$IC = 454,74 - 1641,416 D + 774,74 D^2 - 0,554 B + 97,803 (\log B)^2$$

Où :

- D : densité à 15 °C
- B (°C) : température à 50 % distillé.

3.8.Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS

Afin de quantifier les composés chimiques dominants dans les huiles pyrolytiques produites, un chromatographe en phase gazeuse (GC) de type Perkin Elmer Clarus 680 couplé avec un spectromètre de masse (MS) type Perkin Elmer Clarus 600 Set et un détecteur d'ionisation de flamme (FID) a été utilisé.

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse permet de séparer, détecter et identifier les composés d'un échantillon en fonction de leur rapport masse sur charge. Un échantillon de 1 μL avec un split de 40 est introduit tout d'abord en tête de la colonne dans l'injecteur par une micro seringue.

Une colonne de type Agilent SLB-5MS de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre intérieur et de 0,25 mm d'épaisseur du film a été utilisée avec un débit d'hélium de 1 mL/min afin de séparer les molécules constituant l'échantillon à analyser.

Le programme de température de la colonne GC comprend un palier isotherme de 10 min à 40 °C, d'une rampe jusqu'à 170 °C sous 3°C/min, d'une rampe jusqu'à 340 °C sous 10°C/min et d'un palier isotherme de 6 min à 340 °C.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Bilan de matière

Un suivi journalier a été effectué durant 19 jours pour noter les valeurs de débit et rendement de la charge et produits, et la consommation du catalyseur frais. Les résultats obtenus sont listés dans les tableaux ci-dessous. Il s'agit du Bilan de matière moyen des journées du 01/05/2021 au 15/05/2021.

Tableau 4.1 : Débit et rendements de la charge et produits

	Débit (Kg/h)	Rendements %masse
Charge	94550,00	100,00
Σ	94550,00	100,00
<u>Sortie</u>	-	
Gaz sec	2550,00	2,70
Gasoline	42470,00	44,91
LCO	23980,00	25,35
Propane	3260,00	3,44
Butane	6060,00	6,40
CLO	8420,00	8,90
Coke	7804,10	8.30
Σ	94550,00	100,00

4.1.1. Calculs

$$\sum \text{Entrée} = \sum \text{sortie}$$

$$\sum \text{Débits entrants} = \sum \text{Débits sortant}$$

$$\text{Débit massique(charge)} + \text{Débit massique(catalyseur régénéré)} = \text{Débit massique(distillat)} \\ + \text{Débit massique(catalyseur utilisé)} + \text{Débit massique(coke)}$$

$$\text{Débit } \{(\text{massique charge}) + (\text{catalyseur régénéré})\} = \text{Débits massiques } \{(\text{gaz})+ (\text{propane})+ \\ (\text{butane})+ (\text{gazoline})+ (\text{LCO})+ (\text{CLO}) + (\text{catalyseur utilisé})\}$$

$$\text{Débit massique catalyseur utilisé} = \text{Débit massique du catalyseur frais} + \text{Débit massique du} \\ \text{coke}$$

Posons :

$$\text{Débits massiques } \{(\text{propane})+ (\text{butane})+ (\text{gazoline})+ (\text{LCO})+ (\text{CLO})\} = Y$$

D'où :

$$Y_1 = 42470 + 23980 + 3260 + 6060 + 8420$$

$$Y_1 = 84190 \text{ Kg/h}$$

Le débit massique du catalyseur régénéré est de : 650342 Kg/h.

Pour un débit de 650342 Kg/h de catalyseur régénéré, 1.2 % de coke se forme après craquage catalytique.

→ Détermination du débit du coke

$$650342 \rightarrow 100 \%$$

$$X \rightarrow 1.2 \%$$

$$X = \frac{650342 \times 1.2}{100} = 7804.104 \text{ Kg/h}$$

.

→ Détermination de débit du catalyseur utilisé

Débit massique catalyseur utilisé = débits massiques (catalyseur régénéré + coke)

$$\text{Débit massique du catalyseur utilisé} = 7804,104 + 650342 = 658146,104 \text{ kg/h}$$

	Catalyseur régénéré	Catalyseur usé	Coke
Débitmassique (Kg/h)	650342	658146,104	7804,104

4.1.2. Bilans de matière

❖ Bilan de matière en masse

$$m_1(\text{charge}) + m_1(\text{catalyseur régénéré}) = m_1(Y_1) + m_1(\text{gaz}) + m_1(\text{catalyseur usé})$$

$$94550 + 650342 = 84190 + m_1(\text{gaz}) + 658146.104$$

$$m_1(\text{gaz}) = (94550 + 650472.07) - (84190 + 658146.104)$$

$$m_1(\text{gaz}) = 2555.9 \text{ Kg/h}$$

$$m_1(\text{gaz}) = 2.555 \text{ Tonnes/h}$$

$$\% \text{ gaz} = 2.555/94.55 = 2.7$$

4.2. Calcul de la section réacteur

4.2.1. Données de l'alimentation du riser

Le tableau 4.2 regroupe les caractéristiques de la charge.

Tableau 4.2: Caractéristiques de la charge

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	Kg/kmole	474,2
Masse volumique	Kg/m ³	745,4
Débitvolumique	M ³ /h	127,21
Débitmassique	Kg/h	94820

Capacité calorifique	Kj/kg.°C	2,812
Indice de Conradson	%mass	4,37
Teneur en soufre total	%mass	0,70
Viscosité dynamique à 100°C	sCt	10,71
Teneur en Vanadium	ppm	1,000
Facteur KUOP	-	12,08

Dans le tableau 4.3, sont rassemblées les caractéristiques de l'alimentation Riser-réacteur.

Tableau 4.3: Conditions de l'alimentation Riser- Réacteur

Conditions	Unités	Riser
Température de la charge	°C	263,40
Debit de la vapeur d'atomisation	kg/h	3680,00
Rapport vapeur d'atomisation/charge	-	3,888x10 ⁻
Température de la vapeur	°C	200,00
Pression de la vapeur	atm	10,00

4.2.2. Conditions riser /réacteur

Les conditions riser-réacteur sont données dans le tableau 4.4 suivant.

Tableau 4.4: Conditions opératoires du riser -réacteur

Conditions	Unites	Valeures
Temperature de rosée	°C	477,6
Température du mélange	°C	528,2
Pression du mélange	Atm	3,10
Composition de la charge du riser	-	-
Teneur du mélange d'alimentationliquid	%mass	94,26
Teneur de l'alimentationgazeux	%mass	2,00
Teneur de la vapeur d'atomisation	%mass	3,74
Total	%	100,00

4.3. Bilan de matière en produits sortant du réacteur

Le bilan de matière en produits à la sortie du réacteur est résumé dans le tableau 4.5

Tableau 4.5: Bilan de matière du réacteur

Specifications	Débit Mass(kg/h)	%Vol	%masse
Charge	94820		100,00
Total	94820		100,00
H ₂ S	179,8278	-	0,19
Fuel gaz	1228,4114	1,40	1,30
Propane	732.7079	1,30	0,77
propylene	1346.9422	2,33	1,42
n-Butane	456,4068	0,70	0,48
i-Butane	1002,4085	1,61	1,06
Butènes	1791,5742	2,67	1,89
Naphtha C5- 220C	11816,7831	14,28	12,46
LCO 220- 340°C	18856,5444	22,31	19,89
Gasoil lourd 340°C+	53276,3633	53,40	56,19
Rendement en Coke	4132,0300	---	4,35
Total	94820,000	100,00	100,00
Conversion		18,9648	23,9265

4.4. Propriétés des produits de réaction

Le tableau 4.6 regroupe les caractéristiques obtenues des produits du craquage catalytique.

Tableau 4.6: Caractéristiques des produits du craquage catalytique

Spécifications	Unités	C5-120°C Gazoline	120- 220°C Essence lourde	220-340°C Gasoil Léger	>340°C HCO Gasoil lourd
API Gravity		70,15	50,37	54,18	25,59
Specific Gravity		0,7017	0,7780	0,7621	0,9007
Sulfur	%mass	0,04	0,03	0,05	0,02
RON		92,85	82,75	-	----
MON		80,37	70,39	-	---
(R+M)/2		86,61	76,57	-	---
PONA					
Paraffines	%vol	16,60	66,65	41,26	25,20
Oléfines	%vol	53,49	21,65	0,0000	0,0000
Naphtènes	%vol	21,59	2,15	42,78	25,99
Aromatiques	%vol	8,32	9,55	15,96	48,81
Total	%vol	100,00	100,00	100,00	100,00
Point de trouble	°C	-	-	9,063	----
Indice de Carbon	%mass	-	0,01	0,02	0,07
azote Basique	Ppm	0,00	0,0000	0,0000	0,0000
PONA					
Paraffines	%mass	15,67	65,46	38,84	20,95
Oléfines	%mass	51,77	21,40	0,0000	0,0000

Naphtènes	% mass	22,70	2,18	42,18	21,34
Aromatiques	% mass	9,86	10,96	18,98	57,71
Total	%	100,00	100,00	100,00	100,00

4.5. Section du réacteur

Dans cette partie du présent travail, nous présentons les résultats obtenus relatifs respectivement au régime hydrodynamique du réacteur, à la température du contrôle Riser-Réacteur ainsi qu'à la pression de contrôle dans les allants du tableau 4.7 jusqu'au tableau 4.9.

Tableau 4.7: Régime hydrodynamique du réacteur

Conditions	Unités	Résultats
Temps de séjour de phase diluée dans le Réacteur	secondes	2,733
Temps de séjour de phase diluée dans le Réacteur+riser	secondes	5,474
Temps de résidence de la phase solide	secondes	-
Dans le riser	secondes	2,787
Phase diluée dans le réacteur	secondes	2,841
Total riser +réacteur	secondes	5,628
Vitesse superficielle dans le Riser	m/sec	
Entrée riser	m/sec	8,737
Sortie riser	m/sec	13,830
Inventaire du catalyseur riser/réacteur		-
Riser	kg	506,500

Réacteur phase diluée	kg	516,700
Riser+réacteur	kg	1023,00

Tableau 4.8 :Température Contrôle Riser-Réacteur

Conditions	Unités	Résultats
Température de sortie du riser	°C	560,0
Température du réacteur	°C	496,9
Débit de Circulation du catalyseur	Kg/h	651500
Ratio Catalyseur/charge		6,87
Débit de vapeur de Stripping	Kg/h	1965
Température de vapeur de Stripping	°C	200,00
Pression de vapeur Stripping	atm	10,00

Tableau 4.9: Pression de contrôle

Conditions	Unités	Résultats
Pression du réacteur	Atm	2,50
Pression du régénérateur Pressure	Atm	2,71
Différence de pression régénérateur – réacteur	Atm	2,11
Différence de pression régénérateur-riser	Atm	0,187

4.6. Calcul du bilan thermique du réacteur

Le bilan thermique du réacteur est présenté dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10: Bilan thermique du réacteur

	température °C	Chaleur spécifique Kj/kg°C	Enthalpies Kj/kg	Débit massique Kg/h	Chaleur KW
1.Charge	263,4	2,812	740,681	94820	19508,7
2.Catalyseur Frais	659,7	1,151	759,31	65150	137414,8
3.Vapeur d'atomisation	200,0	4,196	839,200	3680	857,85
1.Produits	506,0	3,269	1654,114	90688	41668,97
2.catalyseur utilisé	506,0	1,115	582,406	65562	106067,8
3.Vapeur	506,0	4,203	2126,718	5645	3334,81
Total					151071

$$\Delta\Phi = Q_{\text{entrée}} - Q_{\text{sortie}} = 7167,87 \text{ K W}$$

L'enthalpie de réaction $\Delta H_r = 284,54 \text{ kJ/k}$

4.7. Interprétation des résultats

D'après le bilan de matière sur le réacteur on trouve 5% poids de la charge est transformé en coke et se déposera sur la surface du catalyseur ce coke est ensuite brûlé dans le régénérateur le mélange produit dans le réacteur est sous forme gazeuse à une température de l'ordre de 520°C. D'après le bilan de matière sur la colonne de fractionnement on a pu récupérer la coupe fuel gaz et le GPL qu'on a les sépare déjà dans le réacteur ces molécules sont sous forme gazeuse en sortie du ballon de reflux on va donc couper à une température de 40°C puisque c'est la température de ballon de reflux la masse du VGO va se craquer en fuel gaz en GPL en essence et en LCO et aussi produire de slurry 5% de cette charge vont déposer sous forme de coke à la surface du catalyseur et seront brûlés dans le régénérateur pour boucler le bilan thermique de la zone réactionnelle le reste quitte le réacteur vers la colonne de fractionnement.

On montre bien que le FCC est une machine à essence puisque on va produire 50% poids d'essence à partir de la charge VGO le LCO coupe à 310°C ce qui correspond à un rendement de 80% poids au cas qu'il faut enlever les 20% poids de fuel et les 50% poids d'essence soit 10% de LCO enfin il reste environ 10% de slurry.

On note finalement 27t/h du fuel gaz et du GPL 70t/h essence 28t/h de LCO 14t/h de slurry.

Il est à noter qu'on souhaite de minimiser du fuel gaz car ce n'est pas le but du FCC en revanche on désire maximiser les GPL en effet cette coupe du GPL sera hautement valoriser. On note aussi que la séparation est imparfaite entre le gaz de tête de colonne et de l'essence.

Il est maintenant temps d'améliorer le fractionnement entre coup GPL et coup essence comme on a vu précédemment du fait de la séparation imparfaite dans le ballon de reflux on retrouve 20% poids d'essence dans le mélange fuel gaz et GPL et réciproquement 10% poids GPL dans l'essence. D'autre part le raffineur ne sait pas que faire d'une coupe gaz avec un éventail de molécule de méthane et de butane jusqu'à des molécules d'essence en effet on préfère séparer le fuel gaz en sortant du ballon de reflux en deux d'une part un mélange C1 C2 qui ira au réseau fuel gaz de la raffinerie et d'autre part un mélange C3 C4 que l'on pourra hautement valoriser soit sous forme GPL commercial ou sous forme de charge C4 oléfinique pour unité d'alcination donc ce flux gazeux doit être séparé en des

molécules plus lourdes que les C2 . pour enlever les molécules lourds d'un flux d'hydrocarbure sous forme gazeuse une technique possible consiste à absorber les molécules les plus lourdes par une coup d'hydrocarbure liquide mais cette absorption est efficace seulement si la pression est élevée entre 10 et 15bar donc il nous faut monter la pression de ce flux gazeux cette montée en pression ce fait typiquement a l'aide d'un compresseur centrifuge.

La première étape consiste à comprimer ce gaz donc le gaz chauffe naturellement a une température de l'ordre de 100°C avant de rentrer dans la seconde étape on va refroidir ce même gaz qui va particulièrement condensée ensuite on sépare la phase gaz de la phase liquide .dans le ballon on récupère typiquement le liquide ce liquide est principalement de l'essence puis le gaz est a nouveau comprime pour atteindre la pression de l'ordre de 14bar on refroidi le gaz que l'on remelange avec le liquide récupéré a l'aide d'une pompe une fois le tous est mélange la teneur du gaz sortant du ballon repartisse en un flux gazeux et un flux liquide ce nouvel équilibre s'établit car on a monté de la pression le flux gazeux constitue de 20% gaz léger et 50% de l'essence .

Finalement nous avons soutirer une coupe de LCO coupe aune température de 310°C et on avait une coupe de soufre de 1% poids le devenir naturelle de cette coupe rejoint la coupe diesel de la raffinerie après passage dans un hydrotraitement pour abattre la teneur en soufre pour abaisser la densité et pour enlever les oléfines .

La coupe HLCO contient du soufre et présente une forte densité et elle est à très bon candidat pour rejoindre le poule du fuol domestique de la raffinerie mais après un hydrotraitement .pour le slury contient une teneur en soufre de 1,7% poids cette coupe est a très bon candidat pour rejoindre le poule du fuol lourd de la raffinerie.

On a laissé souvent les fines de catalyseur décantés dans le PAC de slury avant de le mélanger avec le fuol lourd de la raffinerie.

Conclusion général

Le stage pratique au niveau de la raffinerie d'Alger nous a permis d'explorer les différentes unités de cette raffinerie et plus particulièrement l'unique FCC et de bien connaître les procédés de convention utilisés pour la valorisation des hydrocarbures lourds dans le but d'avoir le maximum de produits à haute valeur marchande .

Le rôle de craquage catalytique est devenu l'un des plus importants procédés au sein d'une raffinerie moderne est souvent considéré comme étant le cœur de raffinerie 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'Alger et demeure jusqu'à nos jours une technologie non maîtrisée en raison de ses problèmes d'exploitation liés à sa complexité.

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

Au cours du craquage de grosses molécules d'hydrocarbures en molécules plus petites, une matière non volatile carbonée, communément appelée coke, est déposée sur le catalyseur. Les réactions de craquage et de vaporisation se produisent dans le "riser-réacteur" en deux secondes environ. Le coke déposé sur le catalyseur agit pour désactiver l'activité de craquage catalytique du catalyseur en bloquant l'accès aux sites catalytiques actifs. Afin de régénérer l'activité catalytique du catalyseur, le coke déposé sur le catalyseur est brûlé à l'air dans la cuve de régénération.

L'un des avantages importants du craquage catalytique de fluide est la capacité du catalyseur à circuler facilement entre le réacteur et le régénérateur lorsqu'il est fluidisé avec une phase vapeur appropriée. Dans les unités FCC, la phase vapeur côté du réacteur est constituée de vapeur et d'hydrocarbures vaporisés, tandis que du côté du régénérateur, le milieu de fluidisation est constitué d'air et de gaz de combustion. De cette manière, la fluidisation permet au catalyseur régénéré chaud

d'entrer en contact avec la charge fraîche; le catalyseur chaud vaporise la charge liquide et craque catalytiquement la charge vaporisée pour former des produits hydrocarbonés plus légers. Après la séparation des hydrocarbures gazeux du catalyseur usé, la vapeur d'hydrocarbure est refroidie et ensuite fractionnée en les flux de produits désirés dans la section de colonne principale.

Le catalyseur usé séparé s'écoule par la fluidisation à la vapeur du réacteur vers la cuve de régénération où le coke du catalyseur est brûlé du catalyseur pour rétablir son activité. Au cours de la combustion du coke, une grande quantité de chaleur est libérée. La plus grande partie de cette chaleur de combustion est absorbée par le catalyseur régénéré et est renvoyée au réacteur par le catalyseur régénéré fluidisé pour fournir la chaleur requise pour actionner le côté réaction du procédé. La capacité à faire circuler en continu le catalyseur fluidisé entre le réacteur et le régénérateur permet au FCC de fonctionner efficacement comme un procédé continu.

Les produits de la section de colonne principale sont gazole léger de craquage catalytique (LCO) et l'huile clarifiée (CLO, parfois appelés fonds de la colonne principale). Pour le fonctionnement du en distillat maximal, le naphta lourd est mélangé au produit LCO et le HCO est recyclé vers le réacteur-riser.

Les flux de liquide et de vapeur en haut de la colonne principale sont traités dans la section concentration des gaz. Les produits de cette section sont du fuel gaz acide, du GPL acide, de l'essence légère. Les GPL acide sont acheminés vers l'unité MEROX pour éliminer les mercaptans et le H₂S avant d'être séparés en produits butane et propane dans le séparateur C3 / C4 de la section de concentration des gaz.

L'un des avantages importants du craquage catalytique de fluide est la capacité du catalyseur à circuler facilement entre le réacteur et le régénérateur lorsqu'il est fluidisé avec une phase vapeur appropriée. Dans les unités FCC, la phase vapeur côté du réacteur est constituée de vapeur et d'hydrocarbures vaporisés, tandis que du côté du régénérateur, le milieu de fluidisation est constitué d'air et de gaz de combustion. De cette manière, la fluidisation permet au catalyseur régénéré chaud d'entrer en contact avec la charge fraîche; le catalyseur chaud vaporise la charge liquide et craque

catalytiquement la charge vaporisée pour former des produits hydrocarbonés plus légers. Après la séparation des hydrocarbures gazeux du catalyseur usé, la vapeur d'hydrocarbure est refroidie et ensuite fractionnée en les flux de produits désirés dans la section de colonne principale.

D'après la bibliographie, l'enthalpie de craquage théorique est de 286 kJ/kg,

cela dénote quelques principales réactions sont endothermiques (Réaction de déshydrogénation et deshydrocyclisation) ce qui explique une forte présence d'oléfines dans la fraction de la gazoline et une concentration élevée en aromatique dans le gasoil lourd.

Références bibliographiques

- [1] Université de Lorraine, disponible à : <http://www.univ-lorraine.fr>
- [2] Sadeghbeigi, R., (2012), Process Description. Fluid Catalytic Cracking Handbook An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units 3rd edition, Oxford: Elsevier.
- [3] Scribd, Craquage catalytique | Génie des procédés chimiques | Procédé chimique, disponible à : <https://fr.scribd.com/document/480463122/craquage-catalytique>.
- [4] www.cfcopies.com. (n.d.). Droit d'auteur - CFC, gestion des droits de reproduction, disponible à : http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php.
- [5] Accueil Ministère, disponible à : www.culture.gouv.fr.
- [6] Fluid Catalytic Cracking. Disponible à: <https://encyclopedia.pub/8294>
- [7] Bistra Savova, Étude du dopage de catalyseurs de déshydrogénation oxydante de l'éthane et du propane. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français.
- [8] Fluid Catalytic Cracking Handbook, Disponible à: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128126639/fluid-catalytic-cracking-handbook#book-description>
- [9] Rouibet, K.E., (2021), Revalorisation des coupes lourdes du pétrole par le craquage catalytique. Univ-boumerdes. Disponible à : <http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/jspui/handle/123456789/257>
- [10] Da, J.J., and Soares, C., Compréhension moléculaire et prédiction des propriétés physico-chimiques dans les produits pétroliers. disponible à : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01744088/file/TH2017DACOSTASOARESJEANJEROME.pdf>
- [11] Surinder Parkash (2003). Refining processes handbook. Amsterdam ; Boston: Gulf Professional Pub.
- [12] Université de Lorraine, disponible à : <http://www.univ-lorraine.fr>
- [13] www.cfcopies.com. (n.d.). Droit d'auteur - CFC, gestion des droits de reproduction, disponible à : http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php.

