République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique Université Blida 1



Faculté de Technologie Département de Génie des Procédés Spécialité : Génie Chimique

En vue d'obtention de diplôme de master en Génie Chimique

Thème

Étude et Vérification des paramètres opératoires du réacteur régénérateur de l'unité RFCC de la Raffinerie d'Alger.

Présenté par : Mr MAHAMAT MOUSSA AHMAT

> Encadreurs : Pr RACHID ISSAADI Mr FARES DJIBLI (Ingénieur à la Raffinerie d'Alger)

Année universitaire 2022-2023

Remerciement

Ce travail a été accompli au sein de la Raffinerie d'Alger en collaboration avec Mr Fares Djibli et sous la coordination de Pr Rachid Issaadi auxquels exprimons ma profonde gratitude et mes sincères remerciements et pour nous avoir permis de préparer notre mémoire dans des meilleures conditions, des conseils, des encouragements et la patience qu'ils m'ont accordé tout au long de ces mois et de m'avoir donné la chance de profiter de leurs expériences.

Je souhaite adresser mes remerciements aux enseignante du département de génie des procèdes ainsi que la cheffe de département et tous les personnel(le)s pour leurs disponibilités dans toutes mes démarches.

je remercie l'ensemble de membres du jury, de m'avoir fait l'honneur d'assurer la présidence du jury.

Dédicace

Je dédie ce travail

A tous les membres de ma famille pour leurs sacrifices, leurs encouragement et pour leur soutien moral plus précisément à ma maman qui est la cause principale de mes succès car c'est son vœux.

> A mes amis et camarades qui n'ont cessé de m'aider et de me conseiller pour accomplir ce travail.

En fin à tous ceux qui m'ont aidé de prêt ou de loin.

Abréviation

SONATRACH (Société Nationale de Transport et des Recherche des Hydrocarbures)

ADU	Unité de distillation atmosphérique
LCO	Light Cycle Oil
ATM	Atmosphérique.
BRA	Brut Residue Atmosphérique.
RFCC	Craquage Residue Fluid Catalytic Cracking.
HGO	Gazole Lourd (Hight GasOil).
HVGO	Gazole lourd sous vide(Hight Vuccum GasOil).
LGO	Gazole Léger (LightGas Oil).
LVGO	Gazole léger sous vide (LightVuccum GasOil).
TBP	Point d'Ebullition vrai (True Boiling point).
TCC	craquage catalytique thermofor (Thermafor Catalytic C raking).
GPL	Gaz de pétrole liquéfié

Liste des Figures

Figure I-1: Schéma générale d'une unité de craquage catalytique21
Figure I-2: UOP Unité de craquage catalytique des fluides avec régénérateur haut rendement.
Figure III.1: Suivi de la température de la charge51
FigureIII.2 : Suivi de la densité de la charge
Figure III.3: Suivi de l'évolution du Taux de conversion du catalyseur en fonction du
rendement de gazoline
Figure III.4: Variation de taux de conversion en fonction de température d'entrée de la charge
Figure IV.1: L'appareil d'analyse du catalyseur66
Figure V.2:. Variation de rendement de RFCC pour une période de trois mois(prélèvements
discontinu)74
Figure V.1: Fenêtre des informations liées aux spécifications du catalyseur
Figure V.2: Figure -Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce
document10Fenêtre des informations liées aux spécifications du catalyseur81
Figure V.3: Spécifications de la charge entrée dans l'unité FCC.
Figure V.4: Schéma de l'unité de craquage catalytique par ASPEN HYSYS v1483
Figure V.5 :Résultat de feed Blend 83

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Produits convertis et non convertis lors Craquage catalytique	13
Tableau II.2.1 Variables RFCC dépendants et indépendantes	39
Tableau II.2.2: Influence des variables indépendantes sur le bilan thermique en fonction de	
leur effet ou non sur la production de coke, delta coke ou le catalyseur	39
Tableau II.2.3: Effets du préchauffage de la charge	41
Tableau II.2.4: Effets de la température de sortie du riser	43
Tableau II.2.5: Effets du temps de contact	45
Tableau II.2.6: Effets de l'activité catalytique	46
Tableau II.2.7: Qualité de la charge d'alimentation	47
Tableau III.1: suivi de la température de charge et le rendement de coke	51
Tableau III.2: Suivi de la densité de la charge avec celle du design	52
Tableau III.3: Suivi de l'évolution du Taux de conversion du catalyseur en fonction du	
rendement de gazoline	54
Tableau III.4: Suivi de la variation de taux de conversion en fonction de température d'entre	ée
de la charge	56
Tableau IV.1:Algier's RFCC feed properties	59
Tableau IV.2:Typical fresh catalyst properties (Aegis®-Valor ALG-01)	60
Tableau IV.3: Micro-activité du Catalyseur.	62
Tableau IV.4: bilan de matière pour l'unité de craquage catalytique RFCC (1er janvier 2023)
	68
Tableau IV.5: Illustration des résultats du calcul de l'enthalpie de (l'essence, diesel, slurry)	70
Tableau IV.6: Illustration des résultats du calcul de l'enthalpie de (la vapeur d'eau, catalyse	ur,
coke)	71
Tableau IV.7:.Bilan thermique pour l'unité de craquage catalytique RFCC d'Alger (1er	
Janvier 2023).	71
Tableau IV.8: Variation du rendement de l'unité de craquage catalytique RFCC d'Alger	73
Tableau V.1:Propriété de la charge.	79
Tableau V.2:Données de catalyseur. (Composition du catalyseur)	80
Tableau V.3:Configuration des opérations de la charge	80

Table des matières

Abréviation	4
Liste des Figures	5
Liste des Tableaux	6
Introduction générale	1
CHAPITRE I GENERALITE DES PROCÉDÉS DE CRAQUAGE CATALITIQUE ET CHIMIE DES PROCÉDÉS	4
Historique	4
I.1. Thermodynamique et cinétique	5
I.2. Activité, sélectivité et stabilité du catalyseur	
I.4.1. Craquage thermique	6
I.4.2. Craquage catalytique	7
I.4.2.1. Craquage catalytique acide	8
I.4.2.2. Réactions de transfert d'hydrogène	9
I.5. Réactions souhaitées	
I.6. Réactions à limiter (mais à ne pas éliminer)	
I.7. Réactions indésirables à réduire au minimum	
I.8. Sélectivité de conversion de différentes familles d'hydrocarbures	
I.8.2. Les produits convertis et non convertis	13
I.9. Catalyseur	
I.9.1. Caractéristiques du catalyseur	
I.9.2. Catalyseur frais Erreur ! Sign	et non défini.
I.9.3. Catalyseur à l'équilibre	16
I.9.4. Mécanisme catalyseur	
I.9.5. Contaminants du catalyseur	
I.9.4.1. Inhibiteurs ou modérateurs d'activité	
I.9.4.2. Poisons temporaires	
I.9.4.3. Poisons permanents	19
I.9.5. Régénération du catalyseur	
I.9.5.1. Conduite verticale de recirculation du catalyseur	
I.9.5.2. Refroidisseur de catalyseur	
I.10. Technique de craquage catalytique	21
I.10.1. Principes directeurs	
I.10.2. Description du procédé de craquage catalytique dans lunite RFCC	
I.10. 2.1. Section réacteur-régénérateur	24

Conclusion	26
CHAPITRE II : ETUDE DES PARAMETRES DE LA SECTION REACTIONNELLE DE L'UNITE RFCC ET LEURS EFFI	ETS 27
Introduction	27
II. Étude des variables de la section réacteur/régénérateur	27
II.1 Généralités	27
II.1.2 Température de sortie du riser	28
II.1.3 Pression du réacteur	29
II.1.4 Activité catalytique	29
II.1.5 Débit d'air du régénérateur	30
II.1.6 Température du régénérateur	31
II.1.7 Vitesses du régénérateur	32
II.1.8. Taux de circulation du catalyseur	33
II.1.9 Exploitation du stripper	33
II.1.10 Bilan thermique de la section réactionnelle de l'unité RFCC	34
II.1.11 Qualité de la charge d'alimentation	35
II.1.12Température de la charge	36
II.1.13 Rendement de coke / delta coke / rapport catalyseur sur huile	37
II.1.14 Circulation du catalyseur / équilibre de pression	37
II.2Effets des Variables d'exploitation des procédés	
Introduction	
II.2.1Variables des réactions RFCC	39
II.2.2 Effets de la température de la charge	40
II.2.3 Effets de la température de sortie du riser	42
II.2.4 Effets du temps de contact	43
II.2.5 Effets de l'activité catalytique	45
II.2.6 Effets du débit de recyclage	46
II.2.7 Effets de la qualité de la charge fraîche	47
II.2.8 Teneur en soufre et en azote de la charge	48
II.2.9 Effets des métaux et des résidus de carbone	48
Conclusion	49
CHAPITRE III. SUIVI DES PARAMETRES OPERATOIRES DE LA SECTION REACTIONNELLE	
Introduction	50
III.1. Suivi de la température d'entrée de la charge	50
III.2. Suivi de la densité de la charge	52

III.3.Suivi du taux de circulation du catalyseur	53
IV.4.Suivi du taux de conversion en fonction de la température	55
Conclusion	57
CHAPITRE IV :CALCUL DU REACTEUR ET ANALYSE CATALYTIQUE	58
Introduction	58
IV.1.Conditions et la nature de RFCC :	58
IV.1.1. Les conditions caractéristiques de la charge alimentant l'unité RFCC	59
IV.2. Catégorie de catalyseur	60
IV.2.2. Activité de catalyseur	61
IV.3. Technique d'analyse	61
IV.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	61
IV.3.2. Principe de la CPG	61
IV.3.3. Micro-activité du catalyseur régénéré de l'unité de craquage catalytique RFCC	62
IV.3.3.2. Préparation du dispositif de récupération des produits de l'essai	63
IV.3.4. Étapes de l'analyse chromatographique pour la détermination de la micro activité	64
IV.4. Conditions opératoires	66
IV.5. Calcul de réacteur	66
Bilan de matière du réacteur	66
IV.5.7. Taux de conversion :	67
- Calcul des enthalpies à l'entrée du réacteur :	69
IV.6. Rendement de charge résidu et de produits finis de l'unité RFCC d'Alger.U530(1 ^{er} Janvier 2023)	73
IV.6.1. Interprétations et discussions :	74
Conclusion	
CHAPITRE V : SIMULATION DE LA SECTION REACTIONNELLE DE L'UNITÉ RFCC	
Introduction	
V.1. La simulation et le simulateur HYSYS	
V.2. Objectif de simulateur HYSYS	77
V.3. Mode de fonctionnement du simulateur HYSYS	77
V.4. Simulation de la section FCC	79
V.4.1. Charge	79
V.4.2. Catalyseur	
V.4.3. Configuration des opérations de la charge	80
V.5 simulation et résultats	80
Conclusion	

DISCUSSIONS ET PROPOSITIONS	85
CONCLUSION GENERALE	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

الملخص

. واحدة من أهم عمليات التكرير في المصافي الحديثة ؛ التكسير الحفازي السائل هي واحدة من أهم عمليات التكرير في المصافي الحديثة. إنها تقنية تحويل تُستخدم في المصافي لإنتاج منتجات بترولية خفيفة مثل الغاز البترولي المسال والبنزين والديزل والوقود من الفراغات الثقيلة للنفط. إلى منتجات (Unit100) ADU الهدف هو ضمان عملية تحويل فعالة في وجود محفز ، وتحويل الفتات الناتجة عن وحدة بترولية (هيدروكريونات) عالية الجودة، مع الحد الأدنى من تكاليف التشغيل واحترام المعايير البيئية لانبعاثات الغازات. في إطار عملنا (تحسين عملية التكسير الحفازي السائل) قمنا بتفصيل عملية التكسير الحفازي ودراسة أداء المحفز المستخدم (النشاط والانتقائية والاستقرار) وتأثير المتغيرات التشغيلية على كمية وجودة العائد من خلال متابعة المعامات التشغيلية الرئيسية لقسم المفاعل ومجدد

الكلمات الرئيسية: عملية التكسير الحفازي، المنتجات البترولية ، المحفز ، المفاعل والمجدد ، التكرير

والحفاظ على جميع المعلمات التشغيلية للوحدة

Résumé

L'une des opérations de raffinage les plus importantes des raffineries modernes ; La FCC (Fluid Catalytic Cracking) est une technique de conversion utilisée dans les raffineries pour produire à partir des fractions lourdes du pétrole, des produits pétroliers légers tels que le GPL, l'essence, le diesel et du fioul.

L'objectif est d'assurer un processus efficace de conversion en présence d'un catalyseur, du résidu issu de l'unité ADU (Unite100) en produits pétroliers (hydrocarbures) de haute qualité, tout en minimisant les coûts d'exploitation et en respectant les normes environnementales en matière d'émissions.

Dans l'optique de notre travail (optimisation du processus de FCC) nous avons détaillé le procédé de craquage catalytique et étudié les performances (activité, sélectivité, stabilité) du catalyseur utilisé ainsi que l'influence des variables opératoires sur la quantité et la qualité du rendement en effectuant un suivi des principaux paramètres opératoires (disponibles) du section réacteur-régénérateur.

Cela inclut la simulation de la coupe réacteur-régénérateur par le logiciel HYSYS ASPEN V14 pour une confirmation de résultats obtenue et la bonne marche des paramètres opératoires de l'unité selon lesquels le rendement des produits en dépend.

Mots-clés : procédé de craquage catalytique, produits pétroliers, catalyseur, réacteurrégénérateur, raffinage.

Abstract:

One of the most important refining operations of modern refineries; FCC (Fluid Catalytic Cracking) is a conversion technique used in refineries to produce light petroleum products such as LPG fromheavyoil fractions, gasoline, diesel and fuel oil.

The objective is to ensure an efficient conversion process in the presence of a catalyst, the residue from the ADU(Unite100) unit into petroleum products (hydrocarbons) high quality, while minimizing operating costs and meeting environmental emission standards.

In view of ourwork (optimization of the FCC process) we have detailed the catalytic cracking process and studied the performance (activity, selectivity, stability) of the catalyst uses as well as the influence of the operating variables on the quantity and quality of the yield by monitoring the main operating parameters(available) of the reactor-regenerator section.

This includes the simulation of the reactor-regenerator cut by the HYSYS ASPEN V14 software for confirmation of the obtained results and the correct operation of the operating parameters of the unit that performance depends on it.

Keywords: catalytic cracking process, petroleum products, catalyst, reactor-regenerator, refining

Introduction générale

Membre important de l'organisation des Pays Exportateurs de Pétrole(OPEP), fournisseur clé de l'Union Européenne et 3eme exportateur de pétrole en Afrique, la terre des chouhadas regorge une réserve non négligeable du pétrole brut (vingt milliards de barils et 1174 milliards de barils dans les roches mères) [1].

Dénommé Brend du Sahara, le pétrole algérien est exploré et produit par la société nationale SONATRACH (la premiere en Afrique) et ses partenaires sur les bases de la loi 51-49. L'Algérie comme tout producteur de pétrole, son économie en dépend de l'or noir, plus de 60% des recettes budgétaires, 30% du PIB et 97% des recettes d'exportation. Ce qui fait que le gouvernement donne plus d'importance et opte pour une autosuffisance énergétique en accentuant et augmentant les actions de Sonatrach qui a son tour œuvra pour la modernisation de l'industrie pétrolier et l'augmentation de la production des dérivés de qualité [1].

La première source d'énergie dans le monde, le pétrole est un mélange de molécules formées d'atomes de carbone et d'hydrogène ainsi que de molécules contenants d'autres atomes, principalement du soufre de l'azote et de l'oxygène. Ses dérivés sont obtenus par des processus et techniques industrielles respectant des normes et spécificités nécessitants des traitements, des transformations et purifications selon la demande[2].

Ses processus sont l'œuvre des raffineries qui sont des usines industrielles capables de transformer l'huile minérale (pétrole) en des produits nobles tels que l'essence, le diesel, le kérosène et des gaz.

L'un des processus incontournables des raffineries modernes en raison de ses avantages économiques ; le craquage catalytique(RFCC) est la conversion des fractions lourdes en produits légers à l'aide d'un catalyseur qui est recyclé continuellement et circule dans le réacteur-régénérateur.

Le réacteur-régénérateur est l'élément clé de l'unité RFCC, utilisé pour convertir les matières premières en produits finis. Les performances du réacteur-régénérateur sont influencées par une variété de facteurs notamment la température, la pression, le débit de circulation du catalyseur et la concentration de l'oxygène... L'optimisation de ces paramètres opératoires peut améliorer l'efficacité et la rentabilité de l'installation.

Dans cette étude, nous avons étudié et vérifié les paramètres opératoires du réacteurrégénérateur, analysé les données de fonctionnement de ce dernier et identifié les paramètres qui influencent les performances du processus de production. Nous avons également mené des expériences en laboratoire pour vérifier l'impact de ces paramètres sur le rendement du réacteurrégénérateur.

Dans une première partie (revue bibliographique) de notre travail, nous présentons dans un premier chapitre, l'entreprise dans laquelle nous avons réalisé notre projet de fin d'études, suivi de généralités sur le craquage catalytique dans un deuxième chapitre et enfin dabs un troisième chapitrer l'étude et la vérification des variables opératoires et leurs effets.

Dans la deuxième partie (réalisée au niveau de l'unité RFCC à la raffinerie d'Alger) comporte un quatrième chapitre relatif au suivi des paramètres opératoires disponibles sur une période alternée de trois mois (Décembre 2022, Janvier et Février 2023), un cinquième chapitre concernant le calcul du réacteur avec les bilans de matières et thermiques et enfin par un dernier chapitre consacré à la simulation de la section réacteur-réactionnelle de l'unité RFCC par le logiciel HYSYS V14.

Enfin nous mettons terme à ce modeste travail par une conclusion générale.

REVUE BIBLIOGRPHIQUE

CHAPITRE I GENERALITE DE PROCÉDÉ DE CRAQUAGE CATALITIQUE ET CHIMIE DE PROCÉDÉ

Introduction

L'objectif de l'unité de craquage catalytique de fluide résiduel (RFCC) est de transformer les fractions de pétrole brut lourd RCO + HGO issues de l'unité ADU (unité 100) en hydrocarbures plus légers et de meilleure valeur à haute température et à pression moyenne en présence d'un catalyseur à base de silice et d'alumine finement divisées.

Lors du craquage de grosses molécules d'hydrocarbures en molécules plus petites, une matière non volatile carbonée, communément dénommée coke, se dépose sur le catalyseur. Les réactions de vaporisation et de craquage se déroulent dans le « riser-réacteur » en l'espace d'environ deux secondes. Le coke déposé sur le catalyseur a pour effet de neutraliser l'activité de craquage catalytique du catalyseur en bloquant l'accès aux sites catalytiques actifs. Afin de permettre la régénération de l'activité catalytique du catalyseur, le coke déposé sur le catalyseur est brûlé à l'air dans la cuve de régénération 530-R-002 [5].

Historique

Le craquage de pétrole est un pratique datant qui fut pour la première fois proposée par le professeur de Chimie B. Silliman, J de Sheffield Scientifique School (SSS) à l'université Yale et le craquage thermique fut l'œuvre de l'ingénieur russe Vladimir Choukhov en 1891(le 27 novembre).

Tandis que le craquage catalytique est une invention du français Eugene Houdry en étant émigré aux Etats-Unis. Produit à partir d'un baril de pétrole brut, la première usine fut construite en 1936.

L'innovation du secteur continue à s'accroitre, en 1912 les premiers essais de réduction de la masse moléculaire de coupes pétrolières ont vu le jour puis en 1920 surgi le procédé de McAfee de craquage en batch utilisant Lalcl3 comme catalyseur utilisée pendant quatorze 14 ans à la raffinerie de Port Arthur.

Le craquage catalytique a lit fixe fut le mérite du français Eugene Houdry en 1923 s'en suit le démarrage de la première unité de craquage comme catalyseur montmorillonite (à base d'argile

naturelle) en 1936 et ce catalyseur sera remplacé par le catalyseur synthétique (à base de silicealumine) dans les débuts de la seconde guerre mondiale (1940) [6].

I.1. Thermodynamique et cinétique

Dans toute réaction chimique, c'est la thermodynamique qui dicte la possibilité que la réaction se produise et la quantité de produits et de réactifs non transformés qu'elle engendre. En effet, certaines réactions se déroulent jusqu'au bout, c'est-à-dire que la totalité des réactifs sont transformés en produits. D'autres sont en situation d'équilibre, c'est-à-dire que seule une partie des réactifs sont transformés. La quantité de produits et de réactifs à l'équilibre dépend des conditions de fonctionnement et est dictée par la thermodynamique. Il est à noter que la thermodynamique ne mentionne pas le temps qu'il faut pour atteindre l'équilibre ou l'achèvement complet d'une réaction.

La cinétique dicte la vitesse d'une réaction chimique (c'est-à-dire la quantité de charge qui disparaît, mettons, en une seconde). La cinétique (vitesse de réaction) dépend des conditions de fonctionnement mais elle peut également être largement modifiée grâce à l'utilisation de catalyseurs judicieusement choisis. Une réaction (ou famille de réactions) donnée est généralement améliorée par un catalyseur spécifique.

Autrement dit, la thermodynamique dicte la composition d'équilibre absolue sur la base d'un temps infini. La cinétique permet de prévoir la composition à l'issue d'un temps fini. Le temps étant systématiquement limité, lorsque des réactions sont simultanées, c'est généralement la cinétique qui prévaut.

Un catalyseur est généralement constitué d'un support (oxyde terreux, alumine, silice, magnésie etc.) sur lequel un ou plusieurs métaux finement divisés se déposent. C'est toujours le métal qui est responsable de l'action catalytique. Très souvent, le support comporte également un effet catalytique lié à sa nature chimique. Un catalyseur n'est pas consommé mais peut être neutralisé soit par des impuretés présentes dans la charge, soit par certains des produits des réactions chimiques concernées, entraînant un dépôt de coke sur le catalyseur. [5].

Cette partie décrie les points suivants :

-Les différentes réactions chimiques du procédé ainsi que l'effet des conditions de fonctionnement

-Les caractéristiques du catalyseur

-Le mécanisme de catalyse

- -Les contaminants du catalyseur
- -Les variables de procédé.

I.4. Types de réactions

Les réactions qui entrent en jeu dans le procédé RFCC sont de deux types à savoir le craquage thermique et le craquage catalytique.

I.4.1. Craquage thermique

Les réactions de craquage chimique sont caractérisées par la rupture de liaisons chimiques au sein des molécules d'hydrocarbures ou d'autres composés présents dans les fractions de pétrole.

Elles concernent principalement la rupture des liaisons carbone-carbone (-C-C-), de la liaison carbone-soufre (-C-S-) et aussi, bien que dans une moindre mesure, des liaisons carbone-hydrogène (-C-H).

Ces réactions résultent de l'effet de chauffage, que ce soit en présence ou non d'un catalyseur. Toutefois, le craquage d'une coupe pétrolière ne se limite pas à ces ruptures de liaisons, puisqu'il permet d'obtenir simultanément des molécules plus courtes mais aussi plus longues que celles initialement présentes dans la coupe traitée. Cela peut s'expliquer par un mécanisme relativement complexe qui se déclenche à l'issue des premières réactions de craquage.

Pour simplifier les choses, on distingue les réactions de craquage primaire et les réactions d'avancement. [5].

I.4.1.1. Réactions de craquage primaire

Ce type de réactions concerne différentes molécules présentes dans la charge. Dans le cas des principaux groupes d'hydrocarbures (les paraffines, les naphtènes et les aromatiques), on observe principalement les conversions selon les exemples suivants :



Dans chaque cas, il s'avère que l'absence d'alimentation en hydrogène entraîne la formation de produits oléfiniques non saturés [5].

II.4.1.2. Réactions d'avancement

Cela concerne les composés intermédiaires produits par le craquage primaire. Ces composés comprennent :

1-Craquage secondaire

Comme le craquage primaire, elle produit l'oléfine et paraffine

 $C8H18 \rightarrow C5H10 + C3H6$

Produit soit en Oléfine plus petites à l'exemple de réaction :

 $C3H16 \rightarrow C3H6 + C5H10$

Ou encore de la dioléfine par la perte d'hydrogène qui étant la rupture des liaisons carbonehydrogène comme le montre l'exemple suivant :

 $C10H20 \rightarrow C10H18 + H2$

Pour la conversion des oléfines en paraffine et dioléfine ou aromatique, cette réaction de déshydrogénation joue un rôle important dans le craquage catalytique. En partant des oléfines, un produit à plus forte teneur en hydrogène (paraffine) et un autre à plus faible teneur en hydrogène (dioléfine, aromatique).Des réactions supplémentaires entre certains produits intermédiaires consistent principalement en un rattachement progressif des dioléfines aux aromatiques, donnant à l'arrivée des produits lourds polycycliques condensés et fortement aromatiques ; c'est ainsi que naissent les fiouls lourds et le coke. Ce genre de réaction est appelée cyclo addition de Diels Alder (ou condensation) [5].

I.4.2. Craquage catalytique

L'utilisation d'un catalyseur dans les réactions chimiques lors du craquage d'hydrocarbures représente un changement considérable dans les conversions chimiques, ayant une incidence sur les mécanismes réactionnels et accélérant sélectivement certains d'entre eux. Le craquage catalytique diffère du craquage thermique dans les principaux aspects suivants :

- Des rendements plus faibles en gaz C2, puisque théoriquement les catalyseurs ne permettent pas la formation de molécules courtes ayant moins de 3 atomes de carbone.

- Des rendements d'essence plus importants, qui ont également une meilleure stabilité et un indice d'octane plus élevé.

- Une production de coke moindre pour un traitement identique de la charge, ce qui indique une meilleure sélectivité du catalyseur.

- Des produits de composition chimique différente : peu d'oléfines, beaucoup de structures isomérisées, des teneurs élevées en aromatiques, etc.

Depuis leur découverte, les catalyseurs de craquage catalytique ont beaucoup évolué, et à l'heure actuelle, ils sont constitués principalement de mélanges de silice-alumine amorphe et de silice-alumine cristallisée, les derniers étant plus connus sous le nom de zéolithes ou tamis moléculaires. Ils se présentent sous la forme d'un solide en poudre dont l'activité catalytique pendant le craquage est liée aux propriétés acides de leur surface. Lors de leur fabrication, ils subissent un traitement destiné à leur conférer un niveau correct d'acidité, tout à fait comparable à celui qu'on trouve dans les acides liquides classiques tels que les acides sulfuriques, chlorhydrique et nitrique.

Cette fonction d'acidité dans les réactions de craquage apparaît dans les deux principaux mécanismes suivants :

• Apparition d'un mécanisme réactionnel particulier, impliquant la présence intermédiaire de composés réactionnels ioniques ;

• Impact majeur sur les réactions de transfert d'hydrogène déjà décrites.

Ces deux mécanismes spécifiques, qui expliquent en grande partie l'efficacité du craquage catalytique, sont expliqués ci-après.

Le craquage catalytique est une réaction caractérisée par son endo-thermicité et l'augmentation du nombre de molécules. Il est donc privilégié à haute température et à basse pression [7].

I.4.2.1. Craquage catalytique acide

Le mécanisme de craquage faisant intervenir l'acidité du catalyseur est lié à l'apparition de composés ioniques intermédiaires qui possèdent des propriétés extrêmement spécifiques qui déterminent l'avancement du processus de craquage. Ces composés apparaissent généralement pendant d'adsorption d'une oléfine produite par craquage primaire sur le catalyseur acide.

Alors que le craquage thermique d'une coupe de pétrole lourd fait intervenir un mécanisme relativement complexe, qui génère de façon relativement non sélective des produits plus légers non saturés, et des produits plus lourds que la charge initiale (en produisant notamment une grande quantité de gaz, des essences assez instables et une forte proportion de coke), les réactions de craquage peuvent être améliorées pour amener les rendements et les

qualités des produits dans la direction souhaitée, au moyen d'un catalyseur. Cela explique le grand intérêt du craquage catalytique qui favorise la modification structurelle de la chaîne hydrocarbonée dans la direction des structures isomérisées à chaîne ramifiée. Ces nouvelles formes représentent davantage de stabilité pour le cation O+. Ce stade explique la forte présence de ces molécules dans les produits de craquage catalytique.

La modification structurelle se produit spontanément et conduit à ce carbocation plus stable : c'est l'isomérisation.

Le craquage secondaire donnant lieu à la formation d'une oléfine plus petite et d'un nouveau cation O+ doté d'une chaîne plus courte, qui peut alors subir le même procédé que le précédent. Cela correspond à l'avancement standard du craquage, donnant lieu à la formation de produits légers. En revanche, les cations O+ découragent très fortement la formation de chaînes courtes ayant moins de 3 atomes de carbone, ce qui explique les rendements plus faibles en gaz C2 obtenus par craquage catalytique [7].

I.4.2.2. Réactions de transfert d'hydrogène

Comme cela a déjà été mentionné, les réactions de transfert d'hydrogène à partir des oléfines, qui sont fortement encouragées par les catalyseurs zéolithes, entraînent la formation parallèle des éléments suivants :

• Des hydrocarbures ayant une plus grande quantité d'hydrogène, bénéficiant du transfert ; ce sont donc principalement des paraffines ;

• Des composés comportant moins d'hydrogène, comme des aromatiques.

La réaction illustrée ci-après montre la transformation type des oléfines en C6 au travers de ce type de réaction :

$$4(C_6H_{12}) \longrightarrow 3(C_6H_{14}) + C_6H_6$$

 $4C_6$ oléfine \rightarrow $3C_6$ paraffine + $1C_6$ aromatique

Elle met en jeu quatre oléfines C6 transformées en trois paraffines par gain d'hydrogène et en une aromatique par perte d'hydrogène. Cette réaction est extrêmement importante pour les résultats d'ensemble du craquage, car elle a deux conséquences principales :

- Elle préserve le rendement d'essence en empêchant, du fait même de sa rapidité, la transformation concomitante des oléfines de la chaîne carbonée de l'essence en gaz légers par craquage.

- Elle produit des produits plus riches en paraffine, notamment des essences, ce qui aurait un effet très négatif sur l'indice d'octane si une large proportion des paraffines ainsi obtenues ne

présentaient pas une structure isomérisée. Tout ceci montre que l'effet de l'acidité du catalyseur et les réactions de transfert d'hydrogène sont en grande partie responsables des rendements et des qualités obtenues par craquage catalytique.

Un autre exemple concerne la réaction de transfert d'hydrogène entre un composé naphténoaromatique (tétraline) et une oléfine ∝ (isobutène).

 $3C_nH_{2n\text{-}2} \ \rightarrow \ 2C_nH_{2n} \ + \ C_nH_{2n\text{-}6}$

Cyclo-oléfine \rightarrow naphtène + aromatique

Le transfert d'hydrogène est influencé par :

- La qualité de la charge.

-La température de sortie de la colonne.

-Le rapport catalyseur sur huile.

-Le RE2O3 sur le catalyseur.

-La composition du catalyseur.

-Un transfert accru d'hydrogène, cela signifie :

-Davantage de coke.

-Moins de GPL.

-Davantage d'essence.

-Moins de produits oléfiniques.

-Un indice d'octane recherche RON plus bas.

Un examen rapide du déroulement global des réactions parallèles et consécutives du craquage montre que tous les produits (gaz, essence, LCO et coke) sont primaires (dans une certaine mesure). Le LCO est généralement le résultat d'une seule opération de craquage des grosses molécules de la charge. La plus grande partie de l'essence et une partie du gaz résultent également du craquage primaire. En revanche, une large part des gaz, notamment C3 et C4, sont le produit du craquage secondaire de l'essence et du LCO.

Une petite partie du coke semble se former instantanément par déshydrogénation thermique de grosses molécules, probablement naphténoaromatiques. Les hydrocarbures C1 et C2 sont produits essentiellement par craquage thermique. L'ensemble de ces réactions peut se diviser en trois catégories [5].

I.5. Réactions souhaitées

Ce sont notamment le craquage et l'isomérisation.

II.5.1. Réactions de craquage

Réactivités des hydrocarbures

L'ordre de réactivité des principales catégories d'hydrocarbures est en gros le suivant :

Oléfines>alkyl aromatiques>alkyl naphtènes et iso paraffines>Paraffines n et cycle naphténique>> noyau aromatique (très stable)

Dans tous les cas, le craquage résulte de la scission d'un carbocation (ou ion carbénium) situé au voisinage d'un site acide sur le catalyseur. Plus le carbocation se forme facilement et occupe la surface du catalyseur, plus ce dernier va subir de scission. Cela permet de définir une autre règle de réactivité qui s'applique au sein des quatre premières catégories ci-dessus :

La craquabilité augmente avec la taille (ou le nombre d'atomes de carbone) et le degré de ramification de la catégorie d'hydrocarbure.

• Comment craque-t-on un hydrocarbure ?

Quelques règles simples peuvent être établies.

 Les alcanes linéaires lourds et les alcènes linéaires sont toujours isomérisés avant craquage.
Les produits du craquage des molécules contiennent donc une majorité de ramifications à 1 à 2 méthyles (ou, dans une moindre mesure, éthyles).

- Le craquage par scission en β de ces molécules se produit principalement à mi- chaîne et pratiquement jamais à moins de trois atomes de carbone de l'extrémité. C1 et C2 sont formés par un mécanisme homolytique thermique différent de la scission en β .

- Les chaînes alkyle fixées sur un cycle sont coupées au bord du noyau s'il s'agit d'un cycle aromatique, et en n'importe quel point situé à trois atomes de carbone ou plus de son extrémité s'il s'agit d'un cycle naphténique [5].

I.5.2. Réaction d'isomérisation

Compte tenu des temps de séjour très courts employés dans le craquage, cette réaction n'affecte que les oléfines ayant grosso modo plus de quatre ou cinq atomes de carbone et les paraffines lourdes de la charge. Les paraffines légères produites par un premier craquage n'ont ensuite pas le temps de s'isomériser. Les paraffines C4 sont donc présentes dans des proportions très différentes de celles de l'équilibre thermodynamique. Les oléfines C4 sont beaucoup plus proches de l'équilibre mais ne l'atteignent jamais [5].

I.6. Réactions à limiter (mais à ne pas éliminer)

II.6.1. Transfert d'hydrogène

Cette réaction biomoléculaire consiste à faire passer une molécule d'hydrogène d'un naphtène ou d'une oléfine à une autre oléfine, par un mécanisme de l'acide hétérolytique. Elle conduit essentiellement à la formation d'hydrocarbures saturés, principalement des paraffines, ainsi que des composés aromatiques (mono et essentiellement poly aromatiques). Les polynaphténo-aromatiques et autres précurseurs lourds du coke sont des molécules extrêmement réactives vis-à-vis du transfert d'hydrogène.

Cette réaction joue un rôle très important dans la qualité de l'essence obtenue et la formation de coke. De ce fait, un transfert considérable d'hydrogène diminue l'oléfinicité de l'essence et augmente la production de coke de l'installation. Dans le même temps, il améliore la stabilité de l'essence (c'est-à-dire son aptitude à résister au surcraquage) en abaissant sa teneur en molécules réactives [8].

II.6.2. Réactions de condensation

La réaction principale est la cyclo-addition de Diels-Alder. Elle consiste à mélanger une oléfine linéaire ou cyclique à une dioléfine linéaire ou cyclique, pour donner des structures plus condensées et partiellement insaturées. Celles-ci sont transformées en aromatiques (mono ou poly) par transfert d'hydrogène, ou continuent de subir la cyclo-addition. Le stade final d'une cyclo-addition et d'un transfert d'hydrogène réussis est le dépôt de poly aromatiques extrêmement condensés qui constituent du coke sur le catalyseur [9].

I.7. Réactions indésirables à réduire au minimum

I.7.1. Formation d'hydrogène

La déshydrogénation de molécules cycliques condensées et partiellement insaturées par des contaminants métalliques, en particulier Ni et V, est responsable de l'essentiel de la production d'hydrogène (Ni et V) et d'une part substantielle du coke (principalement Ni). La production de méthane n'est pratiquement pas affectée par la teneur en métal et par conséquent cet effet est surveillé au travers du rapport H2/méthane.

I.7.2. Hydrocarbures C1 et C2

Ils sont principalement dus à un craquage thermique non sélectif. De ce fait, leur production est extrêmement sensible à la température de la colonne.

I.8. Sélectivité de conversion de différentes familles d'hydrocarbures

Les deux familles qui sont transformées le plus sélectivement en essence sont les alkylmonoaromatiques et les polynaphtènes condensés (principalement à deux cycles). Parmi les hydrocarbures saturés simples, l'ordre des sélectivités pour l'essence est le suivant :

naphtène > isoparaffines > paraffines normales. Les polyaro-matiques, notamment à quatre et cinq noyaux, ne se convertissent pas en essence mais sont d'excellents précurseurs du coke.

I.8.1. Définitions de la conversion

• Conversion

Le taux de conversion est défini par le rapport suivant :

 $Conversion = \frac{\text{Flow rate of converted products}}{\text{Flow rate of fresh feed}} x 100$

Selon que les débits sont exprimés en poids ou en volume, le taux de conversion est un pourcentage en poids ou un pourcentage en volume.

I.8.2. Les produits convertis et non convertis

Tableau I	.1:	Produits	convertis	et non	convertis	lors (Craquage	catalytique.
								······································

Produits convertis	Produits non convertis
Gaz sec	LCO
Coupe C3 et C4	НСО
Essence légère et Essence lourde	Slurry
Coke	

I.8.3. Taux de conversion industriel

Il n'est pas facile de mesurer le débit des produits convertis. Le débit du coke n'est pas directement mesurable, et les débits en volume de gaz sec ne signifient rien. En revanche, il est possible de mesurer les débits des produits non convertis. Le débit d'un produit converti s'obtient en soustrayant le débit des produits non convertis du débit de la charge fraîche : Débit des produits convertis = débit de la charge fraîche – débits des produits non convertis. Alors :

Industrial conversion rate = $\frac{\text{Fresh feed flow rate - non converted products flow rates}}{\text{Fresh feed flow rate}} x 100$

II.8.4. Taux de conversion ajusté

On comprend que le débit des produits convertis dépend du point de fractionnement entre l'essence et le LCO. Par convention, ce point de fractionnement est défini par l'ASTM comme point d'ébullition final (en anglais FBP) de l'essence.

Si le point initial de la charge fraîche est inférieur au FBP ASTM de l'essence, le débit de la charge fraîche est ajusté comme suit :

Débit ajusté de la charge fraîche = débit de la charge fraîche - fraction en ébullition avant le FBP ASTM de l'essence.

I.9. Catalyseur

I.9.1. Activité, sélectivité et stabilité du catalyseur

Les caractéristiques principales d'un catalyseur, outre ses propriétés mécaniques et physiques, sont les suivantes :

• L'activité, c'est-à-dire la capacité du catalyseur à augmenter la vitesse des réactions en jeu. Elle se mesure par la température à laquelle il faut utiliser le catalyseur pour produire un produit conforme au cahier des charges, pour une charge donnée et à toutes conditions de fonctionnement égales.

• La sélectivité exprime la capacité du catalyseur à favoriser les réactions souhaitables plutôt que d'autres.

• La stabilité caractérise les variations dans le temps des performances du catalyseur (c'est-àdire de son activité et de sa sélectivité) lorsque les conditions de fonctionnement et la charge sont stables. C'est essentiellement le dépôt de polymères ou de coke qui nuit à la stabilité, en diminuant la zone de contact avec le métal. Les traces de métal présentes dans la charge ont également un effet négatif sur la stabilité [5].

I.9.2. Caractéristiques du catalyseur

Les performances du système réactionnel et des sections de régénération dépendent en grande partie des propriétés cinétiques du catalyseur. Les performances du système de circulation du catalyseur dépendent également des propriétés physiques du catalyseur. Le catalyseur de FCC est un acide composite à complexe solide.

Les catalyseurs de FCC actuels sont constitués de plusieurs ingrédients, notamment :

-Zéolithes (Faujasites de type Y, ZSM-5).

-Matrices actives (silice-alumines,).

-Liant, kaolin, pièges à métaux, ...

Les zéolithes sont des silicates d'aluminium cristallins microporeux. Il existe des procédures permettant la synthèse de zéolithes ayant une structure similaire à celle de minéraux connus ainsi que de zéolithes sans homologue naturel et notamment, par exemple, la ZSM-5 qui est utilisée dans les additifs d'amélioration de l'indice d'octane. Pour les catalyseurs de FCC c'est principalement à la zéolithe de type Y (Faujasite) qu'on s'intéresse, avec un rapport silice-alumine d'environ 5.

Le squelette de la zéolithe se compose d'atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène, formant une structure rigide de tétraèdres, reliés entre eux pour former des cubo-octaèdres. Les atomes de silicium des tétraèdres SiO4 sont en partie remplacés par des atomes d'aluminium et par un nombre correspondant d'ions sodium compensateurs de charge. Ces ions sodium sont relativement mobiles et peuvent s'échanger avec NH4+ ou une terre rare (RE3+). Cet échange d'ions est essentiel pour les zéolithes utilisées comme catalyseurs de craquage, car il crée des sites actifs pour le craquage.

Les zéolithes ayant subi un échange de RE (REY and REUSY) sont privilégiées comme catalyseurs de craquage car elles présentent un excellent niveau de stabilité et d'activité. En revanche, comme la terre rare améliore les réactions de transfert d'hydrogène, l'oléfinicité du produit et ses octanes de recherche baissent. Dans les années quatre-vingts, les teneurs en terres rares ont été légèrement réduites, pendant que d'autres techniques étaient développées pour compenser les pertes de stabilité et d'activité des zéolithes.

Les ouvertures des pores de la zéolithe (0,8 nm) sont trop étroites pour la moyenne des molécules de la charge d'alimentation, de sorte qu'un pré craquage est nécessaire. On applique des « matrices » actives pour donner au catalyseur un diamètre des pores et une distribution de l'activité adéquats, ainsi qu'une bonne accessibilité aux sites d'activité intense de la zéolithe. Ces matrices protègent également la zéolithe des poisons catalytiques, comme le vanadium et le sodium. Le diamètre des pores et la distribution de l'activité distribution du catalyseur doivent être adaptés à la qualité de la charge d'alimentation et aux rendements de produits requis.

Le kaolin sert de filtre et ne participe pas directement à l'activité catalytique. Le liant donne au catalyseur la résistance requise. Les catalyseurs de FCC actuels séchés par pulvérisation sont constitués de microbilles qui possèdent d'excellentes propriétés de fluidisation et qui résistent à l'attrition. La granulométrie moyenne se situe aux alentours de 70 microns dans le catalyseur frais et légèrement plus à l'équilibre, selon le rendement des cyclones dans le réacteur et la cuve de régénération.

Les performances des catalyseurs de FCC résultent de la concentration et de l'activité catalytique des ingrédients fonctionnels ainsi que de l'accessibilité intra particulaire du catalyseur. L'activité catalytique est déterminée, par exemple, par le type de zéolithe, la concentration en terre rare, le type de matrice et la stabilité des composants actifs. L'accessibilité dépend non seulement de la matrice et de la zéolithe mais également des

composants inactifs du catalyseur [10].

I.9.3. Catalyseur à l'équilibre

Le catalyseur à l'équilibre soutiré de l'unité RFCC peut être réutilisé ou éliminé en tant que catalyseur usé.

Du catalyseur à l'équilibre est envisagé pour constituer la réserve de la boucle réacteur/régénérateur au démarrage de l'unité. En effet, l'activité du catalyseur frais est trop importante pour permettre d'envisager celui-ci pour assurer la réserve complète de la boucle réacteur/régénérateur. Par conséquent, une réserve de 329 tonnes métriques de catalyseur à l'équilibre a été demandée par UOP pour le démarrage initial de l'unité RFCC [5].

a) Catalyseur à l'équilibre réutilisable

Un catalyseur à l'équilibre de bonne qualité peut être utilisé comme catalyseur de démarrage dans l'unité RFCC, pour compenser les pertes ou comme catalyseur de rinçage. En général ce type de catalyseur se caractérise par :

-La nécessité d'un catalyseur non activé.

-Une teneur totale maximale en métaux (Ni + V) de 3000 et 5000 ppm.

-Un niveau d'activité supérieur à environ 67 % en poids de MAT.

-Une granulométrie moyenne d'environ 70 microns.

-Une teneur en particules fines de moins de 40 microns : plus de 10%.

-Surface : plus de 125 m2g.

-CRC : moins de 0,1 % en poids.

-Teneur en terres rares : inférieure à 1 % en poids.

La valeur du catalyseur à l'équilibre réutilisable dépend de la demande du marché. Au moins six mois avant le démarrage, une analyse représentative du catalyseur de craquage fluide à l'équilibre sera soumise à UOP pour approbation avant achat.

b) Élimination du catalyseur à l'équilibre

Si la teneur en métaux (Ni + V) du catalyseur à l'équilibre est supérieure à 15 000 ppm, le catalyseur à l'équilibre est généralement considéré comme un catalyseur usé, non réutilisable dans une exploitation RFCC à faible taux de métal. Ce matériau devra donc être éliminé sans risque pour l'environnement.

c) Particules de catalyseur FCC

Les particules de catalyseur FCC ne sont généralement pas réutilisables dans l'unité RFCC et doivent donc être éliminées en tant que catalyseur usé. Toutefois, certaines qualités des particules fines peuvent servir à améliorer l'écoulement pour les unités qui connaissent des problèmes de circulation [5].

I.9.4. Mécanisme catalyseur

C'est le choix du bon catalyseur, associé aux conditions d'exploitation (principalement la température) qui détermine la vitesse des différentes réactions et permet d'obtenir la sélectivité requise.

Les performances des catalyseurs de RFCC résultent de la concentration et de l'activité catalytique des ingrédients fonctionnels ainsi que de l'accessibilité intra particulaire du catalyseur. L'activité catalytique est déterminée, par exemple, par le type de zéolithe, la concentration en terre rare, le type de matrice et la stabilité des composants actifs.

L'accessibilité dépend non seulement de la matrice et de la zéolithe mais également des composants inactifs du catalyseur. Le support du catalyseur doit respecter les critères suivants : -Améliorer la dispersion des métaux au sein de sa structure ainsi que la diffusion des réactifs vers les sites actifs,

-Etre mécaniquement résistant.

-Résister aux traitements à la vapeur et à l'air à des températures supérieures à 750° C,

-Conserver un excellent comportement face aux chocs thermiques et à la vapeur lors des régénérations.

Le catalyseur utilisé dans des opérations de craquage de résidus doit avoir subi une double calcination destinée à améliorer sa stabilité thermique. La distribution granulométrique doit être examinée sur le catalyseur frais. La fraction de zéro à 20 microns doit être faible pour limiter les pertes par les cyclones. Le système de cyclone est conçu pour retenir une quantité suffisante de la fraction de 0 à 40 microns à l'équilibre pour maintenir de bonnes propriétés de fluidisation [5].

I.9.5. Contaminants du catalyseur

Il existe trois différents types de contaminants qui sont : les inhibiteurs ou modérateurs d'activité, les poisons temporaires et les poisons permanents [5].

I.9.4.1. Inhibiteurs ou modérateurs d'activité

Les inhibiteurs sont des composés qui sont en concurrence avec les réactifs pour la surface active du catalyseur et qui entraînent une réduction de la surface active disponible. Ils sont fortement adsorbés sur le métal du catalyseur mais cette adsorption est parfaitement réversible.

• Le carbone sur catalyseurs est un inhibiteur classique

Afin de contrôler l'efficacité de régénération de l'unité RFCC, on mesure le carbone restant sur le catalyseur régénéré. On peut également mesurer le carbone sur catalyseur qui s'écoule du stripper dans le régénérateur (catalyseur usé), ce qui permet une analyse directe du niveau de delta coke.

Le carbone se transforme en dioxyde de carbone, qui est analysé au moyen d'un détecteur à infrarouge. À part le fait de mesurer le carbone sur catalyseur régénéré (CRC), la teneur en carbone peut être estimée par le raffineur en comparant la couleur du catalyseur à l'équilibre à la couleur d'échantillons de référence prélevés sur la même unité.

Une forte teneur en carbone n'affecte pas l'activité mesurée mais elle entraîne une perte d'activité efficace du catalyseur s'écoulant dans le riser-réacteur (généralement de 1 à 2 % en poids de MAT pour 0,1 % en poids de CRC). En conséquence, la conversion unitaire et les sélectivités peuvent changer. Une meilleure distribution d'air et/ou de catalyseur entraîne une diminution de la teneur en carbone. L'efficacité de l'élimination du carbone bénéficie également de l'augmentation de la température du lit dense pour les unités qui fonctionnent en mode de combustion partielle [5].

I.9.4.2. Poisons temporaires

Les poisons temporaires sont des contaminants qui sont absorbés si fortement qu'ils s'accumulent sur la surface active. L'élimination des poisons et la récupération de l'activité ne s'obtiennent qu'au moyen de procédures spécifiques.

• Antimoine (Sb)

L'antimoine n'est présent sur le catalyseur à l'équilibre que si un passivateur d'antimoine est utilisé pour réduire l'activité du nickel. Environ 30 à 50% de la valeur de la teneur en nickel suffit pour réduire les rendements d'hydrogène à un niveau acceptable [5].

• Divers

D'autres métaux peuvent également avoir une incidence sur les performances du catalyseur. Par exemple, le fer et le cuivre peuvent augmenter la production d'hydrogène tandis que le calcium et le magnésium peuvent affecter l'activité ou la stabilité du catalyseur. En règle générale, ces métaux ne sont pas présents à une concentration qui permette de remarquer un impact significatif sur les performances [5].

Le catalyseur à l'équilibre peut également contenir de petites quantités d'oxydes non métalliques provenant, par exemple, de S, P, Cl et d'éléments comme Ti, qui proviennent du kaolin ou d'un piège à métal. Le reliquat est généralement de la silice [5].

I.9.4.3. Poisons permanents

Les poisons permanents ne peuvent être éliminés par des procédures disponibles sur site, c'est-à-dire en général par décokéfaction à la vapeur et à l'air. Le catalyseur doit être jeté et remplacé par un chargement frais. Le nickel, le vanadium et le sodium sont des poisons permanents classiques.[5].

I.9.5. Régénération du catalyseur

Le catalyseur qui sort du stripper contient généralement jusqu'à 1 % en poids de coke avec un rapport C/H d'environ l'unité. Les principaux objectifs de régénération sont de brûler le coke du catalyseur afin de rétablir son activité et de maintenir le bilan thermique de l'unité. La chaleur produite par les grandes réactions de combustion est présentée dans le tableau ciaprès :

Réaction					chaleur brulée (kcal/kg de carbone)
H ₂	+	1/2 O2	\rightarrow	H ₂ O	28700
С	+	O ₂	\rightarrow	CO ₂	7830
С	+	1/2 O2	\rightarrow	СО	2200
С	+	1/2 O2	\rightarrow	СО	5630

La quantité totale de chaleur produite dépend en grande partie de la teneur en hydrogène du coke, du niveau de combustion de CO et du rendement de coke. Selon les conditions du stripper et la strippabilité du catalyseur, la teneur en H du coke peut varier de 6 à 8 % en poids. En plus du carbone et de l'hydrogène, le coke contient du soufre et de l'azote. Ces deux impuretés proviennent des composés soufrés et azotés de la charge qui se mélangent au coke pendant le craquage. Pendant la combustion dans les régénérateurs, le soufre et l'azote produisent des oxydes de soufre (SO2 et SO3), de l'ammoniac (NH3) et des oxydes d'azote (Nox) dans des quantités qui varient en fonction des conditions d'exploitation du régénérateur. Tous ces composés présents dans les gaz de combustion du régénérateur sont des polluants atmosphériques et les quantités admissibles rejetées sont l'objet de dispositions réglementaires. Le régénérateur haut rendement se compose de deux sections. La section inférieure est appelée chambre de combustion, c'est là que les catalyseurs usés, de recirculation et refroidi se mélangent à l'air et que la combustion du coke se produit. La chambre de combustion fonctionne dans un régime de fluidisation rapide. Tout le catalyseur qui pénètre dans la chambre de combustion est transporté vers le haut du riser depuis la chambre de combustion jusqu'au régénérateur où le catalyseur régénéré se sépare des gaz de combustion et retombe sur le lit dense du régénérateur. La partie supérieure du régénérateur contient les cyclones, fournit le volume permettant au catalyseur régénéré de se séparer des gaz de combustion et assure la capacité de réserve de catalyseur du système [11].

I.9.5.1. Conduite verticale de recirculation du catalyseur

Un élément important du régénérateur haut rendement est constitué par la conduite verticale et le tiroir de catalyseur de recirculation. La recirculation du catalyseur régénéré chaud depuis le régénérateur jusqu'à la chambre de combustion est importante pour la régulation de la vitesse de combustion du coke. Pour réguler la quantité de catalyseur en recirculation, on contrôle les paramètres suivants dans la chambre de combustion : la température de mélange de précombustion, la densité du catalyseur, le flux du catalyseur et le temps de séjour du catalyseur. Cela permet ensuite d'optimiser la vitesse de combustion du coke et la régénération du catalyseur [5].

I.9.5.2. Refroidisseur de catalyseur

Le refroidisseur de catalyseur procure une souplesse d'exploitation du FCC très importante, permettant un contrôle direct de la température du catalyseur régénéré. La température du catalyseur régénéré est une variable majeure régissant les réactions de craquage,

du fait qu'elle fixe non seulement le rapport catalyseur sur huile mais détermine aussi la température de la surface du catalyseur lors de son premier contact avec l'huile d'alimentation. Une sévérité élevée de la réaction catalytique (rapport catalyseur/huile et activité catalytique élevés) est souhaitable pour la conversion de matières de fond lourdes en produits plus légers. Une diminution de la qualité de la charge d'alimentation a normalement pour effet d'augmenter le Δ coke (rapport en poids coke sur catalyseur) sur le catalyseur usé, ce qui augmente alors la température du régénérateur et abaisse le rapport catalyseur sur huile. Une sévérité de réaction plus importante peut entraîner la production d'une plus grande quantité de coke (rendement coke plus élevé sur la charge d'alimentation), mais celle-ci sera compensée par une conversion plus importante de la charge d'alimentation en produits valorisables et par une amélioration du rendement d'essence [5].

I.10. Technique de craquage catalytique

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



Figure I-1: Schéma générale d'une unité de craquage catalytique.

I.10.1. Principes directeurs

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

-Son activité.

- Sa sélectivité.

-Sa stabilité.

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

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 utilisent actuellement sont constitués d'un mélange acide de silice alumine amorphe et de zéolite (10 à 40 %). De manière générale, les zéolites sont des aluminosilicates cristallins. De structure tridimensionnelle, comprenant des pores interconnectes de façon régulière. Dans le cas du craquage catalytique. C'est une zéolite à large pores (diamètre : 100 nm) qui est utilisez les molécules les plus volumineuses peuvent ainsi accéder aux sites actifs. Son activité craquante découle de son caractère acide ; elle est parfois améliorée par la présence de terres rares (Lanthane. Cérium...).

Les catalyseurs de craquage catalytique ne sont pas empoisonnés par des impuretés comme le soufre et l'azote, mais. En revanche, ils craignent les métaux, même à l'état de trace [5].

I.10.2. Description du procédé de craquage catalytique dans l'unité RFCC

L'un des principaux avantages du craquage catalytique de fluide est la possibilité pour le catalyseur de circuler facilement entre le réacteur et le régénérateur lorsqu'il est fluidisé avec une phase vapeur appropriée. Dans une unité RFCC, la phase vapeur côté réacteur est constituée d'un hydrocarbure vaporisé et de vapeur, alors que côté régénérateur le milieu de fluidisation est constitué d'air et de gaz de combustion. Ainsi, la fluidisation permet au catalyseur régénéré à 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 hydrocarbures plus légers. Une fois les hydrocarbures gazeux séparés du catalyseur usé, la vapeur d'hydrocarbures est refroidie puis fractionnée pour donner les flux de produits souhaités dans la section colonne principale.

Le catalyseur usé séparé s'écoule par fluidisation de vapeur depuis le réacteur vers la cuve de régénération où le coke du catalyseur est brûlé pour rétablir son activité. La combustion du coke provoque le dégagement d'une grande quantité de chaleur. La plus grande partie de cette chaleur de combustion est absorbée par le catalyseur régénéré et ramenée dans le réacteur par le catalyseur régénéré fluidisé pour fournir la chaleur nécessaire pour enclencher le côté réaction du procédé. La possibilité de faire circuler en continu un catalyseur fluidisé entre le réacteur et le régénérateur permet à l'unité RFCC de fonctionner efficacement en tant que procédé continu.

Les produits de la section colonne principale sont le gazole léger de craquage catalytique (LCO) et l'huile clarifiée (CLO, qu'on appelle parfois fonds de colonne principale). Pour un fonctionnement en distillat maximal, le naphta lourd est mélangé au produit LCO et le HCO est recyclé dans la colonne de réacteur 530-R-001.

Les flux de vapeur et de liquide en tête de la colonne principale subissent des traitements complémentaires dans la section concentration des gaz. Les produits issus de cette section sont le fuel gaz acide, le GPL acide et l'essence légère. Les GPL acides sont acheminés jusqu'à l'unité MÉROX (U600) pour élimination du H2S et des mercaptans avant d'être séparés en produits de propane et de butane dans le séparateur C3/C4 530-C-045 de la section concentration des gaz.

Le procédé de craquage catalytique des fluides résiduels (RFCC) consiste à transformer les fractions de pétrole brut lourd en hydrocarbures plus légers et de plus grande valeur à haute température et à pression moyenne en présence d'un catalyseur à base de silice et d'alumine finement divisées.

Dans une unité RFCC, la phase vapeur côté réacteur est constituée d'un hydrocarbure vaporisé et de vapeur, alors que côté régénérateur le milieu de fluidisation est constitué d'air et de gaz de combustion.

Une fois les hydrocarbures gazeux séparés du catalyseur usé, la vapeur d'hydrocarbures est refroidie puis fractionnée pour donner les flux de produits souhaités. Le procédé RFCC se décrit principalement en trois sections [5] :

-la section réacteur-régénérateur
-la section de fractionnement

-la section de concentration des gaz

I.10. 2.1. Section réacteur-régénérateur

Un FCC type actuel avec un régénérateur haut rendement est représenté sur la figure 1. La charge en huile brute pompée est préchauffée par une série d'échangeurs de chaleur de gazole de craquage catalytique et de fond de colonne principale. L'huile brute préchauffée et la vapeur sont introduites dans le riser-réacteur à un point situé à environ 7 mètres (20 pieds) du fond du riser.

La charge est mise en contact avec une quantité régulée de catalyseur régénéré et d'un milieu de sustentation (lift). Le flux de catalyseur est régulé pour maintenir la température du réacteur au niveau souhaité. Le catalyseur régénéré chaud vaporise la charge et les vapeurs résultantes font monter le catalyseur dans le riser 530-R-001 avec un minimum de rétro-mélange. Le craquage se produit au moment où les vapeurs d'hydrocarbure et le catalyseur remontent le long du riser. Les réactions de craquage se déroulent dans les 2 à 3 secondes nécessaires au catalyseur et aux hydrocarbures pour atteindre le sommet du riser. En haut du riser les réactions de craquage souhaitées ont eu lieu et le catalyseur est rapidement séparé des vapeurs d'hydrocarbure pour limiter les réactions de craquage ultérieures.

Les vapeurs de produit du réacteur s'écoulent le long de la ligne de vapeur du réacteur jusqu'à la colonne principale 530-C-021 où elles se condensent et se fractionnent en coproduits gazeux, en essence FCC, en gazoles de craquage catalytique, et en produits de fond résiduels lourds.

Pendant la réaction de craquage, un sous-produit carboné dénommé coke se dépose sur le catalyseur en circulation. Ce catalyseur (appelé catalyseur usé) tombe de la chambre du réacteur dans la section de stripping où un flux à contre-courant de vapeur évacue à la fois les vapeurs interstitielles et une partie des vapeurs d'hydrocarbures adsorbées. Le catalyseur strippé s'écoule du stripper du réacteur en passant par la conduite verticale de catalyseur usé jusqu'au régénérateur où le coke est brûlé en continu. Le flux de catalyseur dans la conduite verticale de catalyseur usé est régulé pour équilibrer le flux de catalyseur en circulation en maintenant le catalyseur du réacteur à un niveau constant.

Dans le régénérateur 530-R-002, la chaleur de combustion fait monter la température du catalyseur jusqu'à une plage de 648°C-746°C (1200°F-1375°F). L'objectif de cette régénération est de réactiver le catalyseur usé afin que le catalyseur soit renvoyé dans le riser-réacteur dans le meilleur état possible pour remplir sa fonction de craquage. Le régénérateur

sert à brûler le coke provenant des particules de catalyseur et à transmettre de la chaleur au catalyseur en circulation. L'énergie transportée par le catalyseur régénéré chaud sert à vaporiser et à réchauffer la vapeur d'huile jusqu'à la température réactionnelle souhaitée dans le riser. Il fournit également la chaleur de réaction nécessaire pour craquer la charge d'alimentation au niveau de conversion souhaité. Le catalyseur régénéré chaud est pré-accéléré avec le milieu de sustentation (gaz sec provenant de la section de l'absorbeur de l'unité de concentration des gaz ou vapeur) au fond du riser-réacteur avant d'être en contact avec le flux d'alimentation en hydrocarbures en montant dans le riser [5].



Figure I-1: UOP Unité de craquage catalytique des fluides avec régénérateur haut rendement.

Le régénérateur 530-R-002 fonctionne normalement dans des conditions qui permettent la combustion complète de CO en CO2. Toutefois, on peut faire varier la température de combustion pour une combustion partielle du CO si les conditions de traitement permettent un niveau inférieur de production de chaleur. Le régénérateur est équipé d'une conduite verticale de recirculation du catalyseur qui fournit du catalyseur régénéré chaud provenant du régénérateur à la chambre de combustion pour apporter un complément de chaleur à la section de la chambre de combustion. Cela permet d'accélérer la cinétique de combustion. Le flux de catalyseur en recirculation est normalement régulé pour maintenir la température souhaitée de la chambre de combustion. Le régénérateur est également pourvu d'un réchauffeur d'air qui est utilisé au démarrage pour fournir de la chaleur au système jusqu'à ce que la température du catalyseur soit suffisamment élevée pour une auto-régénération. La présence d'un refroidisseur de catalyseur 530-E-001 permet de modérer les températures du régénérateur lors du traitement d'alimentations ayant un taux plus élevé de carbone Conradson. Le refroidisseur de catalyseur HP.

Les gaz de combustion de sortie passent par des séparateurs cycloniques pour limiter l'entraînement de catalyseur avant d'être évacués par le régénérateur. La pression des gaz de combustion est abaissée lors de leur passage par la chambre à orifice 530-D-004. La chaleur sensible des gaz de combustion chauds est récupérée dans un générateur de vapeur de gaz de combustion 530-G-001. Le catalyseur perdu par le régénérateur est récupéré dans un précipitateur électrostatique.

Afin de maintenir l'activité de la réserve utile de catalyseur au niveau souhaité, et pour compenser les pertes de catalyseur du système, du catalyseur frais est introduit dans le circuit de circulation de catalyseur à partir d'une trémie de stockage de catalyseur frais. Une trémie de stockage de catalyseur à l'équilibre est prévue pour contenir le catalyseur régénéré soutiré du système de circulation permettant de maintenir l'activité d'exploitation et de fournir du catalyseur au démarrage [5].

Conclusion

Comme tout procédé de raffinage, le craquage catalytique nous permet d'obtenir à partir de sa matière première des produits nobles comme l'essence gasoils les GPL....Pour satisfaire à la demande qui est récurrente, il faut une production optimale de l'unité RFCC ce qui nous poussera à maximiser le rendement en ajustent, vérifiant et étudiant les paramètres opératoires du réacteur-régénérateur. C'est l'objet de notre chapitre suivant qui est l'étude détaillée de ces paramètres.

CHAPITRE II : ETUDE DES PARAMETRES DE LA SECTION REACTIONNELLE DE L'UNITE RFCC ET LEURS EFFETS

Introduction

L'unité RFCC (Réacteur de Fluid Catalytique en Continu) est une unité de raffinage qui utilise un catalyseur pour convertir les fractions lourdes du pétrole en produits plus légers, tels que l'essence et le diesel. Pour ce faire il faut la bonne marche de l'unité pour un rendement escompté. Toute ambition d'édification ou de prévention d'un excellent résultat, il faut un entretient continue et pour un entretient continue la condition sine qua non et la plus sûre est la connaissance et le suivi du matériel et le processus. Les variables opératoires de l'unité RFCC sont des paramètres clés qui affectent les performances et l'efficacité de l'unité. L'unité RFCC de par sa complexité, son rendement et son efficacité dépendent inconditionnellement des variables opératoires.

Dans ce chapitre nous allons procéder à une étude des paramètres opératoires du réacteurrégénérateur de la section réactionnelle suivi de leurs effets respectifs afin d'en choisir ceux dont on aura la possibilité d'effectuer leur suivi dans le chapitre suivant.

II. Étude des variables de la section réacteur/régénérateur

II.1 Généralités

L'unité RFCC fonctionne de manière stable dans des conditions extrêmement diverses. Le mode d'exploitation choisi (production maximale d'essence ou distillation maximale) aura une incidence sur la distribution et la qualité des produits obtenus. L'exploitant de l'unité choisit le mode d'exploitation qui lui permet d'obtenir le maximum des produits souhaités pour différentes charges d'alimentation ou de tenir compte des demandes et des limites du complexe de raffinage. Si une attention particulière est portée aux performances de l'unité et aux variables de procédé, l'exploitation aura une rentabilité maximale et les problèmes et les perturbations seront rares. La qualité de la réaction, qui détermine la qualité et la quantité des produits, dépend des facteurs suivants :

- la température de sortie du riser,

- la pression du réacteur,

- l'activité catalytique.

La qualité de la régénération va dépendre :

- du bilan d'air du régénérateur,

- des températures du régénérateur,

- du temps de séjour dans le régénérateur,

- des vitesses de fluidisation du régénérateur

-taux de circulation du catalyseur.

La qualité du stripping influera sur les modèles de rendements au travers du delta-coke qui contrôle les conditions de régénération et également la circulation du catalyseur. La réaction et la régénération sont liées l'une de l'autre au travers du bilan thermique global. Le bilan thermique dépend des variables suivantes :

- les propriétés de la charge d'alimentation,

- la température de la charge,

- production de coke / delta-coke / rapport catalyseur sur huile.

La chaleur est transportée de la zone de régénération vers la zone de réaction par la circulation du catalyseur. Il faut un bon équilibre de la pression pour assurer une circulation fluide du catalyseur [5].

II.1.2 Température de sortie du riser

La température d'exploitation de la sortie du riser sera normalement fixée dans le but d'obtenir le degré de conversion souhaité. Une température de 510°C va correspondre à une exploitation en distillation maximale et une température de 540°C va correspondre à une exploitation en production maximale d'essence. Cette température est régulée par la position du tiroir de catalyseur régénéré 530-M-101 qui va permettre une quantité plus ou moins importante de catalyseur régénéré chaud d'entrer en contact et de se mélanger avec la charge entrante.

Lorsque le catalyseur chaud entre en contact avec la charge dans le riser, à environ 7 mètres du fond, l'huile s'évapore quasi instantanément et les vapeurs résultantes font monter le catalyseur dans le riser avec un minimum de rétro-mélange. Le craquage se produit au moment où les vapeurs d'hydrocarbure et le catalyseur remontent le long du riser. Le choc initial de température provoque un craquage thermique, tandis que le craquage catalytique commence une fois que l'huile s'est transformée en vapeur et que les molécules sont entrées en contact avec les sites catalytiques actifs. Au fur et à mesure que le craquage catalytique se déroule et que le mélange catalyseur/huile monte dans le riser, la température baisse étant donné que la chaleur de craquage est endothermique. En haut du riser les réactions de craquage souhaitées ont eu lieu et le catalyseur est rapidement séparé des vapeurs d'hydrocarbure pour limiter les réactions de craquage ultérieures.

La température du riser entretient des liens complexes avec les autres paramètres du craquage. Une augmentation de la température du riser s'accompagne généralement :

- d'une augmentation de la conversion,

- d'une augmentation de rendement de gaz sec,

- Une augmentation de la production de GPL,

- d'une augmentation ou d'une diminution (sur-craquage) de la production d'essence selon la sévérité de la réaction,

- d'une augmentation d'octane de l'essence,

- d'une diminution du rendement de LCO et de slurry,

- d'une légère augmentation de la production de coke.

Ce ne sont là que des tendances. Pour une définition quantitative des changements, il faut des bilans thermique et matière ainsi que des corrélations de rendements. La qualité du catalyseur influe également sur la portée des changements [5].

II.1.3 Pression du réacteur

Une pression inférieure dans la zone de réaction améliore les rendements de produit thermodynamiquement. Toutefois le choix de la pression du réacteur doit tenir compte de la dimension de l'équipement et de la pression minimum acceptable en considération du compresseur de gaz humide 530-K-041. Une pression d'environ 1,4 Kg/cm2 g est considérée comme une valeur optimale pour les charges d'alimentation très lourdes qui sont traitées dans cette unité [5].

II.1.4 Activité catalytique

Dans la pratique actuelle, un échantillon de catalyseur à l'équilibre est régulièrement transmis au laboratoire du fournisseur de catalyseur. Un essai standard (charge d'alimentation et conditions d'exploitation) y est réalisé pour contrôler l'activité catalytique. D'autres analyses telles que surface, densité, volume des pores, distribution granulométrique et teneur en métaux sont également rapportées. L'activité catalytique, ainsi mesurée, est liée à la conversion que l'unité d'exploitation proprement dite est susceptible de connaître avec une autre charge d'alimentation. La corrélation de la mesure en laboratoire est relativement lâche compte tenu de la difficulté de quantifier correctement les différences non seulement de charge d'alimentation, mais également de la relation entre la méthode et l'exploitation de l'unité. Cela conduit plus à une relation directionnelle, dans le sens où un catalyseur de plus forte activité dans le craquage du gazole va amener une conversion plus importante. Dans le craquage des résidus, l'activité catalytique ne comporte pas nécessairement cette relation directionnelle entre mesure en laboratoire et exploitation de l'unité. La complexité de l'évaluation augmente, ce qui nécessite l'utilisation d'autres paramètres à rapporter à la conversion. La surface de catalyseur et la concentration des métaux lourds et alcalins déposés constituent une base plus sérieuse pour prévoir les performances de l'unité. Cela vient s'ajouter à une connaissance détaillée des caractéristiques spécifiques des catalyseurs. Les propriétés du catalyseur et la gamme de produits prévue s'obtiennent initialement au stade de développement du catalyseur, mais les performances réelles de ce dernier ne peuvent être établies qu'à partir de l'exploitation de l'unité.

C'est l'exploitation de l'unité qui donne la meilleure mesure de l'activité catalytique. La conversion est calculée à partir des rendements de l'unité, qui incluent les productions de gaz et de coke. Une surveillance étroite des rendements, des modifications de dépôt métallique et de la surface du catalyseur sont les meilleures méthodes pour maintenir le niveau d'activité souhaité. Il faut interpréter l'activité catalytique comme représentative non seulement du niveau de conversion mais également de la capacité du catalyseur à produire la quantité maximale de produits valorisables et d'essence à indice d'octane élevé, et dans le même temps, il faut réduire au minimum les productions de coke et de gaz sec.

L'activité catalytique est maintenue par l'addition de catalyseur frais en continu. Le taux d'addition nécessaire varie en fonction de la qualité de la charge d'alimentation, du niveau de conversion souhaité, des conditions d'exploitation et du type de catalyseur. Normalement, l'addition doit être effectuée à un taux d'environ 0,5 kg de catalyseur pour 1 000 kg de charge pour maintenir la conversion souhaitée. Une surveillance fréquente des propriétés du catalyseur à l'équilibre et du niveau de contamination métallique (Ni, V, Na, etc.) doit être exercée pour permettre un ajustement optimal du taux d'addition [5].

II.1.5 Débit d'air du régénérateur

Le régénérateur fonctionne normalement dans des conditions qui permettent la combustion complète de CO en CO2. Selon le mode d'exploitation et d'autres facteurs tels que la qualité de la charge, l'unité FCC a besoin de 10 à 14,5 kg d'air/ kg de coke. Cela correspond à peu près à 330 à 500 Nm3/m3 (2 000 à 3 000 SCF/charge bouillante). L'air est filtré au travers d'un boîtier d'aspiration étanche – qui doit être conçu pour réduire le niveau de bruit. L'air

comprimé sort de la soufflante à environ 150-230°C (300-450°F) et à 2,1-4,2 kg/cm2 (30-60 psie).

Le débit d'air du régénérateur est réglé par régulation de l'ouverture des aubes directrices d'entrée de la soufflante d'air principale 530-K-001.Le débit d'air est réglé sur 1 à 3 % d'oxygène excédentaire dans les gaz de combustion [5].

II.1.6 Température du régénérateur

Le régénérateur haut rendement se compose de deux sections :

- La section inférieure est appelée chambre de combustion, c'est là que les catalyseurs usés, de recirculation et refroidi se mélangent à l'air et que la combustion du coke se produit. La chambre de combustion fonctionne dans un régime de fluidisation rapide. Tout le catalyseur qui pénètre dans la chambre de combustion est transporté en remontant le riser de la chambre de combustion jusqu'au régénérateur où le catalyseur régénéré se sépare des gaz de combustion et retombe sur le lit dense du régénérateur.

- La partie supérieure du régénérateur contient les cyclones, fournit le volume permettant au catalyseur régénéré de se séparer des gaz de combustion et assure la capacité de réserve de catalyseur du système.

Deux éléments procurent de la souplesse pour le réglage de la température du régénérateur :

1-La conduite verticale et le tiroir de catalyseur de recirculation.

La recirculation du catalyseur régénéré chaud du régénérateur jusqu'à la chambre de combustion est importante pour la régulation de la vitesse de combustion du coke, étant donné qu'elle accélère la cinétique des réactions de combustion. Pour réguler la quantité de catalyseur mis en recirculation, on contrôle les paramètres suivants dans la chambre de combustion :

-La température de mélange de précombustion,

-La densité du catalyseur,

-Le flux du catalyseur et le temps de séjour du catalyseur.

Cela permet ensuite d'optimiser la vitesse de combustion du coke et la régénération du catalyseur. Le tiroir de catalyseur de recirculation est commandé au moyen d'un sélecteur de signal bas et d'un régulateur enregistreur de pression différentielle de tiroir, comme pour les autres tiroirs. La position du tiroir de recirculation est normalement régulée par un régulateur de température situé dans la section supérieure de la chambre de combustion.

2-Le refroidisseur de catalyseur.

Effectivement, le refroidisseur de catalyseur procure une souplesse d'exploitation du FCC très importante, permettant une régulation directe de la température du catalyseur régénéré. La température du catalyseur régénéré est une variable majeure régissant les réactions de craquage, du fait qu'elle fixe non seulement le rapport catalyseur sur huile mais détermine aussi la température de la surface du catalyseur lors de son premier contact avec l'huile d'alimentation. Une sévérité élevée de la réaction catalytique (rapport catalyseur/huile et activité catalytique élevés) est souhaitable pour la conversion de matières de fond lourdes en produits plus légers. Une diminution de la qualité de la charge d'alimentation a normalement pour effet d'augmenter le Δ coke (rapport en poids coke sur catalyseur) sur le catalyseur usé, ce qui augmente alors la température du régénérateur et abaisse le rapport catalyseur sur huile. Une sévérité de réaction plus importante peut entraîner la production d'une plus grande quantité de coke (rendement coke plus élevé sur la charge d'alimentation), mais celle-ci sera compensée par une conversion plus importante de la charge d'alimentation en produits valorisables et par une amélioration du rendement d'essence.

Les conditions d'exploitation du refroidisseur de catalyseur et du régénérateur doivent être choisies pour partie sur la base du produit de charge, de la conversion souhaitée, et du rapport catalyseur sur huile tel que déterminé à partir d'un bilan thermique autour du réacteur et du régénérateur. Une température trop élevée du catalyseur régénéré aura tendance à augmenter le rendement de gaz léger au détriment de l'essence et du GPL. Si la température du catalyseur est trop basse, l'unité risque de prendre du retard à la combustion du fait qu'il est impossible de maintenir une combustion correcte dans le régénérateur. Ainsi, il est très important de pouvoir faire varier l'extraction de chaleur de la phase dense du régénérateur par un refroidisseur de catalyseur pour optimiser le fonctionnement du régénérateur, c'est-à-dire augmenter le rapport catalyseur/huile et la conversion tout en continuant d'obtenir une bonne régénération [5].

II.1.7 Vitesses du régénérateur

La qualité de la combustion dépend de la fluidisation du catalyseur. Pour la combustion, il faut un bon mélange entre le catalyseur et l'air et il est donc souhaitable d'avoir un débit turbulent dans le lit dense du régénérateur. Les vitesses superficielles correspondantes sont de l'ordre de 1 à 1,3 m/s. Dans tous les cas, il faut conserver une vitesse minimale de 0,5 m/s (notamment pour une exploitation à capacité réduite) [5].

II.1.8. Taux de circulation du catalyseur

Le taux de circulation du catalyseur dans une unité de RFCC (Craquage catalytique fluide à lit circulant) peut avoir plusieurs influences sur le processus de raffinage. Voici quelques-unes de des influences courantes du taux circulation du catalyseur **1.** Conversion du craquage : Le taux de circulation du catalyseur peut affecter la conversion des hydrocarbures lourds en produits plus légers. Une circulation plus élevée peut favoriser une meilleure contact entre le catalyseur et les molécules d'hydrocarbures, ce qui peut augmenter l'efficacité de la réaction de craquage et la conversion globale des charges d'alimentation. 2. Sélectivité des produits : Le taux de circulation du catalyseur peut également influencer la sélectivité des produits du processus de RFCC. Des taux de circulation plus élevés peuvent favoriser la formation de produits plus légers, tels que l'essence et le gazole, tandis qu'un taux de circulation plus bas peut favoriser la production de produits plus lourds, tels que le coke. 3. Régulation de la température : Le taux de circulation du catalyseur peut aider à réguler la température dans le réacteur de RFCC. Un taux de circulation plus élevé peut aider à éliminer la chaleur générée par les réactions de craquage, ce qui peut maintenir la température dans des limites optimales pour le fonctionnement de l'unité [12, pp. 62-68]. 4. Durée de séjour du catalyseur : Le taux de circulation du catalyseur peut également affecter la durée de séjour du catalyseur dans le réacteur de RFCC. Un taux de circulation plus élevé peut réduire la durée de séjour du catalyseur, ce qui peut être souhaitable pour éviter une excessive de dégradation du catalyseur et la formation coke indésirable. Il est important de noter que l'influence exacte du taux de circulation du catalyseur peut varier en fonction des caractéristiques spécifiques de l'unité de RFCC, des propriétés du catalyseur utilisé, des conditions opérationnelles et des objectifs de production de la raffinerie. Les opérateurs et ingénieurs de raffinerie optimisent généralement le taux de circulation du catalyseur en fonction de ces facteurs pour atteindre les performances souhaitées de l'unité de RFCC.[12,pp.62-68]

II.1.9 Exploitation du stripper

L'élimination des hydrocarbures légers susceptibles de rester dans le catalyseur après dégagement dans le réacteur s'effectue par l'injection de vapeur dans le lit dense du stripper par différents anneaux de vapeur. La quantité de vapeur est réglée en fonction du débit de circulation du catalyseur et du débit d'alimentation.

Il convient de régler le flux de vapeur pendant l'exploitation en régime continu pour trouver le débit minimum requis. Le volume de vapeur vers le stripper est progressivement réduit jusqu'à ce que les températures du régénérateur commencent à monter. Le débit est ensuite augmenté d'environ 10% au-dessus de ce minimum. En cas de modification significative du débit de circulation du catalyseur due à une modification des conditions d'exploitation, il faudra peut-être régler le flux de vapeur pour indiquer ces nouvelles conditions d'exploitation [13].

II.1.10 Bilan thermique de la section réactionnelle de l'unité RFCC

La section de réaction/régénération peut être vue comme une boucle fermée d'échange de chaleur où le catalyseur est remis en circulation entre un réchauffeur (le régénérateur) et un refroidisseur (le riser). Le catalyseur chaud est refroidi dans le riser par vaporisation et craquage de la charge et est réchauffé dans le régénérateur par combustion du coke produit pendant la réaction de craquage. La température de sortie du riser contrôle le tiroir de catalyseur régénéré pour fournir un écoulement de catalyseur chaud suffisant pour maintenir le riser à la température souhaitée. Les quantités de chaleur sensible représentées par les variations normales des températures du riser et du régénérateur sont très faibles par rapport à la chaleur de combustion du coke (moyen de chauffage), la chaleur de vaporisation de la charge et la chaleur de craquage (moyen de refroidissement).

L'unité est équilibrée sur le plan thermique dans le sens où la chaleur de vaporisation et de craquage de la charge est fournie par la combustion du coke produit dans le régénérateur. Un bilan thermique total montre que l'énergie libérée par la combustion du coke (carbone et hydrogène) est égale à :

- la chaleur sensible et latente des gaz fluides,

- la chaleur sensible et latente des effluents du réacteur,

- la chaleur de craquage.

En d'autres termes, le rendement de ce processus adiabatique est essentiellement celui qui permet de satisfaire la charge calorifique.

La variable d'exploitation dépendante va automatiquement permettre d'obtenir des conditions où la quantité de coke fabriquée est suffisante pour produire la chaleur de combustion nécessaire pour chauffer et vaporiser la charge, fournir la chaleur de la réaction chimique, et couvrir les différentes pertes de chaleur liées au procédé.

La variable indépendante la plus importante de l'unité RFCC est la température de sortie du riser. Le choix d'une température de sortie du riser se fait en fonction du type de charge d'alimentation traitée et du type de distribution des rendements souhaité. La chaleur de réaction, la production de coke, le débit de circulation du catalyseur, et la température du régénérateur changent au fur et à mesure que la température de sortie du riser varie. La température de préchauffage de la charge peut être manipulée pour permettre de réguler ces paramètres d'exploitation dans leurs valeurs optimales. La température optimale de sortie du riser varie en fonction de la charge d'alimentation et des objectifs opérationnels. Si on réduit la température de la charge, il faudra une plus grande quantité de catalyseur régénéré chaud pour chauffer le mélange réactionnel. Le tiroir de catalyseur régénéré va s'ouvrir et le rapport catalyseur sur huile va augmenter. La production de coke va augmenter à cause du rapport catalyseur sur huile plus élevé. La quantité plus faible de chaleur apportée dans l'unité RFCC par les échangeurs de préchauffage de charge sera compensée par la combustion du supplément de coke. Au fur et à mesure que la température du régénérateur augmente, le rapport catalyseur/huile va trouver un nouvel équilibre. Ainsi, la température de la charge peut être réglée pour modifier la conversion au détriment de la production de coke.

Si la qualité de la charge d'alimentation change au point que la production de coke commence à augmenter, la température du régénérateur va augmenter et le tiroir de catalyseur régénéré va se fermer légèrement en détectant la montée en température de la sortie du riser. Le rapport catalyseur sur huile diminue alors, la conversion diminue, et la production de coke diminue. Bien que l'unité se trouve maintenant à un nouveau point de fonctionnement stable et à l'équilibre, un réglage de quelques-unes des autres variables d'exploitation peut être nécessaire pour maintenir la distribution souhaitée des produits au nouveau niveau à bilan thermique équilibré [5].

II.1.11 Qualité de la charge d'alimentation

Dans le craquage catalytique, un déficit en hydrogène apparaît lorsque la molécule d'hydrocarbure se sépare et nécessite que l'hydrogène se lie à une molécule craquée. Les hydrocarbures de masse moléculaire élevée ont une concentration en hydrogène inférieure à celle des hydrocarbures de masse moléculaire faible. Lorsque le craquage produit des hydrocarbures plus légers que la charge, l'hydrogène est mis à disposition à partir de l'hydrogène de masse moléculaire élevée. La molécule qui donne de l'hydrogène peut devenir déficiente en hydrogène au point de se transformer en coke. Par conséquent, il est facile de constater que le rendement des hydrocarbures plus légers ou la conversion dépend de la quantité totale d'hydrogène contenue dans la charge. La gravité API et la distillation déterminent la disponibilité de l'hydrogène pour donner des produits plus légers. Même quand la distillation n'est pas correctement définie, la gravité API donne une indication de la qualité de la charge d'alimentation, étant donné qu'une charge d'alimentation à plus faible gravité API a généralement un intervalle d'ébullition plus élevé et moins d'hydrogène [5].

Les métaux, qui font partie de la charge FCC, ont un effet négatif sur les performances. Nickel, vanadium, cuivre et désactivation du catalyseur. Le processus se déroule progressivement jusqu'à un certain taux de métal sur le catalyseur, mais au-dessus d'environ 10 000 ppm de métaux, la désactivation s'accélère. S'il est impossible de réduire la concentration en métaux de la charge pour limiter le phénomène, l'ajout de catalyseur frais venant remplacer le catalyseur de l'unité doit se faire à un débit suffisamment élevé pour maintenir la concentration en métaux sur le catalyseur au niveau requis. Le sodium et d'autres métaux alcalins agissent également comme des poisons catalytiques. Il faut éviter de dépasser 1 ppm de sodium dans la charge. De plus, le sodium diminue le point de fusion du catalyseur, ce dernier étant alors plus sensible aux températures élevées. L'azote et le soufre présents dans la charge nuisent au craquage, mais sont moins nocifs. L'azote et le soufre immobilisent chacun l'hydrogène qui pourrait servir à la formation d'hydrocarbures valorisables. En outre, l'ammoniac qui se forme est basique, et a un effet neutralisant sur les sites catalytiques acides. Auparavant, on pensait que le carbone Conradson de la charge se transformait intégralement en coke. Le coke à la surface du catalyseur doit être brûlé dans le régénérateur, et une plus grande quantité de coke produit des températures plus élevées du régénérateur. Par conséquent, on s'attendait à ce que l'augmentation du carbone Conradson dans la charge conduise à des conditions inexploitables. Le refroidisseur de catalyseur va permettre à l'unité RFCC de traiter des charges d'alimentation lourdes comme cela a été expliqué plus haut dans cette section [5].

II.1.12Température de la charge

La température de préchauffage de la charge doit pouvoir être réglée :

pour assurer une viscosité correcte de l'huile pour une pulvérisation correcte de la charge ;
pour assurer une température minimale afin d'éviter la condensation de la vapeur dans les injecteurs de charge.

La température de la charge doit également être optimisée en fonction du bilan thermique. La température de la charge influe de manière importante sur la production de coke et la température du régénérateur. Notez qu'une augmentation de la température de la charge aura les résultats suivants :

- une diminution de la production de coke,

- une augmentation de la température du régénérateur.

II.1.13 Rendement de coke / delta coke / rapport catalyseur sur huile

Le rapport catalyseur sur huile (C/O) est défini comme étant le taux de catalyseur divisé par le taux de charge fraîche.

Le delta coke est défini comme étant la différence entre le pourcentage de coke sur le catalyseur usé et le pourcentage de coke sur le catalyseur régénéré. Le rendement de coke correspond au pourcentage de charge transformé en coke. Ces trois paramètres sont corrélés par les équations suivantes :

Rendement de coke = $C/O \ge \Delta Coke$

T rég = T réacteur + coeff x Δ Coke

Ces relations indiquent le bilan thermique entre la section de réaction et la section de régénération. Les trois variables de procédé vont automatiquement remplir les conditions où le bilan thermique est satisfait. Pour une qualité de la charge d'alimentation et un type de catalyseur donnés, la production de coke ne dépend de rien d'autre que la température du riser et la température de la charge. L'unité sera optimisée avec le C/O le plus élevé possible et le delta coke le plus bas possible pour les raisons suivantes :

1- un C/O plus élevé permet d'obtenir un plus grand nombre de sites catalytiques actifs pour la réaction, un meilleur contact entre le catalyseur et l'huile et un rendement de transfert de chaleur plus élevé. Cela conduit à une conversion plus élevée, c'est-à-dire des rendements plus élevés de liquide total, de GPL et d'essence tandis que le rendement de slurry diminue.

2- un delta coke moins élevé va donner une température de régénération inférieure.

Le C/O est augmenté par l'élévation de la température du riser, et la diminution de la température de la charge. Mais le réglage des températures de la charge et du riser est limitécar il ne faut pas abaisser la température de la charge en dessous d'une valeur limite afin de maintenir une viscosité acceptable de la charge pour une pulvérisation correcte et maintenir une température minimale pour une bonne vaporisation, ainsi que la température du riser est fixée par le mode d'exploitation (mode de production maximale d'essence ou de distillation maximale) [5].

II.1.14 Circulation du catalyseur / équilibre de pression

La circulation du catalyseur résulte des différentes hauteurs de cuves et de la pression différentielle créée par les différentes densités de catalyseur. Le catalyseur fluidisé a un comportement très similaire à celui des liquides normaux. La circulation fluide du catalyseur nécessite une régulation précise de l'équilibre de pression de l'unité, par une régulation précise de la pression dans les cuves et la bonne régulation des densités dans les lits denses et les conduites verticales de catalyseur.

La pression dans le désengageur est régulée par le récepteur de tête de la colonne principale. La pression dans le désengageur est supérieure à la pression du récepteur de la quantité de chute de pression dans la colonne principale, le condenser et les conduites entre le sommet du désengageur et le récepteur. La pression dans le désengageur est normalement maintenue aussi basse que possible dans les limites du compresseur de gaz humide.

La pression du régénérateur supérieur est régulée par un tiroir à double obturateur suivi par un orifice variable et un régulateur de pression différentielle maintient une pression différentielle constante entre le réacteur et le régénérateur. La pression différentielle entre le réacteur et le régénérateur doit être maintenue constante pour un fonctionnement régulier de la fluidisation à l'air.

Il est évidemment essentiel pour assurer une circulation régulière que la différence de pression entre les cuves soit aussi homogène que possible. A cette fin, il est à noter que le niveau du stripper est maintenu stable. Le niveau du régénérateur est autorisé à flotter.

La circulation du catalyseur est régulée par l'ouverture du tiroir de catalyseur régénéré. Le débit de circulation ne peut pas se mesurer directement ; il doit être calculé à partir du bilan thermique ou estimé à partir des ouvertures et des chutes de pression des tiroirs de catalyseur régénéré et usé [5].

II.2Effets des Variables d'exploitation des procédés

Introduction

Les performances de l'unité RFCC sont déterminées par la relation entre la charge d'alimentation, les variables de procédé, le catalyseur, le design des procédés et la régulation de l'unité. Une régulation correcte de l'unité RFCCU nécessite un équilibrage étudié des nombreuses variables de procédé. L'unité peut alors être optimisée à l'intérieur de certaines limites pour assurer les meilleures performances possibles. Ces limitations comprennent la charge d'alimentation disponible, les limites mécaniques et opérationnelles des équipements, et les contraintes environnementales.

Les consignes ci-après sont d'ordre général et destinées à servir de guide. Les coûts d'exploitation et les valeurs des produits pour une distribution donnée des rendements seront les principaux facteurs dans tout effort d'optimisation. Les variables de procédé sont liées entre elles, de sorte que de nombreux effets peuvent ne pas être immédiatement visibles. Les effets des principales variables de procédé seront étudiés. Des exemples seront fournis, illustrant le rôle de l'ajustement de ces variables dans la réalisation de tel ou tel objectif de procédé [14].

II.2.1Variables des réactions RFCC

Les variables de procédé se classent en deux catégories des variables et sont représentés dans le TableauII.2.1 .

Parmi les variables indépendantes, les plus critiques sont la température de la charge, la température de sortie du riser, l'activité catalytique, le temps de contact et la qualité de la charge d'alimentation.

Variables dépendants	Variables dépendants	
Température du régénérateur	Température de sortie du riser	
Conversion	Température de la charge	
Carbone sur le catalyseur (usé et	Débit d'alimentation	
régénéré);	Activité catalytique	
Rapport catalyseur sur huile	Qualité de la charge d'alimentation	
Rapport CO2 sur CO	Temps de contact	
Taux de recyclage	Taux de recyclage	
	Débit de circulation du catalyseur, Débit d'air	

Tableau II.2.1 Variables RFCC dépendants et indépendantes

La réaction et la régénération sont liées l'une de l'autre au travers du bilan thermique global. Les variables indépendantes qui influent sur le bilan thermique se classent en fonction de leur effet ou non sur la production de coke ou le delta coke sur le catalyseur comme se classent dans le Tableau II.2.2 suivant :

Tableau II.2.2: Influence des variables indépendantes sur le bilan thermique en fonction de leur effet ou
non sur la production de coke, delta coke ou le catalyseur

Effet sur le rendement de coke	Effet sur le delta coke	Effet sur le rendement de coke et le delta coke
Température de la charge	Propriétés de la charge	Débit de recyclage
Refroidissement du catalyseur	Pression du réacteur	Température de sortie du
Température de l'air / humidité	Activité catalytique	riser
Débit de la charge	Sélectivité du catalyseur	Débits de vapeur
		(pulvérisation, stripping)

Le rendement de coke et le delta coke sont des exemples de variables dépendantes qui ne peuvent être modifiées que de manière indirecte, c'est-à-dire par manipulation des variables indépendantes [5].

II.2.2 Effets de la température de la charge

Le tableau II.2.3 résume les effets de l'augmentation de la température de préchauffage de la charge à température constante de sortie du riser. Si on augmente la température de la charge et qu'on ne modifie pas le débit de circulation du catalyseur, la température du riser va monter en même temps que la température de la charge. En effet, le catalyseur fournit la chaleur nécessaire pour chauffer la charge de la température de préchauffage de la charge à la température du riser. Donc, si on augmente la température du riser soit trop élevée. Etant donné que la température du riser est fixée automatiquement et est régulée par l'action du tiroir de catalyseur régénéré, le tiroir devrait se fermer légèrement au fur et à mesure qu'on augmente la température de la charge.

Cette réduction du débit de circulation du catalyseur (rapport catalyseur/huile) entraîne plusieurs autres modifications. En premier lieu, la conversion est généralement réduite, tandis que le delta coke a tendance à augmenter du fait que le coke de la charge est réparti sur un plus petit nombre de particules de catalyseur. Au fur et à mesure que le delta coke augmente, la température du régénérateur a tendance à augmenter, et il est donc plus facile de brûler le coke du catalyseur. La concentration de coke sur le catalyseur régénéré aura donc tendance à diminuer, tandis que la concentration de coke sur le catalyseur usé va augmenter légèrement. Il est important de se rappeler l'équation suivante :

Rendement de coke = (rapport catalyseur/huile) * Delta Coke

Au fur et à mesure que la température de la charge augmente, le delta coke augmente légèrement, mais (rapport catalyseur/huile) est considérablement réduit, de sorte que le rendement de coke baisse sensiblement au fur et à mesure qu'on augmente la température de la charge. L'effet probablement le plus important de l'augmentation de la température de la charge est que cela diminue le rendement de coke (inversement, baisser la température de la charge augmente le rendement de coke.). Ainsi, le débit d'air requis baisse au fur et à mesure qu'on augmente la température de la charge. Pour un débit d'air donné, on peut traiter un plus grand nombre de fûts de charge au fur et à mesure qu'on augmente la température de la charge [5].

Les raisons qui justifient une éventuelle augmentation de la température de la charge sont les suivantes :

1. S'il faut traiter une plus grande quantité de charge à débit d'air constant.

2. S'il faut augmenter la température du régénérateur.

3. S'il faut traiter une plus grande quantité de charge à débit constant de circulation du catalyseur.

4. S'il faut diminuer les vitesses des gaz du régénérateur pour réduire les pertes de catalyseur par le régénérateur.

5. S'il faut diminuer le débit de circulation du catalyseur ou le débit d'air à débit d'alimentation constant.

6. S'il faut réduire la conversion.

Les raisons qui justifient une éventuelle diminution de la température de la charge sont les suivantes :

1. S'il faut augmenter la conversion.

2. S'il faut diminuer les débits de gaz sec ou de gaz humide.

3. S'il faut baisser la température du régénérateur.

4. S'il faut augmenter le débit de circulation du catalyseur.

Tableau II.2.3: Effets du préchauffage de la charge

Actions	Réactions
Augmentation de la température de la charge à	La circulation du catalyseur doit diminuer
température constante de sortie du riser La température du régénérateur a	
	Le carbone sur le catalyseur régénéré
	diminue
	Le rendement de coke diminue
	La conversion et l'octane diminuent
	généralement

II.2.3 Effets de la température de sortie du riser

Le tableau II.2.4 résume les effets de l'augmentation de la température de sortie du riser à température constante de la charge.

La régulation automatique du tiroir de catalyseur régénéré est activée pour réguler la température du désengageur. Généralement, la température du désengageur est inférieure de quelques degrés à la température de sortie du riser en raison des pertes de chaleur et de la poursuite des réactions endothermiques de craquage.

Dans la plupart des cas, on modifie la température de sortie du riser en modifiant le débit de circulation du catalyseur. Si une augmentation de la température de sortie du riser s'impose, on ouvre légèrement le tiroir de catalyseur régénéré pour permettre qu'une plus grande quantité de catalyseur chaud se mélange à la charge.

La conversion RFCC va augmenter pour deux raisons, une température plus importante et un rapport catalyseur sur huile plus important. Les rendements de coke doivent augmenter pour produire le complément de chaleur nécessaire pour chauffer l'huile à la température plus élevée du réacteur. Le delta coke baisse légèrement du fait que le coke est réparti sur un plus grand nombre de particules de catalyseur.

La température du régénérateur augmente, mais moins que n'augmente la température du réacteur. Le carbone sur le catalyseur régénéré baisse car le coke est plus facile à brûler au fur et à mesure que la température du régénérateur monte. En revanche, comme le rendement de coke augmente, il faut davantage d'air pour brûler ce coke [15].

Les octanes de l'essence vont augmenter, comme les débits de fuel gaz et de gaz humide. Les rendements d'essence vont augmenter jusqu'au point de surcraquage, qui se produit généralement à une température de sortie du riser comprise entre environ 525°C et 535°C. Audessus du point de surcraquage, les rendements d'essence vont baisser au fur et à mesure qu'on augmente la température de sortie du riser, tandis que les rendements de GPL et de gaz sec (fuel gaz) vont rapidement augmenter.

En résumé, la température de sortie du riser est le moyen le plus rapide et le plus simple pour modifier la conversion dans l'unité RFCC. Une élévation de la température de réaction est appropriée lorsqu'il faut augmenter la conversion et/ou les octanes de l'essence et que :

-Les débits de gaz humide et de gaz sec ne sont pas à leur maximum.

-On peut augmenter le débit de circulation du catalyseur.

-Les différentiels de pression des tiroirs sont au-dessus de leur minimum.

-On peut augmenter le débit d'air.

-Les températures du régénérateur ne sont pas à leurs limites maximales.

D'autres méthodes pour augmenter la conversion (notamment augmenter l'activité catalytique) peuvent être plus appropriées si :

-La capacité du compresseur de gaz est à son maximum.

-Le débit de circulation du catalyseur est limité.

-La capacité de la soufflante d'air est limitée.

-Il faut augmenter le débit d'alimentation.

Le choix de la température de sortie du riser va dépendre de nombreux facteurs, et l'optimisation de la température de réaction est souvent une opération difficile et compliquée qui nécessite un modèle informatique pour simuler les nombreux effets variables. On peut toutefois utiliser les directives susmentionnées au moins comme indication de la direction dans laquelle il faut amener la température de réaction [5].

Action	Réaction
Augmenter la température de sortie du riser à	La circulation du catalyseur augmente
température constante de la charge	La conversion augmente
	Le rendement de coke augmente
	Le delta coke baisse
	La température du régénérateur
	augmente
	Le carbone sur le catalyseur régénéré
	diminue généralement
	Le débit d'air requis augmente
	L'octane augmente
	Le fuel gaz augmente
	Les rendements de GPL augmentent, le
	rapport iso/oléfine diminue
	Les rendements d'essence augmentent

Tableau II.2.4: Effets de la température de sortie du riser

II.2.4 Effets du temps de contact

Le tableau II.2.5 résume les effets du temps de contact. Le temps de contact est défini comme étant le laps de temps pendant lequel le catalyseur et la vapeur d'huile se côtoient dans le riser. Cela dépend du débit d'alimentation, du débit de vapeur ainsi que de la longueur et du diamètre du riser. Le temps de contact peut être modifié :

- 1. en modifiant le débit d'alimentation.
- 2. en modifiant le débit de vapeur de diffusion.
- 3. en modifiant la pression du riser/désengageur.

La pression du désengageur influe sur le temps de contact car elle modifie le volume qui est occupé par une quantité de vapeur donnée. Par exemple, augmenter la pression de 0,1 bar aura pour effet de diminuer le volume de vapeur et va augmenter le temps de contact d'environ 4,0%.

Diminuer le temps de contact va réduire la conversion, par le simple fait que les molécules d'huile auront moins de temps pour réagir.

Toutefois, le principal avantage d'une réduction du temps de contact est le fait que la tendance à fabriquer du coke, ou delta coke, est sensiblement réduite. Par conséquent, la température du régénérateur baisse sensiblement et la quantité de catalyseur nécessaire pour chauffer l'huile augmente. La conversion est plus sélective pour l'essence, avec une production moindre de gaz sec et de coke.

Comme les raffineurs n'aiment généralement pas constater des baisses de conversion, lorsque le temps de contact est réduit, d'autres mesures d'ajustement sont généralement prises pour récupérer toute la conversion susceptible d'être perdue. Ces mesures d'ajustement peuvent être une augmentation de la température de sortie du riser ou une augmentation de l'activité catalytique, en fonction des autres limites de l'unité.

Il est important de souligner que le volume de vapeur change au moment où la conversion se produit. Le volume des produits vaporisés est environ 3,5 à 5 fois supérieur au volume de la charge vaporisée. Au fur et à mesure que les molécules craquent, le volume est proportionnel au nombre de moles. Au fur et à mesure que le volume augmente, la vitesse de montée dans le riser augmente également. C'est la raison pour laquelle la vitesse à l'extrémité du riser est d'environ 20 m/seconde. Pour des raisons de simplification, le temps de contact peut être calculé à partir du volume des produits vaporisés.

En résumé, raccourcir le temps de contact permet d'améliorer la sélectivité du produit en diminuant le temps disponible pour des réactions indésirables de cokéfaction et thermiques. Cela donne un delta coke inférieur, une température du régénérateur moins élevée et un débit de circulation du catalyseur plus élevé, avec une production de gaz sec moindre. Ces avantages sont en partie contrebalancés par une conversion plus faible, qui doit être regagnée par d'autres

moyens, tels qu'une activité catalytique plus forte ou une température de sortie du riser plus élevée [5].

Action	Réaction
Diminution du temps par r accourcissement	La conversion diminue
du riser	Le fuel gaz et le GPL diminuent
	légèrement
	Le rapport iso/oléfine diminue
	La température du régénérateur baisse
	Le rapport catalyseur/huile augmente
	Le rendement de coke diminue légèrement
	L'octane augmente légèrement

Tableau II.2.5:Effets du temps de contact

II.2.5 Effets de l'activité catalytique

Le tableau III.2.6 résume les effets de l'activité du catalyseur de RFCC. L'activité du catalyseur à l'équilibre de l'unité RFCC est mesurée par les fabricants de catalyseur lors d'un test de micro-activité (MAT) en laboratoire. Ce test indique quel est le niveau d'activité du catalyseur pour le craquage d'une charge normale dans des conditions normales. Des variations de l'activité MAT permettent de prédire avec fiabilité quelle sera l'activité du catalyseur dans l'unité RFCC de la raffinerie.

L'activité du catalyseur à l'équilibre est régulée par la quantité de catalyseur frais ajoutée chaque jour à l'unité.

Au fur et à mesure que le taux d'addition du catalyseur frais augmente, l'activité du catalyseur à l'équilibre va s'élever. En général, les changements dans l'activité du catalyseur à l'équilibre ne se produisent pas rapidement. Il faut parfois plusieurs jours pour voir des changements sensibles de l'activité après modification du taux d'addition du catalyseur. Toutefois, si une perturbation de l'unité se produit et que la température du régénérateur ou la concentration de vapeur augmente significativement, ne serait-ce que pendant une heure ou deux, l'activité de toute la réserve de catalyseur risque de diminuer très rapidement.

Et surtout, au fur et à mesure que l'activité catalytique augmente, la conversion monte d'environ 0,5 à 0,7 % vol. sur la charge fraîche pour chaque augmentation d'un chiffre de l'activité MAT. La conversion augmente moins que l'activité du fait que le delta coke augmente au fur et à mesure que le catalyseur gagne en activité. Cela entraîne une augmentation de la température du régénérateur, qui entraîne à son tour une diminution du rapport catalyseur sur huile, le tout ayant pour effet de neutraliser une partie du gain de conversion.

L'augmentation de l'activité catalytique augmente également les rendements de coke, de gaz humide et de gaz sec, mais ces rendements augmentent dans des proportions plus faibles qu'ils ne le feraient si on obtenait ces mêmes augmentations de conversion en augmentant la température du riser. L'activité catalytique n'a pas d'incidence importante sur les octanes de l'essence [5].

Action	Réaction
Augmenter le débit d'appoint du catalyseur	L'activité MAT à l'équilibre augmente
	Le delta coke augmente
	La température du régénérateur
	augmente
	Le rapport catalyseur/huile diminue
	La conversion augmente moins que
	l'activité MAT

Tableau II.2.6: Effets de l'activité catalytique

II.2.6 Effets du débit de recyclage

Un grand nombre de flux différents peuvent être recyclés dans l'unité RFC et ce, pour différentes raisons. Les flux de recyclage les plus courants sont le HCO et le slurry, ces flux ayant la valeur la plus faible et le raffineur étant le plus fortement incité à transformer ces flux en produits plus utiles.

Or, l'inconvénient du recyclage est qu'un fût de produit de recyclage utile pratiquement la même quantité d'air qu'un fût de charge fraîche, et que le recyclage du slurry produit plus de coke et de gaz que la charge fraîche. Le raffineur doit décider entre traiter un plus grand nombre de fûts de charge fraîche ou rajouter du produit de recyclage. En général, l'aspect financier favorise le rajout de charge fraîche. C'est la raison pour laquelle de nombreuses unités ne recyclent aucun matériau. Pour la plupart des unités, lorsque le taux de recyclage du slurry augmente, la conversion augmente légèrement. La conversion efficace réalisée sur le slurry va être entre 20 et 40 % en volume, selon la qualité du produit de recyclage. Ce résultat est à comparer avec des conversions de 60 à 80 % en volume sur la charge fraîche.

Le slurry étant fortement aromatique, il a tendance à produire davantage de delta coke que la charge fraîche et il est très difficile à transformer. Cette grande quantité de delta coke fait augmenter la température du régénérateur et baisser le rapport catalyseur sur huile (par rapport à la charge fraîche). Le slurry a également tendance à produire de plus forts rendements de C1 et de C2, ce qui augmente les débits de gaz sec comme de gaz humide.

Dans ce projet, le recyclage du HCO n'a été envisagé que pour l'exploitation en mode de distillation maximale. Le recyclage du slurry n'est normalement pas envisagé dans des conditions normales d'exploitation [5].

II.2.7 Effets de la qualité de la charge fraîche

Le tableau II.2.7 montre les caractéristiques les plus importantes de la charge RFCC. La qualité de la charge RFCC est le facteur le plus important dans la détermination des rendements pouvant être obtenus de l'unité RFC. La structure des molécules d'alimentation est critique non seulement pour définir les réactions qui peuvent se produire, mais également pour déterminer la qualité des produits de RFCC. Les paragraphes ci-après traitent des principaux effets des principales propriétés de la charge [5].

Tableau II.2.7: Qualité de la charge d'alimentation

Caractéristiques importantes de la charge		
Gravité API		
Type d'hydrocarbure (point d'aniline, coefficient K)		
Intervalle d'ébullition		
Soufre, Azote		
Métaux et Résidus de carbone		

Ces propriétés étant liées entre elles, elles sont abordées en tant que groupe. Pour une charge ayant un intervalle d'ébullition donné (par exemple de 320°C à 540°C), la gravité API va augmenter plus la charge est paraffinée, et va diminuer plus la charge est aromatique. De plus, pour une composition donnée de la charge, l'API va augmenter plus la charge est légère

(points d'ébullition plus bas) et va diminuer plus la charge est lourde. Deux propriétés principales indiquent le caractère aromatique qu'aura la charge. Des valeurs élevées du coefficient K et du point d'aniline indiquent des concentrations élevées en paraffine, avec des taux plus bas d'aromatiques. Des coefficients K et des points d'aniline bas indiquent des taux d'aromatiques élevés. Les charges dont le coefficient K est supérieur à 12,0 et le point d'aniline supérieur à 90°C sont considérées comme fortement paraffinées. Les charges dont le coefficient K est inférieur à 11,7 et le point d'aniline inférieur à 77°C sont considérées comme fortement aromatiques.

Les charges plus aromatiques donnent une plus faible conversion et des rendements plus bas d'essence, de C3 et de C4, avec des rendements plus élevés de LCO, de slurry, de coke et de gaz sec. Les octanes de l'essence augmentent généralement plus la charge est aromatique [5].

II.2.8 Teneur en soufre et en azote de la charge

La teneur en soufre de la charge n'a que des effets limités sur la conversion et les autres rendements de RFCC, mis à part le fait que plus le soufre augmente, plus le rendement de H2S va augmenter. En outre, les émissions de SOx du régénérateur vont être plus importantes, comme les taux de soufre de tous les produits liquides. Cela peut influer considérablement sur la capacité du raffineur à fabriquer des produits acceptables sur le plan environnemental.

L'azote peut réduire de manière significative la conversion RFCC. Généralement, les taux d'azote les plus élevés sont dans les charges aromatiques. Ces charges ont tendance à produire une essence à indice d'octane élevé qui est riche en oléfines (ce qui est indiqué par son nombre de brome élevé). On a généralement besoin de catalyseurs à haute activit²é pour compenser les effets du haut niveau d'azote de la charge [5].

II.2.9 Effets des métaux et des résidus de carbone

Pour l'unité RFC, les principaux inconvénients sont le nickel, le vanadium et les résidus de carbone Conradson. Le nickel et le vanadium vont se déposer sur le catalyseur et vont provoquer des réactions indésirables de déshydrogénation et de cokéfaction. En outre, le vanadium va réagir avec la zéolithe, en détruisant la structure cristalline et en provoquant une perte considérable d'activité. Bien entendu, ces effets augmentent au fur et à mesure que les taux de nickel et de vanadium sur le catalyseur s'élèvent.

Les résidus de carbone sont constitués de grosses molécules qu'il est impossible de vaporiser dans des conditions de RFCC. Un pourcentage élevé de ces matières (à peu près 80%) reste simplement posé sur la surface du catalyseur et se dégrade en coke, bloquant les sites

actifs. Cela vient s'ajouter au delta coke, provoquant une montée en température du régénérateur et une baisse du rapport catalyseur sur huile.

La première chose qu'on observe dans l'unité RFC est la montée en température du régénérateur due à l'augmentation de delta coke. Ensuite, si on tente de refroidir le régénérateur en évacuant la chaleur (avec le refroidisseur de catalyseur, par exemple, ou en abaissant la température de la charge), il faudra une plus grande quantité d'air, du fait que les rendements de coke augmentent.

Au fur et à mesure que les taux de métaux sur le catalyseur augmentent, l'activité catalytique va baisser, les rendements de gaz sec vont augmenter, et la conversion va chuter [5].

Conclusion

En Somme, pour un rendement satisfaisant avec des produits de qualité, il faut tenir compte des exigences des paramètres opératoires de la section réacteur-régénérateur (section réactionnelle) et suivre leur évolution de manière continue.

CHAPITRE III. SUIVI DES PARAMETRES OPERATOIRES DE LA SECTION REACTIONNELLE

Introduction

Les performances et la bonne rentabilité de l'unité RFCC sont lies au bon fonctionnement des paramètres opératoires ; afin de vérifier la bonne marche, nous avons procédé à un suivi des paramètres pour une période de trois 3 mois allant de Décembre 2022 jusqu'au mois de février 2023 :

Dans cette partie nous avons effectué un suivi des paramètres opératoires importants et surtout disponibles afin d'optimiser le rendement.

Les paramètres concernés sont en fonction de leur disponibilité au niveau de la raffinerie qui sont entre autres :

-La température d'entrée de la charge ;

-La densité de la charge ;

-Taux de circulation du catalyseur ;

-Taux de circulation du catalyseur en fonction de la température puis en fonction de la gazoline.

III.1. Suivi de la température d'entrée de la charge

La température d'entrée de la charge influe directement sur la température de régénérateur ainsi que le rendement de coke qui aura et indirectement sur la qualité de régénération du catalyseur. L'optimisation de cette dernière est d'une importance capitale pour une bonne qualité des produits finis.

Avant de décrire la variation du rendement de coke, notons que la température d'entrée de la charge du design est d'ordre de 266°C ce qui nous permettra d'affirmer que cette température n'est pas l'optimale mais nous voyons clairement son influence sur le rendement de coke.

D'après le **Tableau III.1**, on constate que plus la température d'entrée de la charge augmente, moins le rendement de coke diminue et plus le taux de conversion augmente et inversement.

A part l'influence de la température, on constate que la quantité de la charge influe également sur le rendement de Coke : Pour une charge de **2945t/j** de température d'entrée égale à **258.55** T^C on a un rendement de coke de **266t/j** ;

Dates	ТС	Rendement de Coke	Taux de conversion t/h
01/12/2022	260	234	680
10/12/2022	258,5	406	610
20/12/2022	260,43	165	680
30/12/2022	261,5	200	675
01/01/2023	261,24	245	685
10/01/2023	261,07	234	685
20/01/2023	260,56	224	703
30/01/2023	259,61	264	705
01/02/2023	258,55	266	705
20/02/2023	257,73	208	650
30/02/2023	258,47	572	650

Tableau III.1: suivi de la température de charge et le rendement de coke



Figure III.1: suivi de la température de la charge

Sur la **Figure III.1** et le **tableau III.1**, la diminution de la température de la charge provoque inévitablement la formation élevée de coke.

Le taux de circulation augmente avec la diminution de rendement de coke.

III.2. Suivi de la densité de la charge

La densité est la caractéristique avec la plus importante influence sur le rendement des produits finis ; car elle détermine avant l'opération, la possibilité d'obtenir plus des produits légers ou des produits lourds.

Avant de comparer la densité avec les rendements respectifs des produits finis, on constate sur **le Tableau III.2** et la **Figure III.2** que les densités de la charge durant tout le suivi, sont inférieures à celle de design ce qui nous confirmera que le rendement n'est pas optimal.

Dates	Design	Densité
		de la
		charge
01/12/2022		0.902
10/12/2022		0.903
20/12/2022		0.898
30/12/2022		0.903
01/01/2023		0.900
10/01/2023	0,915	0.900
20/01/2023		0.899
30/01/2023		0,900
01/02/2023		0,904
20/02/2023		0,904
30/02/2023		0,905

Tableau III.2: Suivi de la densité de la charge avec celle du design.



FigureIII.2 : Suivi de la densité de la charge

On peut expliquer par la faible concentration de l'hydrogène qui a son tour s'ajuste à la capacité de la charge à se convertir exagérément en produit légers (essence gaz liquéfier)

III.3.Suivi du taux de circulation du catalyseur

Le taux de circulation a une percussion drastique sur le rendement des produits finis. Une circulation plus élevée peut favoriser une meilleure contact entre le catalyseur et les molécules d'hydrocarbures, ce qui peut augmenter l'efficacité de la réaction de craquage et la conversion globale des charges d'alimentation

Des taux de circulation plus élevés peuvent favoriser la formation de produits plus légers, tels que l'essence et le gazole, tandis qu'un taux de circulation plus bas peut favoriser la production de produits plus lourds, tels que le coke

Un taux de circulation plus élevé peut réduire la durée de séjour du catalyseur, ce qui peut être souhaitable pour éviter une dégradation excessive du catalyseur et la formation de coke indésirable.

Il est important de noter que l'influence exacte du taux de circulation du catalyseur peut varier en fonction des caractéristiques spécifiques de l'unité de RFCC, des propriétés du catalyseur utilisé, des conditions opérationnelles et des objectifs de production de la raffinerie. Les opérateurs et ingénieurs de raffinerie optimisent généralement le taux de circulation du catalyseur en fonction de ces facteurs pour atteindre les performances souhaitées de l'unité de RFCC. Sur le **Tableau III.3** et la **Figure III.3**, visiblement plus le taux de conversion augmente, plus le rendement de gazoline dimunie et inversement ;cela nous laisse croire que linfluence de ce dernier est sur la conversion ou du moins sur la vitesse de la reaction de la charge avec le catalyseur. Ainsi que la densite influe sur le rendement moins est la densite plus le rendement des produits legers augmente.

Dates	Taux de conversion t/h	Gazoline	Densité de la charge
01/12/2022	680	1325	0.902
10/12/2022	610	1431	0.903
20/12/2022	680	1283	0.898
30/12/2022	675	1300	0.903
01/01/2023	685	1312	0.900
10/01/2023	685	1324	0.900
20/01/2023	703	1340	0.899
30/01/2023	705	1355	0,900
01/02/2023	705	1351	0,904
20/02/2023	650	1015	0,904
30/02/2023	650	1080	0,905

 Tableau III.3:Suivi de l'évolution du Taux de conversion du catalyseur en fonction du rendement de gazoline



Figure III.3: Suivi de l'évolution du Taux de conversion du catalyseur en fonction du rendement de gazoline

le Graphe montre que la gazoline est à son pic lorsque la densité de la charge est 0.903, on constate que le rendement accroit même si la charge est grande, il y a l'action du taux de circulation et celle de la densité.

Le taux de circulation augmente également avec l'augmentation de la charge.

IV.4. Suivi du taux de conversion en fonction de la température

Un taux de circulation plus élevé peut aider à éliminer la chaleur générée par les réactions de craquage, ce qui peut maintenir la température dans des limites optimales pour le fonctionnement de l'unité.

Le **Tableau III.4** nous montre que le taux qugmente avec la temperature ce qui est normal car la chaleur augmente la vitesse de conversion dou laugmentation du taux de circulation

 Tableau III.4:Suivi de la variation de taux de conversion en fonction de température d'entrée de la charge

Dates	ТС	Taux de conversion t/h
01/12/2022	260	680
10/12/2022	258,5	610
20/12/2022	260,43	680
30/12/2022	261,5	675
01/01/2023	261,24	685
10/01/2023	261,07	685
20/01/2023	260,56	703
30/01/2023	259,61	705
01/02/2023	258,55	705
10/02/2023	256,07	615
20/02/2023	257,73	650
30/02/2023	258,47	650



Figure III.4: Variation de taux de conversion en fonction de température d'entrée de la charge

La **Figure III.4** et tout comme le **Tableau III.4** nous indiquent clairement l'augmentation du taux de circulation avec l'augmentation de la température ; ce qui laisse penser que plus la température augmente plus le taux augmente alors on aura un rendement des produits légers important.

Conclusion

Les paramètres opératoires sont le socle du bon fonctionnement de l'unité en terme de rendement et qualité des produits. Leur étude permet non seulement de les maitriser mais aussi d'éviter le phénomène de fatigue thermique qui pourrai engendrer des arrêts prolongés ou le vieillissement des réacteur et régénérateur.

Tout constat fait l'influence de la densité du taux de circulation du catalyseur et surtout de la température d'entrée de réacteur est visible et cause la baisse en rendement et qualité des produits finis d'une part et la formation de coke de façon excessive ce qui est mauvais pour la régénération du catalyseur.

CHAPITRE IV :CALCUL DU REACTEUR ET ANALYSE CATALYTIQUE

Introduction

Le craquage catalytique est le procédé du raffinage le plus important et le plus employé pour convertir les fractions lourdes en produits qui ont plus de valeur. Le craquage catalytique à lit fluidisé comporte trois fonctions de base :

- Réaction : la charge réagit avec le catalyseur et est fragmentée en différents hydrocarbures.

-Régénération : le catalyseur est réactivé par combustion du coke.

- Fractionnement : les produits de craquage sont séparés en diverses fractions.

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

- Bilan matière : on calcule le bilan matière de réacteur

- Bilan thermique : l'établissement de bilan thermique de réacteur et de colonne de fractionnement est nécessaire pour vérifier la température.

- L'activité de catalyseur : des analyses pour déterminer la micro-activité du catalyseur et la chromatographie pour déterminer les produits finis.

IV.1.Conditions et la nature de RFCC :

La charge du procédé RFCC est le résidu (BRA) de fond de colonne de l'unité de distillation atmosphérique ADU(unité 100)

Property	Value
Specific Gravity	0.910
API Gravity	24.0
Viscosity @ 100oC, cSt	17
Conradson Carbon, wt%	2.1
Ash content, wt%	0.009
Sulphur Content, wt%	0.204
Paraffins, wt%	52.5
Nickel, ppm-wt	1.0
Vanadium, ppm-wt	1.0
Sodium, ppm-wt	2.0
Iron, ppm-wt	0.21
Distillation	
5 wt%, °C	318
10 wt%, °C	362
30 wt%, °C	415
50 wt%, °C	479
70 wt%, °C	585
90 wt%, °C	723
95 wt%, °C	761

Tableau IV.1: Algier's RFCC feed properties

IV.1.1. Les conditions caractéristiques de la charge alimentant l'unité RFCC

La densité de la charge est la caractéristique la plus importante qui influe sur le rendement (elle indique le degré de saturation des molécules). Une densité faible est l'indice d'une forte teneur en hydrogène qui traduit le potentiel de la charge à se convertir facilement en produits nobles (les gaz et les essences) ; Une densité forte est l'indice de l'aromaticité enlevée qui
traduit la résistance de la charge au craquage et son potentiel à donner des huiles lourds aromatique. Une baisse teneur en soufre et en sodium permet à la charge d'être idéal. Certaines propriétés caractérisent le degré de pollution de la charge, influent sur le bilan thermique et la stabilité du catalyseur.

IV.2. Catégorie de catalyseur

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

Si la quantité de catalyseur rencontré par 1Kg d'alimentation est importante donc l'intensité de craquage est enlevée. Le choix de catalyseur doit tenir compte de la nature de la charge et de l'objectif visé par le raffineur. Si on choisit une zéolite de type HUSY à une faible activité de matrice donc on va minimiser la production de coke avec l'inconvénient d'avoir à accepter une conversion insuffisante des fractions les plus lourdes. Si on choisit la zéolithe REHY plus riche en terres rares et d'une plus forte activité de matrice donnera des meilleurs résultats de rendement et de qualité de produit [16].

Aegis®-Valor ALG-01	Units	Typical Value
Conversion ⁽¹⁾	wt%	81
Total Surface Area	m ² /g	275
Matrix Surface Area	m ² /g	135
REO	wt%	2.7
Al2O3	wt%	52
Na ₂ O ⁽²⁾	wt%	0.14
Chlorides	ppm-wt	Null
ABDVF	g/cm ³	0.78
APS	μm	76

Tableau IV.2: Typical fresh catalyst properties (Aegis®-Valor ALG-01)

0-20 μm	wt%	2
0-40 μm	wt%	12
Attrition resistance, EAI (3) (Engelhard Attrition Index)	wt%/s	0.6

IV.2.2. Activité de catalyseur

Dans la production on doit sélectionner le catalyseur à activité adapté selon la nature de la matière, le plan du produit et le type du dispositif. Si l'activité équilibrée du catalyseur est plus haute, le coefficient de transformation augmentera. Si l'activité du catalyseur diminue (à cause de la pollution des métaux lourds), la sélectivité devient sensiblement basse, le rendement du gaz et du coke augmente et le rendement de l'essence diminue.

Densité apparente (g/ml)	0,91
Index d'attrition	5

IV.3. Technique d'analyse

IV.3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Comme toutes les techniques de chromatographie, une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie, mais aussi en parfumerie ou en œnologie.

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

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

IV.3.2. Principe de la CPG

La chromatographie en phase gazeuse est un procédé de séparation pour les mélanges gazeux complexes ainsi que pour les liquides et les solides vaporisables sans décomposition.

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

• Chromatogramme

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

L'analyse du chromatogramme permet une analyse :

- Qualitative : identification et position du pic.

- Quantitative : aire des pics.

IV.3.3. Micro-activité du catalyseur régénéré de l'unité de craquage catalytique RFCC.

La micro-activité d'un catalyseur de RFCC est déterminée par plusieurs facteurs, notamment la composition chimique de la zéolite, sa surface spécifique, sa porosité et sa stabilité thermique. Ces caractéristiques influencent sur la capacité de ce dernier à :

1-Catalyser les réactions de craquage catalytique,

2-Résister aux températures élevées ;

3-Maintenir ses propriétés catalytiques pendant une période prolongée. [17]

Ci-dessous le dernier résultat de l'analyse du catalyseur de la raffinerie d'Alger donner par le laboratoire de la raffinerie d'Adrar en date du 03/01/2023.

Tableau	IV.3:Micro-act	ivité du Catalyseur
---------	----------------	---------------------

Échantillon	Catalyseur frais	Catalyseur RFCC E-CAT	Catalyseur RFCC régénéré
Micro- activité(%)	96.9	65.9	63.6

Interprétation : La micro-activité nous en dis plus sur la capacité et l'efficacité du catalyseur à promouvoir la réaction de craquage catalytique. Sur le tableau IV.3 le constat est que l'activité du catalyseur diminue de 31(%) de catalyseur frais en catalyseur utilise et de 33.3(%) de catalyseur frais en catalyseur régénéré ce qui nous affirme que le catalyseur frais est meilleur du point de vu optimisation de l'unité. Toute fois une amélioration de composition du catalyseur par les fournisseurs est importante mais aussi la régénération doit d'être aussi améliorée.

IV.3.3.1. Mode opératoire

Les étapes suivantes nous permettent procéder à notre analyse :

-Mettre l'appareil "WFS-1D Auto MAT Unit" en marche.

- Attendre que la température du four atteigne la valeur opératoire qui est de 460°C

- Mettre le chromatogramme en marche, appuyer sur system, allumer la flamme et le laisser stabiliser.

- Vérifier que le bécher d'alimentation contenant le gasoil standard est assez rempli et que la sonde d'aspiration y est trompée

 Vérifier la masse du gasoil standard introduit par l'injection automatique en appuyant sur START mais après avoir taré le bécher récepteur ; cette masse devra être égale à 1 ,56±0,02 g

-Préparer le tube réacteur à lis fixe en le nettoyant bien avec de l'acétone, puis le sécher avec de l'air

-Introduire un morceau aplati de laine de verre dans le tube réacteur puis le faire descendre au fond du réacteur de tel façon à former un tamis de laine de verre qui laisserai la phase liquide passée mais retiendrai les grains de catalyseur

- Introduire 5g de catalyseur régénéré dans le tube réacteur

-Fermer le tube et serrer bien à l'aide d'une clef à molette ou une clef à griffe

-Avec une barre en acier donner plusieurs coups au tube réacteur pour entasser le

catalyseur bien au fond, et vérifier qu'il n'y a pas fuite du catalyseur en bas de tube

- Placer le réacteur à l'intérieur du four et laisser chauffer pendant 1 heure

IV.3.3.2. Préparation du dispositif de récupération des produits de l'essai

Ce dispositif est constitué des éléments suivants :

-Une mini-fiole;

-Un bécher;

-Deux aiguilles spéciales avec bouchon.

La petite aiguille est employée comme cheminé, elle permettra l'évacuation vers l'atmosphère des produits incondensables résultants du craquage de notre gasoil standard. La grande aiguille assure le couplage de la fiole au tube réacteur Ces éléments doivent être nettoyés à l'acétone puis séchés pour écarter toute trace du produit de l'analyse antécédente. Le bécher contenant l'ensemble des éléments doit être pesé puis taré à 0.

- Assembler le dispositif avec l'extrémité inférieur du tube réacteur, utiliser du téflonau niveau des raccordements pour assurer plus d'étanchéité voir figure1.

- La fiole doit être plongée dans un bain glacé à 0°C

- Placer le tuyau d'injection de l'échantillon standard à l'extrémité supérieur du tube réacteur, utiliser là aussi du téflon

- Appuyer sur le bouton START pour lancer l'injection du gasoil standard à l'intérieur du tube réacteur.

- Un signal sonore de l'appareil témoigne de la fin de l'essai

- Enlever l'aiguille cheminée

-Désunir la fiole du réacteur, placer immédiatement le bouchons de la grande aiguille puits peser le tout (fiole+aiguille+bécher). La masse trouvée représente la masse des produits des réactions de craquage survenues dans notre tube réacteur.

- Si la masse obtenue est supérieure ou égale à 1,2 g passé à l'analyses chromatographique du produit, si non, répéter l'essai.

Une fois l'analyse chromatographique terminée, on calcule la micro-activité par la formule suivante :

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

Avec :

W : masse du gasoil injecté ;

W1 : masse du produit récupéré dans la fiole ;

A1 : Pourcentage de l'essence donne par l'analyse chromatographique

A2 : Pourcentage du gasoil donne par l'analyse chromatographique

IV.3.4. Étapes de l'analyse chromatographique pour la détermination de la micro activité

- Allumer le PC
- Allumer le chromatographe
- Appuyer sur la touche système

- Allumer la flamme du canal 2 en appuyant simultanément sur le bouton IGNIT et le briquet à étincelle

- Donner au chromatographe un temps suffisant pour se stabiliser.

- Revenir au bureau du PC, double clic sur l'icône raccourci N2000

Il s'affiche la fenêtre (1) pour le choix du canal, choisir le chemin2, puis un clic sur OK,

- Une autre fenêtre (2) s'ouvrira.

-Un clic sur la troisième icone en haut à la droite de cette fenêtre. La traduction anglaise de l'icône est Acquire Data.

-Une troisième fenêtre, on ligne (3), s'ouvrira. A la droite de cette dernière, huit cases pour le réglage de quelques paramètres de l'analyse, Cliquer sur la 7^{ieme} case

- Réduire le temps de l'analyse de 60min à 15min puis un clic sur OK

- Réduire la fenêtre (3) puis le programme N2000 pour revenir au bureau du PC

- Un double clic sur l'icône N2010, une fenêtre avec deux GC s'affiche,

- un clic sur le GC du côté gauche, une fenêtre (4) avec une icône bleue N2010s'affichera.

- Réduire la fenêtre (4)

- Préparer 0,4 µL d'échantillon dans une micro-seringue adéquate, en s'assurant d'avoir chassé toutes les bulles d'air.

- Rétablir la fenêtre on ligne (3)

- Cliquer sur la 1^{iere} et 8^{ieme} case de la fenêtre (3), injecter l'échantillon puis appuyer sur Start du GC. Ces trois opérations doivent être réalisées en un laps de temps très court. La seringue doit être retirée immédiatement après l'injection.

- Une fois l'analyse terminée (15 min après l'injection), un tableau récapitulatif de tous les tests s'affiche sur le bureau.

- Cliquer sur S (Save) pour enregistrer le dernier résultat.

- Rétablir la page N2010

- Aller vers l'icône (ouvrir fichier) et cliquer une seule fois

- Aller vers la fenêtre qui s'affiche au milieu, cliquer sur la petite fléchette.

- Choisissez [*dat], puis un double clic sur le dernier résultat de la liste, il doit correspondre à notre dernier test, assurez-vous en vérifiant la date.

- La liste de tous les piques obtenus par l'analyse chromatographique s'affiche en bas.

- Cliquer sur l'icône (5) tout à fait en bas marquée par un tableau bleu avec un Gà l'intérieur et en fin le résultat final, % gaz et % diesel, s'affiche, *OUF* - Passer au calcule en utilisant la formule connue



Figure IV.1: L'appareil d'analyse du catalyseur

IV.4. Conditions opératoires

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

IV.4.1. Température

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

IV.4.2. Pression

L'augmentation de la pression favorise la conversion ainsi que la production des gaz et l'essence produite aura caractère oléfinique. Le rendement diminue, le nombre d'octane diminue et la production de coke augmente (P < 2bars).

IV.4.3. Vitesse spatiale

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

IV.5. Calcul de réacteur

Bilan de matière du réacteur

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

IV.5.1 Débit Volumique de la charge :

 $V_c = G_c / \rho_c$(V.1)

Où : G_c: le débit de la charge en kg/h (est égale 130000 kg/h)
ρ_c: la masse volumique de la charge est égale 902 kg/m3

Donc : $V_c = 130000/902 = 144,12 \text{ m}^3/\text{h}$

IV.5.2. Volume du catalyseur dans le réacteur :

Vcat = Gcat/ ρ_{cat} :(IV.2)

Où : G_{cat} : le débit du catalyseur passant à travers le réacteur (310000 kg/h) ρ_{cat} : la masse volumique du catalyseur est égale à 780 kg/m3

Donc : *Vcat* = 310000 /780 = 397,4 m3/h

IV.5.4. Volume du lit fluidisé :

Vcat ×ρcat = Vcatfluide × ρfluide ⇒Vcatfluide = (ρcat /ρfluide) ×Vcat (IV.4)
Où : Vcat : Le volume du catalyseur dans le réacteur en m3
ρcat : La masse volumique de catalyseur est égale à 780kg/ m3
ρfluide : Masse spécifique du catalyseur dans le lit fluidisé (ρfluide= 670-690 Kg /m3)

Donc : Vcatfluide= (780 ×397.4) / 670 =462.64 m3/h

IV.5.6. Vapeur d'eau pour le stripage :

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

Gve = (2,5/100) × Gc..... (IV.5)

Où : Gc : le débit de la charge en kg/h (est égale 130000 kg/h)

Donc : Gve= (2,5/100) × 130000 = 3250kg/h

IV.5.7. Taux de conversion :

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

C = (%gaz + %ess + %coke + %perte)

Où : %gaz : Le pourcentage de charge converti en gaz (%gaz combustibles :2.85, %propane :4.6, % butane :8.23, % perte : 0.01) :15.69
%ess : Le pourcentage de charge converti en essence :46.29
%coke : Le pourcentage de charge converti en coke :8.63
%perte : Le pourcentage de charge converti en perte :0.01

Donc : C =15.68 + 46,29 + 8.63 + 0.01 =70.61 %

IV.5.8. Masse du coke non brûlé :

Elle est de l'ordre de (0.7-1.5%) par rapport à la charge.

Mcoke = (0,7 / 100) × Gc..... (IV.6)

Donc : Mcoke= (0,7 / 100) × 130000 = 910 kg/h

Le bilan de matière est représenté dans le tableau suivant :

 Tableau IV.4: Bilan de matière pour l'unité de craquage catalytique RFCC (1er janvier 2023)

Produits	Valeurs				
Entrée	w%	Kg/h	t/h(kg/h*8.76)		
Charge BRA	100	130000	1138800		
Vapeur d'eau	2.5	3250	28470		
Catalyseur	258.33	310000	2715600		
Coke non brule	0.7	910	7971.6		
Total		444160	3890841.6		
Sortie					
Gaz combustible	combustible 2.85 3375		29565		
GPL	12.83	15125	132495		
Essence	Essence 46.62		478882.92		
Diesel	22.55	26625	233235		

Slurry	6.84	8083	70807.08	
Coke	8.63	10208	89422.08	
Coke non brule	0.7	910	7971.6	
Vapeur d'eau	2.5	3250	28470	
Catalyseur	258.33	310000	2715600	
Perte	0.01	0.4	3.504	
Total		432243.4	3786452.184	

Bilan thermique du réacteur :

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

- Calcul des enthalpies à l'entrée du réacteur :

IV.5.9. Enthalpie de la charge :

 $H_c = [50,2 + 0,109 T_e + 0,0014 T_e^2] \times (4 - d^{15}) - 73,8....(IV.7)$

Où : d¹⁵ : la densité de la charge à 15°C est égale (0,902 kg/m3)

Te : la température de la charge à l'entrée du réacteur (261.24°C)

Donc : $H_c = [(50,2+0,109 \times 261.24) + (0,0014 \times 68246.33)] \times (4-0,902) - 73,8$

 $H_c = 465,98 \text{ kcal/kg}$

IV.5.10. Enthalpie du catalyseur :

Hcat = Cp× T(°C) (IV.8)

Cp : la chaleur spécifique du catalyseur donnée par le fournisseur (0,26 – 0,29 kcal/kg.

T(°C) : la température d'entrée du catalyseur (710 °C)

Donc : Hcat= 0,29 × 710

Hcat= 205.9 kcal/kg

IV.5.11. Enthalpie de la vapeur d'eau injecté dans la ligne de transfert :

Hve = Cve× t..... (IV.9)

Où : Cve : la chaleur spécifique du vapeur d'eau (0,724 kcal/kg. °C)

Donc : hve = 0,724× 310

Hve = 224,44 kcal/kg

IV.5.12. Enthalpie de la vapeur d'eau de purge :

Hvp = Cve× t..... (IV.10)

Donc : hvp = 0,724 ×100 hvp = 72,4 kcal/kg

- Calcul des enthalpies à la sortie du réacteur

IV.5.13. Enthalpie des gaz :

Hgaz = Σ Xi × hi (IV.10)

Où : Xi : le pourcentage de chaque composant (%) Hi : l'enthalpie de chaque composant (kcal/kg)

Donc : hg = 399,943 (kcal/kg)

IV.5.14. L'enthalpie de (l'essence, diesel, slurry) :

 $h = [50,2 + 0,109t + 0,00014t2] \times (4 - d \ 15) - 73,8 \dots (IV.11)$

Donc :

Tableau IV.5:Illustration des résultats du calcul de l'enthalpie de (l'essence, diesel, slurry)

Produits	T(°C)	$d^{15}(kg/m^3)$	H(kcal/kg)
Diesel	510	0.731	391.06
Essence	510	0.904	366.46
Slurry	510	1.02	349.96

IV.8.15. Enthalpie de (la vapeur d'eau, catalyseur, coke) :

hi = Ci× ts..... (IV.12)

Où : Cve.s: la chaleur spécifique du vapeur d'eau à la sortie du réacteur (0,511kcal/kg. °C) Cp : la chaleur spécifique du catalyseur donnée par le fournisseur (0,23 – 0,26 kcal/kg. °C) Ccoke : la chaleur spécifique du coke (0,3 kcal/kg. °C)

Donc :

Tableau IV.6: Illustration des résultats du calcul de l'enthalpie de (la vapeur d'eau, catalyseur, coke)

Produits	T(°C)	C (Kcal/kg. °C)	Hi(Kcal/kg)
Catalyseur	510	0.26	132.6
Vapeur d'eau	510	0.5	255
Coke	510	0.3	153

IV.5.16. Enthalpie des pertes :

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

Donc : hperte = 354,004 (kcal/kg)

- Le bilan thermique est représenté dans le tableau suivant :

Tableau IV.7: Bilan thermique pour l'unité de craquage catalytique RFCC d'Alger (1er Janvier 2023).

Produits	Valeurs					
Entrée	T(°C)	Gi (kg/h)	Hi (kcal/kg)	Q(kcal/h)		
Charge	261.24	130000	465.98	60578399.73		
Catalyseur	710	310000	205.9	63829000		
Vapeur d'eau de purge	100	2137.5	72.4	154755		
Vapeur d'eau de transfert	310	1122.5	224.4	251889		
Coke non brule	710	910	245	222950		
Total				125036993.7		

Sortie				
Gaz	510	18500	399.43	7389455
Essence	510	54667	366.46	20033268.82
Diesel	510	26625	391.06	10411972.5
Slurry	510	8083	349.96	2828726.68
Coke	510	10208	153	1561824
Coke non brulé	510	910	245	222950
Catalyseur	510	310000	132.6	41106000
Vapeur d'eau	510	3250	255	828750
Perte	510	0.4	354,004	141.60
Total				84383088.6

Calcul de la chaleur de la réaction :

 $\mathbf{Qr} = \Delta \mathbf{Q} / \mathbf{Gch} \dots (\mathbf{IV.13})$

Avec : $\Delta \mathbf{Q} = (\mathbf{Qs} - \mathbf{Qe}) / \mathbf{Gch}$

Qr= (84903696.6-125036993.7) / 130000

D'après les calculs, on constate que la chaleur de la réaction est négative donc endothermique, c'est à dire qu'il n'a pas rejet d'énergie puisque l'énergie cinétique de l'état final est inférieure à celle de l'état initial. Ces calculs nous affirment bien que la réaction produite est consommatrice d'énergie par excellence car les réactions ont lieu à une température de 600 à $700(^{\circ}C)$.

IV.6. Rendement de charge résidu et de produits finis de l'unité RFCC d'Alger.U530(1^{er} Janvier 2023)

Le rendement est un indice important pour toute production, le Tableau V.8 nous résume le rendement de l'unité RFCC de la raffinerie d'Alger pour le premier jour du mois de janvier.

Charge et produits (T/J)	Résidu BRA T/j	Gazoline	GPL	Gaz combustible	LCO	Slurry	Coke	Gaz Torches
01/12/2022	2775	1325	318	74	641	174	234	0
10/12/2022	3301	1431	412	84	737	219	406	11.927
20/12/2022	2738	1283	359	80	644	207	165	0
30/12/2022	2771	1300	357	82	633	199	200	0
01/01/2023	2835	1312	363	81	639	194	245	0
10/01/2023	2813	1324	355	82	645	174	234	0
20/01/2023	2821	1340	361	80	614	202	224	0
30/01/2023	2944	1355	365	86	676	197	264	0
01/02/2023	2945	1351	367	87	676	199	266	0
20/02/2023	2190	1015	223	61	533	150	208	0

Tableau IV.8: Variation du rendement de l'unité de craquage catalytique RFCC d'Alger



Figure V.2: Variation de rendement de RFCC pour une période de trois mois(prélèvements discontinu)

IV.6.1. Interprétations et discussions :

Au cours de cette intervalle de temps (1^{er},10,20,30 de chacun des mois de Décembre 2022, Janvier et Février 2023), on constate que le rendement évolue en fonction de la charge de résidu BRA. La conversion atteint son maximum pour une charge en résidu de **3301T/J** qui est pratiquement vers la fin de notre suivi. La plus faible conversion est obtenue avec une charge en résidu de **2190 T/J**.

On constate une augmentation drastique des produits légers lorsque la charge augmente ce qui s'explique par la légèreté de brute en question et la composition chimique de la charge de l'unité d'où la conversion élevée en essence et gaz ;

Le rendement optimal en gazoline est de 47.74 % de charge résidu à une valeur de alors que le rendement le plus faible est de 45.87 % de charge résidu de 2945T/J.

On peut expliquer l'augmentation de produits légers par la composition chimique de la charge (croissance de teneur en naphtènes et mois de paraffine d la fraction saturée) et l'objectif mise en place par le raffineur (mode gazoline ou mode distillat).

On constate aussi un rendement en baisse des produits lourds ce qui s'explique par la qualité du pétrole algérien qui est légers et facile à raffiner c'est pourquoi après la distillation atmosphérique, on a un résidu de densité faible au fond de la colonne de distillation atmosphérique. Le rendement en gasoil est diminué en raison d'une composition chimique de la charge qui pourrait avoir des cycles alkyles. Ces alkyles se détachent des structures et se comportent comme des paraffines ou des oléfines ainsi que le but de l'unité est d'orienter le craquage vers la production de gazoline (maximum d'essence (50%) et des GPL).

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

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

Conclusion

La complexité de l'opération de craquage catalytique met en jeu plusieurs méthodes dont permis elles les bilans thermiques, bilans de matière et l'analyse du taux d'activité du catalyseur qui a un rôle non négligeable dans le processus de conversion.

CHAPITRE V : SIMULATION DE LA SECTION REACTIONNELLE DE L'UNITÉ RFCC

Introduction

La simulation est une étape cruciale dans l'optimisation ou modélisation des procédés. L outils utilise pour la simulation est le simulateur permettant d'attribuer, de manière efficace et rigoureuse, les bilans matière et énergie sur les procédés, déchargeant ainsi l'ingénieur de calculs fastidieux et répétitifs. On comprend alors pourquoi ils constituent les outils de base pour la conception des procédés.

La plupart des simulateurs de procédés modernes sont conçus en sorte qu'ils respectent l'estimation des coûts d'investissement, de fonctionnement et dans un contexte de développement durable de l'impact sur l'environnement et la sécurité.

La conception d'une unité de production chimique est une opération complexe qui demande des moyens financiers et humains très importants. Dans le contexte actuel, un procédé industriel doit répondre à trois critères : l'économie, la sécurité et l'environnement. Ainsi,mécanisénouveauprocédéestdéveloppé,lerôledel'ingénieurconsisteàtrouverlesystèmele plus adapté non seulement en termes d'efficacité et de sécurité, mais aussi de coût et de rentabilité pour fabriquer le produit. A ce titre, la simulation peut être d'une aide très précieuse en prenant en charge et en traitant ces problèmes. Surtout lorsque de nombreuses variables sont en jeu (diversité des composants, complexité des interactions, non linéarité des phénomènes...etc.) [18].

Nous allons utiliser le simulateur HYSYS V14 pour simuler notre section réaction -régénérateur de l'unité RFCC en utilisant des données factuelles du mois de **Mai** tout en expliquant l'importance, la méthode d'utilisation de ce logiciel puis élucider les résultats et en discuter.

V.1. La simulation et le simulateur HYSYS

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système et d'en déduire le comportement du système physique analysé Un modèle n'est pas une représentation exacte de la réalité physique, mais il est seulement apte à restituer les caractéristiques les plus importantes du système analysé. Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour des modules suivants [19]:

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.

- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD pour Process Flow Diagram).

- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, etc.

- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles.

V.2. Objectif de simulateur HYSYS

Le simulateur HYSYS est le plus utilisé dans l'industrie chimique, pharmaceutique, pétrolière et gazière, notamment lors de la :

-Conception d'une nouvelle installation,

- Modification d'une installation existante,

- Revue d'une installation existante.

Pour réaliser une simulation avec ce simulateur, les étapes nécessaires sont :

-Chois de composés,

-Sélection d'un mode thermodynamique, Construction de PFD,

-Spécifications des courants et des unités,

-Exécution d'un programme de simulation.

Les modèles thermodynamiques sont souvent utilisés pour la détermination des propriétés thermodynamiques et volumiques ainsi que l'état des composés et des mélanges [19].

V.3. Mode de fonctionnement du simulateur HYSYS

A l'état stationnaire (steady state), la simulation statique d'un procédé vise à définir les propriétés des flux (débit, température) ainsi que les bilans de matière et d'énergie en régime stabilisé.

A l'état dynamique (dynamic state), La simulation dynamique d'un procédé vise à définir les propriétés des courants en fonction de temps pendant des situations transitoires ou le régime n'est pas stable.

Dans ce qui suit, on définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur HYSYS :

Flowsheet : c'est un ensemble d'objets flowsheet éléments (courant de matière, d'énergie, d'opération unitaire, des variables opératoire, qui constituent tout ou une partie de procédé simulé et qui utilise la même base de données thermodynamique.

Fluid Package : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leurs affecte les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs. Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.

Workbook : il permet d'avoir accès à l'information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.

Desktop : C'est l'espace principal de HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception. **Simulation case (fichier de simulation) :** c'est l'ensemble des fluides package et flowsheet éléments qui constituent le modèle [19].

Il existe 5 environnements de développement pour manipuler et mettre en forme l'information dans le simulateur:

-Environnement « Basis Manager »: cet environnement permet de créer et modifier & Fluid Package».

-Environnement « Oïl Characterization »: il est utilisé pour caractériser les fluides de type pétrolier.

-Environnement « Main Flowsheet »: il permet de définir la topologie du Flowsheet principal de la simulation. Il est utilisé pour placer et définir les différents courants, opérations unitaires et « Sub-Flowsheets» qui constituent le procédé simulé.

-Environnement « Sub-Flowsheet »: il permet de définir la topologie d'un sous ensemble particulier du schéma principal (un courant ou une opération particulière et des autresSub-Flowsheets).

-Environnement « Column »: c'est un objet particulier permettant de définir la topologie de l'opération unitaire colonne à distiller. Il possède ses propres « Flowsheet », « Fluid Package »,« PFD »et« Workbook ».

V.4. Simulation de la section FCC

V.4.1. Charge

Tableau V.1: Propriété de la charge.

Propriété	Assav 1		Méthode de test		
Point de fractionnement	360 +				
Gravité API	23,97		ASTM-1298		
	Gazole	RGO			
Débit (t/an)	106 00	894 00			
Gravité spécif.	0,8709	0,915			
Distillation, °C (% en			ASTM D86 pour le		
<u>volume liquide) :</u>			gazole lourd		
5%	301,8	318,7	ASTM D1160 pour		
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	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		

Le feed est de type Vacume Gas oil et d'API Gravity 0.5.

V.4.2. Catalyseur

Vanadium[ppmwt]	5000
Nickel [ppmwt]	444
Sodium[ppmwt]	3103
Iron [ppmwt]	5553
Copper[ppmwt]	57

Tableau V.2: Données de catalyseur. (Composition du catalyseur)

V.4.3. Configuration des opérations de la charge

 Tableau V.3: Configuration des opérations de la charge

Feed	Volume	Mass	Temperature	Presseur	Location
	Flow[barrel/d	Flow[Ib/	[C]	[Kpa]	
	ay]	hr]	[-]		
HVGO	21	286	462,8	7,264	Riser
Feed1	17312,7	2,38655e+0,5	175	601,3	Riser

V.5 simulation et résultats

La simulation déjà faite , nous présentons en image les étapes essentielles suivi du résultat afin de les confirmer

V.5.1. Spécifications :

Ce figure nous montre les données factuelles entrées pour la simulation.

Operation	Feed Conditions	s							
eeds ser/Reactor	Feed	Volume Flow [m3/h]	Mass Flow [tonne/h]	Temperature [C]	Pressure [kPa]	Location			
egenerator	104	143,5	134,0	276,2	201,3	Riser			
assure Control									
lver Options									
iver Console									
vanced									
Variables									
solve Commands									
stsolve Commands									
tsolve Commands	Total Feed and E	Dispersion Steam	Riser	Torch				Total	
tsolve Commands.	Total Feed and D	Dispersion Steam ume [m3/h]	Riser	Torch	0,0			Total	143,
stsolve Commands	Total Feed and D Fresh Feed Volu Fresh Feed Mas	Dispersion Steam ume [m3/h] ss [tonne/h]	Riser	Torch 143,5 134,0	0,0 0,0			Total	143, 134,
stsolve Commands	Total Feed and D Fresh Feed Volu Fresh Feed Mas Total Feed Volu	Dispersion Steam ume [m3/h] ss [tonne/h] me [m3/h]	Riser	Torch 143,5 134,0 143,5	0,0 0,0 0,0			Total	143, 134, 143,
stsolve Commands	Total Feed and D Fresh Feed Volu Fresh Feed Mass Total Feed Volu Total Feed Mass	Dispersion Steam ume [m3/h] ss [tonne/h] ime [m3/h] s [tonne/h]	Riser	Torch 143,5 134,0 143,5 134,0	0,0 0,0 0,0 0,0			Total	143, 134, 143, 143,
stsolve Commands	Total Feed and D Fresh Feed Volu Fresh Feed Mass Total Feed Volu Total Feed Mass Total Feed Preh	Dispersion Steam ume [m3/h] ss [tonne/h] ime [m3/h] s [tonne/h] ieat Duty [kl/h]	Riser	Torch 143,5 134,0 143,5 134,0 0000	0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0000			Total	143, 134, 143, 134, 0,000
tsolve Commands	Total Feed and I Fresh Feed Volu Fresh Feed Mass Total Feed Volu Total Feed Mass Total Feed Preh Total Feed Temp	Dispersion Steam ume [m3/h] ss [tonne/h] ime [m3/h] s [tonne/h] teat Duty [kl/h] perature [C]	Riser	Torch 143,5 134,0 143,5 134,0 0000 276,2 <6	0,0 0,0 0,0 0,0 0,0000 empty>			Total	143, 134, 143, 134, 0,000
tsolve Commands	Total Feed and I Fresh Feed Volu Fresh Feed Mass Total Feed Mass Total Feed Preh Total Feed Temp Steam Mass [to	Dispersion Steam ume [m3/h] ss [tonne/h] mme [m3/h] s [tonne/h] eeat Duty [kJ/h] perature [C] onne/h]	Riser 0,	Torch 143,5 134,0 143,5 134,0 0000 276,2 <¢ 2,675	0,0 0,0 0,0 0,0 0,000 empty>			Total	143, 134, 143, 134, 0,000
stsolve Commands	Total Feed and I Fresh Feed Volu Fresh Feed Mas Total Feed Volu Total Feed Volu Total Feed Peeh Total Feed Tem Steam Mass (to Steam to Total I	Dispersion Steam ume [m3/h] ss [tonne/h] me [m3/h] s [tonne/h] seat Duty [kl/h] perature [C] nne/h] Feed Ratio	Riser 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,	Torch 143,5 134,0 143,5 134,0 0000 0000 276,2 <e 2,675 -002</e 	0,0 0,0 0,0 0,0 0,000 empty>			Total	143, 134, 143, 134, 134, 0,000
stsolve Commands	Total Feed and I Fresh Feed Volu Fresh Feed Mass Total Feed Volu Total Feed Volu Total Feed Preh Total Feed Preh Steam Mass [to Steam to Total I Steam Tempera	Dispersion Steam ume [m3/h] ss [tonne/h] ime [m3/h] s [tonne/h] leat Duty [kl/h] perature [C] nne/h] Feed Ratio ture [C]	Riser 0, 0, 2,000e	Torch 143,5 134,0 134,0 0000 276,2 <e 2,675 0002 150,0</e 	0,0 0,0 0,0 0,0 0,000 empty>			Total	143, 134, 143, 134, 0,000

Figure- V.1: Fenêtre des informations liées aux spécifications de la charge

© Constant Ecat M Feed Metals Vanadium [ppmwt] Nickel [ppmwt] Sodium [ppmwt]	104 104 2.704	Constant Fee	d Metals			
Feed Metals Vanadium [ppmwt] Nickel [ppmwt] Sodium [ppmwt]	104 5,408 2.704					
Vanadium [ppmwt] Nickel [ppmwt] Sodium [ppmwt]	104 5,408 2,704					
Vanadium [ppmwt] Nickel [ppmwt] Sodium [ppmwt]	5,408 2,704					
Nickel [ppmwt] Sodium [ppmwt]	2.704					
Sodium [ppmwt]	'					
	0,0000					
Iron [ppmwt]	8,793					
Copper [ppmwt]	0,0000					
- Food Motol Totals a	nd Dinner			- Fauilibrium Catalust		
Feed Wetar Iotais a	Feed Source	Ripc	Feed From ECat	Vanadium [comwt]	750.0	
Vanadium (pomwt	5.402	5 262	4.646e-002	Nickel [ppmwt]	500.0	
Nickel [nnmwt]	2 704	2 673	3.097e-002	Sodium [ppmwt]	2800	
Sodium [ppmwt]	0.0000	-7.433e-002	7.433e-002	Iron (nomwt)	4000	
Iron [ppmwt]	8,793	8.694	9.911e-002	Copper [ppmwt]	20.00	
Copper (ppmwt)	0.0000	-1.239e-003	1.239e-003	copper (pp		
				Catalyst Inventory [kg]	1500	
	Restore	e Default Biases		Fresh Make Up Rate [tonne/h]	8 238e-003	
				Fauilibrium MAT [%]	68.00	

Figure V.2: Fenêtre des informations liées aux spécifications du catalyseur

•

Après la convergence on aura un système catalytique il nous manque seulement d'introduire le « FCC Feed » afin de terminer la simulation de la section Craquing, on trouve un résultat comme ce dessus :Spécifications de la convergence finale de l'unité.



Figure V.3: Spécifications de la charge entrée dans l'unité FCC.



Reactor Section				
Design Feed Data C	atalyst Operation Results			
Operation	Pressure Control		1	
Feeds	Reactor Pressure [bar_g]	1,200		
Riser/Reactor	Regenerator Pressure [bar_g]	1,203		
Regenerator	Regenerator - Reactor Pressure Difference [kPa]	0,3000		
Pressure Control	Regenerator - Riser Pressure Difference [kPa]	15,38		
olver Console				
Advanced				
O Variables				
Presolve Commands				
oscolve commands				
		v		EO Variables

Figure V.4: Schéma de l'unité de craquage catalytique par ASPEN HYSYS v14

Figure V.5:Représente les pressions de réacteurs et régénérateur

C Blend Properties at Selected Riser Location			
Biser			
rties D H D H I	104	Total	
Bulk Properties			
API Gravity	19,90		
Specific Gravity 60F/60F	0,9346	0,9346	
Basic Nitrogen [ppmwt]	2/9,5	279,5	
Total Nitrogen [ppmwt]	1214	1214	
Total/Basic Nitrogen Ratio	4,346	4,346	
Sulfur [wt %]	0,3527	0,3527	
Fraction of Feed Sulfur Processed	0,5000	0,5000	
Conradson Carbon Residue [wt %]	4,374	4,374	
Ramsbottom Carbon Residue [wt %]	3,273		
RI @Specified T Meas.			
RI Meas. Temperature [C]			
RI @20C Calc. from Lab Data			
RI @20C Est. from Bulk Prop.	1,52457		
Ca Meas.			
Ca Est. from Total Method	18,85		
Viscosity, cSt@210F Lab.			
Viscosity, SUS@210F Lab.			
Viscosity, cSt@210F Est.	12,24		
Vanadium Content [ppmwt]	5,408	5,408	
Nickel Content [ppmwt]	2,704	2,704	
Sodium Content [ppmwt]	0,0000	0,0000	
Iron Content [ppmwt]	8,793	8,793	
Copper Content [ppmwt]	0,0000	0,0000	
D1160 VABP [C]	479,9		
K Factor Based on D1160 VABP	11,84		
K Factor Based on D2887 50% Point	11,78		
Hydrogen Content [%]	11,99		
Molecular Weight	434,6		
% of Blended Fresh Feed Aromatics in Each Feed [%]	100,00		
% of Blended Fresh Feed H in Each Feed [%]	100,00		
Distillation Data			
D2887 Initial Point [C]	303,9		
D2887 5% Point [C]	340,0		
D2887 10% Point [C]	376,1		



Les résultats nous ont montré la capacité du logiciel Aspen HYSYS a donné des résultats assez proches de la réalité et à partir desquels on peut prendre des décisions dans un contexte de surveillance.

Dans toutes ses principales de simulation, ce travail a donné des résultats largement satisfaisants.

Conclusion : Des résultats satisfaisants et une optimisation réglant qui permettra aux ingénieurs de bien modifier et suivre les performances de l'unité. Le logiciel permet non seulement de nous guider mais aussi une rassurance sur la modélisation des sections de l'unité. On peut utiliser ces données de simulation comme données d'entrées de l'unité RFCC.

DISCUSSIONS ET PROPOSITIONS

Nous avons effectué des suivis et simulations pour étudier les paramètres opératoires du réacteur-régénérateur. Nous avons constaté que la température et la concentration de l'alimentation avaient un impact significatif sur le taux de conversion et la production de produits. En augmentant la température de l'alimentation, le taux de conversion et la production de produits ont augmenté. Cependant, une augmentation excessive de la température de l'alimentation a entraîné une diminution de la production de propylène et une augmentation de la production de la production de coke.

Nous avons effectué des bilans pour situe l'état thermodynamique de la section **réacteurrégénérateur** et le résultat est que l'objectif de l'unité n'est pas atteint à 100 car il y a une production excessive de produit légers que des produits lourds pourtant le diesel est demandé et moins produit.

Nos résultats ont montré que les paramètres opératoires du réacteur-régénérateur ont un impact significatif sur le rendement et la qualité des produits. Les conditions opératoires optimales varient en fonction des objectifs de production, tels que la maximisation de la production de propylène ou la minimisation de la production de coke. Nos résultats sont cohérents avec une étude similaire qui a également utilisé la méthode de surface de réponse pour optimiser les conditions opératoires du réacteur-régénérateur.

En conclusion, nous avons étudié et vérifié les paramètres opératoires du réacteurrégénérateur dans une unité de craquage catalytique fluide. Nous avons constaté que la température et la concentration de l'alimentation sont des paramètres importants, pour maitriser le rendement il faut ajuster ces paramètres et suivre leur évolution.

Vu que le Brent du Sahara est légers et facile à raffiner mais complique parfois à trouver des produits désirés en quantité et en qualité surtout les produits lourds ; pour ce faire il faut un prétraitement de la charge mais mettre l'accent particuliers sur sa densité, sa température qui sont les clefs d'un bon rendement.

Il faut aussi des analyses régulières de l'activité du catalyseur pour ainsi que de la charge pour procéder à des simulations afin de modéliser en continues but de voir l'unité à son optimum.

CONCLUSION GENERALE

Parlant des raffineries modernes sans pour autant parler sur l'unité de craquage catalytique(RFCC) et son importance, c'est comme donner des instructions à un sourd muet sans ses appareils auditifs.

Vu son importance dans les raffineries, le RFCC de par sa complexité, use des financements importants et une mains d'œuvre qualifiée de taille.

Notre présence sur le terrain nous a permis non seulement d'acquérir des connaissances du domaine avec toutes ses diversités et unités mais aussi de bien nous imprégner dans la vie professionnelle et la recherche scientifique ainsi d'apporter des solutions.

L'étude et suivi des paramètres opératoires de l'unité, nous a permis de répertorier ceux qui sont importants et accessibles à l'exemple de la température d'entrée et la densité de la charge, le taux de circulation du catalyseur, le delta du coke ainsi que l'activité du catalyseur. D'après nos résultats, on peut dire que pour une conversion normale, il suffit de bien contrôler la température d'entrée de la charge pour éviter l'augmentation du taux de conversion qui entrainera une conversion excessive des produits légers (dont l'Algérie n'en manque pas : essence et gaz).

La simulation par le HYSYS 14 nous a rassurer sur l'efficacité du logiciel à modéliser le réacteur et régénérateur qui sont le poumon de l'unité.

Pour éviter une formation importante de coke qui augmentera la quantité du catalyseur à régénérer (qui n'a pas une activité élevée)ce qui ne permet pas une bonne réaction ; il faut contrôler le taux de circulation du catalyseur.

Une fois contrôler ses paramètres, il faut de temps à autre procédés au simulation pour une modélisation et optimisation de l'unité et suivre ces derniers avec le design.

Toute fois les solutions sont innombrables pour un bon rendement de qualité, nous supposons que la maitrise des paramètres opératoires et un catalyseur de qualité même après régénération conserve une activité élevée, nous permet en grande partie éviter l'excessivité des produits légers d ou le but de l'unité en fonction du marché.

La légèreté de brend du Sahara n'est-elle pas en partie responsable de cette densité de la charge BRA ? Sinon y a-t-il pas de solution alternative pour y remédiera part son traitement après la distillation atmosphérique(U100) ?

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sonatrach, 22 03 2017. [En ligne]. Available: www.sonatrach-dz.com.
- [2] wikipedia, « wikipedia,» 22 03 2017. [En ligne]. Available: fr.wikipedia.org/Raffinerie d'Arzew .
- [3] J. E. Moudjahid, « Journal El Moudjahid,» 23 01 2012.. [En ligne]. Available: www.Journal El Moudjahid.com/Reprise des activités de la raffinerie d'Adrar,.
- [4] M. Amina, « Etude de vérification des paramètres de fonctionnements de la Colonne C302 de l'unité Gas-plant de la raffinerie d'Alger », Boumerdes, Boumerdes: Mebarki Amina, 2015/2016.
- [5] SONATRACH, Manuel d'exploitation de l'unité RFCC de la Raffinerie d'Alger, Alger, 2021.
- [6] A. e. Idris, «Verification des parametres operatoires du reacteur, regenerateur et de la colonne de l unite RFCC de la raffinerie d Alger,» p. 29 et 32, 2022.
- [7] M. A. F. e. T. A. Al-Sahhaf, «Fundamentals of Petroleum Refining",» (Elsevier, 2010).
- [8] R. L. &. D. J. Smith, « Handbook of Petroleum Processing,» Springer Science & Business Media., pp. p. 74-75., (1998)..
- [9] E. Furimsky, « "Catalytic Cracking",,» *Handbook of Petroleum Processing, Springer,*, pp. p. 61-62., 2006,.
- [10] M. L. Y. L. H. W. X. L. S. &. W. Z. Tao, « Effects of operating parameters on the performance of a riser reactor for fluid catalytic cracking. Fuel,» pp. , 226, 401-408., (2018)..
- [11] R. Sadeghbeigi, «Fluid Catalytic Cracking Handbook: An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units",» *Gulf Publishing Company*, , 2012.
- [12] J. H. G. a. G. E. Handwerk, «"Petroleum Refining: Technology and Economics",» 2001.
- [13] Sonatrach, «Document d'exploitation et de réhabilitation de la raffinerie d'Alger,» 2020.
- [14] B. V. &. J. S. D. Vora, «Refining Processes Handbook.,» *Gulf Professional Publishing.*, pp. p. 539-540., (2015)..
- [15] X. H. G. H. e. a. Y. Sun, «"The effect of temperature on the coke structure evolution over zeolite catalysts during catalytic cracking of n-hexane,," "Chemical Engineering Science, vol. 182., pp. pp. 68-76, 2018.
- [16] B. V. &. J. S. D. Vora, « Refining Processes Handbook.,» *Gulf Professional Publishing*. , pp. p. 539-540., (2015)..
- [17] M. Banares, Catalyst today.
- [18] S. Gourmelon, «« Méthodologie d'analyse et de rétro-conception pour l'amélioration énergétique des procédés industriels »,,» 2015..
- [19] M. E. H. Jr., Process Simulation and the Aspen HYSYS Software", John Wiley & Sons, 2011.
- [20] B. V. &. J. S. Vora, «Refining Processes Handbook,» *Gulf Professional Publishing*, pp. 539-540, 2015.
- [21] Raffinage., «Jeune Afrique,» 22 03 2017. . [En ligne]. Available: http://economie.jeuneafrique.com/.