

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Master

Présenté par

TLIBA Azzedine

&

DAAS Oussama

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés-Raffinage

*Calcul de vérification des paramètres de fonctionnement de
la colonne de fractionnement C 203201 de l'unité RFCC de
la raffinerie d'Adrar*

Devant le jury :

Mr. MIMOUN	Hadj	Prof	UMBB	Président
Mr. BEN TAHAR	Nourredine	Prof	UMBB	Examineur
Mme. BEDDA	Kahina	MCA	UMBB	Encadreur

Année Universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je dois remercier **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné l'envie, la volonté, la force, le courage et la patience pour mener à terme ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements pour tout les personnesont participé à notre formation Scientifique, depuis la première année licence jusqu'a la deuxième année master.

Nous adressons tous nos sincères remerciements à notre encadreur **Mme BEDDA Kahina** , pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous proposant ce sujet, comme nous lui exprime notre reconnaissance pour avoir dirigé ce travail, pour ses aides, pour ses bonnes orientations et ses bons conseils.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur **MIMOUN Hadj**, pour l'intérêt qu'il a porté d'accepté de juger et de présider le jury de la soutenance de ce mémoire. Nous tenons également à remercier Monsieur **BENTAHAR Noureddine** ,qui a pris la peine d'examiner ce travail et nous l'assurant que ses critiques auront le plus grand intérêt de notre part et que leurs conseils seront suivis et pris en considération.

Nous ne pourrons terminer ces remerciements sans y associer nos familles et nos amis sans exception.

Je dédie ce mémoire à :

- Mes parents :

* Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

*Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

* Mes frères **ABDALLAH , ALI , MOHAMED**
Et ma petite sœur **malak** qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité, sans oublier Le plus beau **AYOUB** .

*Mes enseignants d'Université qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

*Tous la famille **TLIBA** .

*Tous mes proches, mes chers amis , mes collègues. et surtout mon binôme **Oussama** .

TLIBA Azzedine

Dédicaces

Nous dédions ce travail :

A mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A ma familles

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

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

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

DAAS Oussama

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Nomenclature

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I :Présentation de la raffinerie d'ADRAR

1. INTRODUCTION	2
1.1. Description de la société SONATRACH.....	3
1.2. Situation géographique de la raffinerie d'ADRAR "RA1D".....	4
1.3 . Capacité de traitement et de production de la raffinerie	5
1.4 . Charge (pétrole brut).....	6
1.5 . Principe de fonctionnement de la raffinerie.....	8
1.6. Principales installations de la raffinerie.....	8

Chapitre 2 : La Rectification

1.Introduction	11
1.1.Qu'es ce qu'une distillation ?.....	11
1.2.On distingue trois grands types de distillation.....	11
2.Rappel théorique	12
2.1. Équilibre liquide-vapeur.....	12
2.2. Corps pur.....	13
2.3. Système avec plusieurs composés	13
2.4. Coefficient de partage et volatilité relative	13
2.5. Systèmes idéaux	14
2.6. Systèmes non idéaux	15
2.7. Azéotropes	15
2.8. Diagramme d'équilibre liquide vapeur d'un mélange.....	16
2.9. Notion de bilans de matière et énergétique	18
3.La rectification	22
3.1. Mécanisme De fonctionnement de la rectification.....	22
3.2. Bilan de matière des différentes zones de la colonne de rectification	24
3.3. Notion de plateaux	26
3.4. Détermination du nombre de plateaux théoriques	27

SOMMAIRE

3.5. Nombre de plateau réels	29
3.6. Classification des colonnes de rectification.....	29
4. Contrôle de la marche d'une colonne.....	34

Chapitre 3 : Généralités sur le craquage

1.Introduction.....	38
2.Principe de craquage.....	38
3.Les différents types de craquage.....	38
3.1.Craquage par voie thermique.....	38
3.2.Craquage par voie catalytique.....	39
4.Craquage catalytique.....	39
4.1.Définition.....	39
4.2.Historique.....	39
4.3.Craquage des principales familles d'hydrocarbures.	40
5.Technique de craquage catalytique.....	43
6.Les procédés de craquage catalytique.....	47
7.Les types de catalyseurs industriels.....	49
8.Les caractéristiques et les propriétés principales des catalyseurs.....	51
9.Désactivation et régénération des catalyseurs.....	54

Chapitre 4: Description du L'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar

1.Introduction.....	56
2.Description du procédé de craquage catalytique RFCC.....	56
2.1.Section réaction – régénération.....	59
2.2.Section de fractionnement.....	66
2.3.Section de gestion de catalyseur.....	68
3.Le Catalyseur du craquage catalytique.....	69
4.Formation de coke.....	76
5.Les Produits finis issus du procédé RFCC.....	77
6.Caractéristiques des produits.....	77
7.Trois équilibres à respecter dans le procédé	77

Chapitre 5 : Partie calcul

1. Introduction.....	78
2.Calcul de la colonne de fractionnement.....	78
2.1.Nombre de plateaux.....	78
2.2.Quantité de vapeur d'eau.....	78
2.3.Température au sommet de la colonne.....	79
2.4.Température de soutirage du gas-oil léger.....	80
2.5.La température au fond de la colonne.....	80
2.6.Bilan thermique de la colonne.....	81
2.7.Dimensionnement de la colonne.....	82
2.8.La section de la colonne.....	84
2.9.La hauteur de la colonne.....	85
• Conclusion générale.....	87
Références bibliographiques	

Liste des tableaux

- **CHAPITRE 1 :**

Tableau 1.1 capacité de production de la raffinerie.....6

Tableau I.2 : les principales spécifications du pétrole brut de SBAA bassin.....7

Tableau I.3 : Les principales caractéristiques du brut mélangé.....7

- **Chapitre 3 :**

Tableau 3.1 : Principales réactions des différentes familles d'hydrocarbures en CC.....42

Tableau3.2 : Propriétés catalytiques fondamentales.....52

- **Chapitre 4**

Tableau 4.1 : Caractéristique de certaines zéolithes utilisées dans le raffinage.....72

Tableau 4.2 : La composition et les caractéristiques structurales de quelques zéolithes.74

- **Chapitre 5:**

Tableau 5.12. Bilan thermique de la colonne de fractionnement pour l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar.....81

Liste des figures

- **CHAPITRE 1**

Fig.I.1 : Schéma synoptique de la raffinerie d'adrar	3
Fig.1.1- carte géographique SONATRACH en Algérie	4
Fig 1.3 organisation générale de la raffinerie.....	9

- **Chapitre 2**

Figure2.1: Schéma générale de la colonne de rectification.....	12
Figure 2.2: Point d'ébullition : Maximum (a) et Minimum(b) Mélange azéotrope ...	16
Figure 2.3: Exemple de diagramme carré.....	16
Figure 2.4 : Exemple de diagramme ternaire.....	17
Figure 2.5: exemple de la courbe isotherme d'équilibre liq-vap.....	17
Figure 2.6 : exemple de la courbe isobare d'équilibre liq-vap.....	18
Figure2.7 : Représentation graphique de la droite d'alimentation sur le diagramme d'équilibre d'un mélange binaire idéal sous la pression P.....	21
Figure 2.8: schéma explicatif des différentes zones de la colonne.....	23
Figure 2.9: débit de vapeur et liquide arrivant et quittant un plateau.....	26
Figure 2.10 : explication de la notion de plateau théorique.....	26
Figure 2.11: diagramme explicatif de la méthode de McCabe et Thiele.....	28
Figure 2.12:Diagramme explicatif de la méthode de ponchon et savarit.....	28
Figure2.13: Plateau perforé (sieve or perforated tray).....	30
Figure 2.14: Plateau à cloches(bubble-cap tray).....	30
Figure2.16:Modes d'écoulement du liquide sur un plateau.....	31
Figure 2.17: Plateau perforé avec déversoirs centraux pour un écoulement du liquide en double passe.....	31
Figure2.18: Exemples de garnissages en vrac.....	33
Figure 2.19: Exemples de garnissages structurés.....	33
Figure 2.20 : Régulation du chauffage par de la vapeur d'eau.....	35
Figure 2.21 : Régulation de la température de condensation.....	35
Figure 2.22: Régulation de pression dans une colonne sous pression.....	36

- **Chapitre 3 :**

Figure 3.1 : Schéma générale d'une unité de craquage catalytique.....	44
Figure 3.2 : Quelques types de catalyseurs.....	50

- **Chapitre4**

Figure 4.1 : Vue partielle des sections Réacteur/Régénérateur et Fractionnement....	57
Figure 4.2 : Section réaction / régénération.....	58
Figure 4.3 : Section de fractionnement.....	58
Figure 4.4 : Le réacteur 203201 (unité RFCC).....	62
Figure 4.5 : Le régénérateur 203101 (unité RFCC).....	65
Figure 4.6 : Structure générale d'une zéolithe.....	71
Figure 4.7 : Structures Chimiques des Zéolithes.....	71
Figure 4.8 : Schéma de la composition des catalyseurs de FCC et de leur fonction....	75

Liste des abréviations

A203 201 : Aéroréfrigérant 203 201BRA : Brut Réduit Atmosphérique CC : Craquage

Catalytique

CDU : Unité de distillation atmosphérique

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

CRU : Unité de Reformage catalytique de naphta

d : Densité

DY : Délaminage Y (zéolithe

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

D-203 203 : Ballon de séparation 203 203

D203 201 : Ballon tampon D203 203 : Ballon de séparationE- 203 202 : Echangeur 203 202

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

FAU : Faujasite type de zéolithe

HC : Hydrocarbures

HCO : Heavy Cycle Oil

Jet A1 : Carburant pour aviation (kérosène)

LCO : Light Cycle Oil

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

MA : micro activité

MI203 202 : Mixeur 203 202

NOR : Indice d'octane recherche

P-203 202 : Pompe 203 202

RA1D : Raffinerie d'ADRAR

REHUSY : Zéolite réutilisée

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

REY : Rare Earth Zéolithe

RFCC : Résidu fluidisé du craquage catalytique

RSV : Résidu sous vide

R203 102 : Régénérateur 203 102

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

TEP : Tonnes Equivalent Petrol

T.C.C: Thermoform catalytic cracking

U203 : Unité de craquage catalytique

201 U202 : Unité de reformage catalytique

202 C203 102 : Colonne de fractionnement

203 U201 : Unité de distillation atmosphérique

203 102 R203 102 : Réacteur 203 102

Introduction générale

Introduction

Introduction

L'industrie du raffinage met en œuvre des techniques de séparation et de transformation chimiques permettant de produire à partir du pétrole brut un éventail complet de produits commerciaux tels que les gaz, les carburants, les huiles, les bitumes et autres. L'agencement logique des différentes opérations de traitement du brut constitue le schéma d'une raffinerie de pétrole.

La structure d'une raffinerie évolue constamment pour satisfaire la demande quantitative et qualitative d'un marché de l'énergie de plus en plus exigeant. Dans ces conditions, les recherches ont abouti aux procédés de conversion moléculaire, le craquage catalytique à lit fluidisé en est l'un des plus importants, il est souvent considéré comme étant le cœur des raffineries modernes et joue un rôle économique primordial. Le but du procédé de craquage catalytique est la conversion des coupes lourdes en coupes plus légères en vue de l'amélioration du rendement de la raffinerie en carburants.

L'unité de craquage catalytique à lit fluidisé RFCC a été introduite en Algérie dans le cadre de la construction de la raffinerie d'Adrar en 2006. Cette unité comprend une colonne de fractionnement principale dont le rôle est la séparation des effluents réactionnels. L'objectif de la présente étude est de faire un calcul de vérification des paramètres de fonctionnement de cette colonne de séparation.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est une présentation générale de la raffinerie d'Adrar,
- Le deuxième chapitre concerne la distillation.
- Le troisième chapitre a été consacré au procédés de craquage en particulier le procédé de craquage catalytique à lit fluidisé.
- Une description détaillée de l'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar est donnée dans le chapitre quatre.
- La méthode et les résultats de calcul de la colonne principale de fonctionnement sont présentés dans le chapitre cinq.

Chapitre 1

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE

Introduction

En mai 2007, l'Algérie a lancé le démarrage de la raffinerie d'Adrar, fruit d'un partenariat sino-algérien entre le groupe Sonatrach et la « China National Petroleum Corporation ». Elle est implantée dans la région de Sbaa à 1400 km au sud-ouest d'Alger d'une capacité de traitement de pétrole brut de 600 000 tonnes par an, en provenance des gisements du bassin de Touat.

L'industrie pétrolière consiste en majeure partie à l'opération de raffinage, qui désigne l'ensemble des traitements et transformation visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale, selon l'objectif visé. En général, ces procédés sont réunis dans une raffinerie qui est l'endroit où l'on traite le pétrole pour extraire les fractions commercialisables.

La raffinerie d'Adrar utilise le procédé de craquage catalytique à lit fluidisé, une technologie toute récente en Algérie qui permet de valoriser le résidu lourd atmosphérique. Elle assure les besoins en carburants pour le sud-ouest et le centre du Sahara et contribue ainsi au développement économique de la wilaya d'Adrar.

La raffinerie d'Adrar est construite sur une superficie de 37 hectares. Elle dispose d'une unité de distillation atmosphérique et de séparation des gaz, d'une unité de reformage catalytique, d'une unité de craquage catalytique du résidu atmosphérique, d'un laboratoire, des utilités et d'un parc de stockage (Figure I.1) [1]

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE

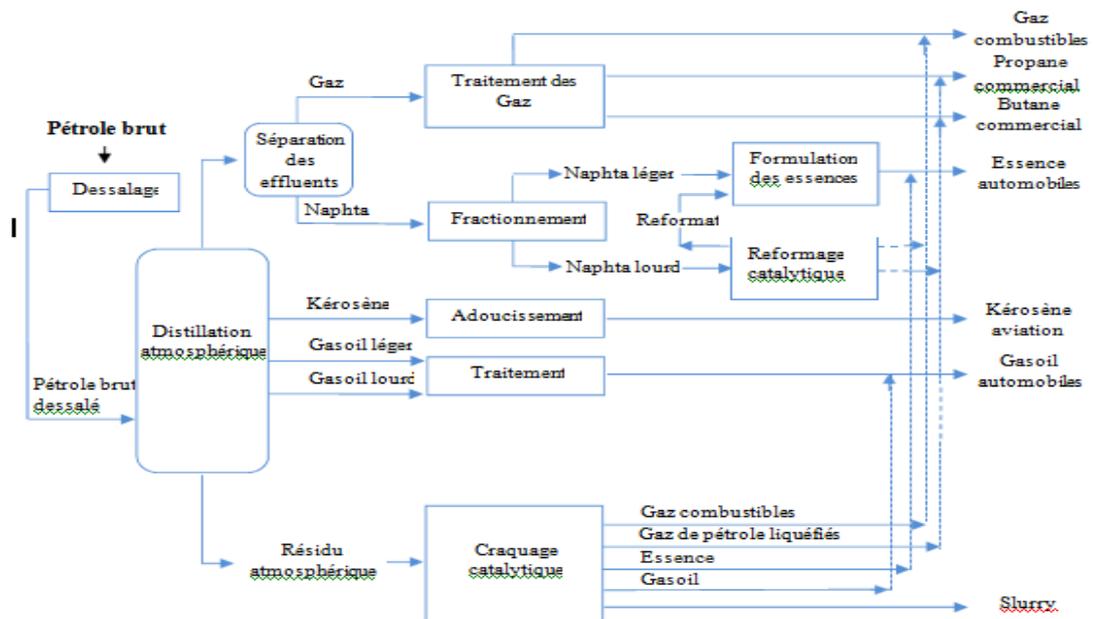


Figure I.1 : Schéma synoptique de la raffinerie d'Adrar

Une raffinerie doit être conçue pour traiter une gamme assez large de brut. Elle peut être simple ou complexe, constituée de quelques unités de traitement ou bien de plusieurs.

L'Algérie est l'un de ces pays producteurs de pétrole. Elle fait partie de l'OPEP. L'Algérie dispose des plusieurs raffineries : La Raffinerie d'Alger, La Raffinerie de HASSI MESSOUD, La Raffinerie d'ARZEW, La Raffinerie de SKIKDA et enfin la Raffinerie d'adrar (RA1D).Elles sont gérées par SONATRACH-activité aval-Division Raffinage.

1.1 -Description de la société SONATRACH : [1]

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

SONATRACH est la première entreprise du continent Africain . Elle est classée 12ème parmi les compagnies pétrolières mondiales . Sa production globale (tous produits confondus) est d'environ 160 millions de Tap (tonnes équivalent pétrole) en 2015 Ses activités constituent environ 52%du PNB de l'Algérie. Elle emploie 122 580 personnes dans l'ensemble du groupe.

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE

La société SONATRACH cumule une longue expérience dans le raffinage du pétrole depuis plus de 50 ans . Pour la maîtrise de ses installations , la SONATRACH bénéficie de retour d'expérience de ses 50 ans d'exploitation et de maintenance d'installations d'hydrocarbures , ainsi que des l'expérience acquise sur les sites de raffinage de pétrole et de compétences de ses équipes techniques , qu'elle peut diligenter à tout moment en cas de nécessité

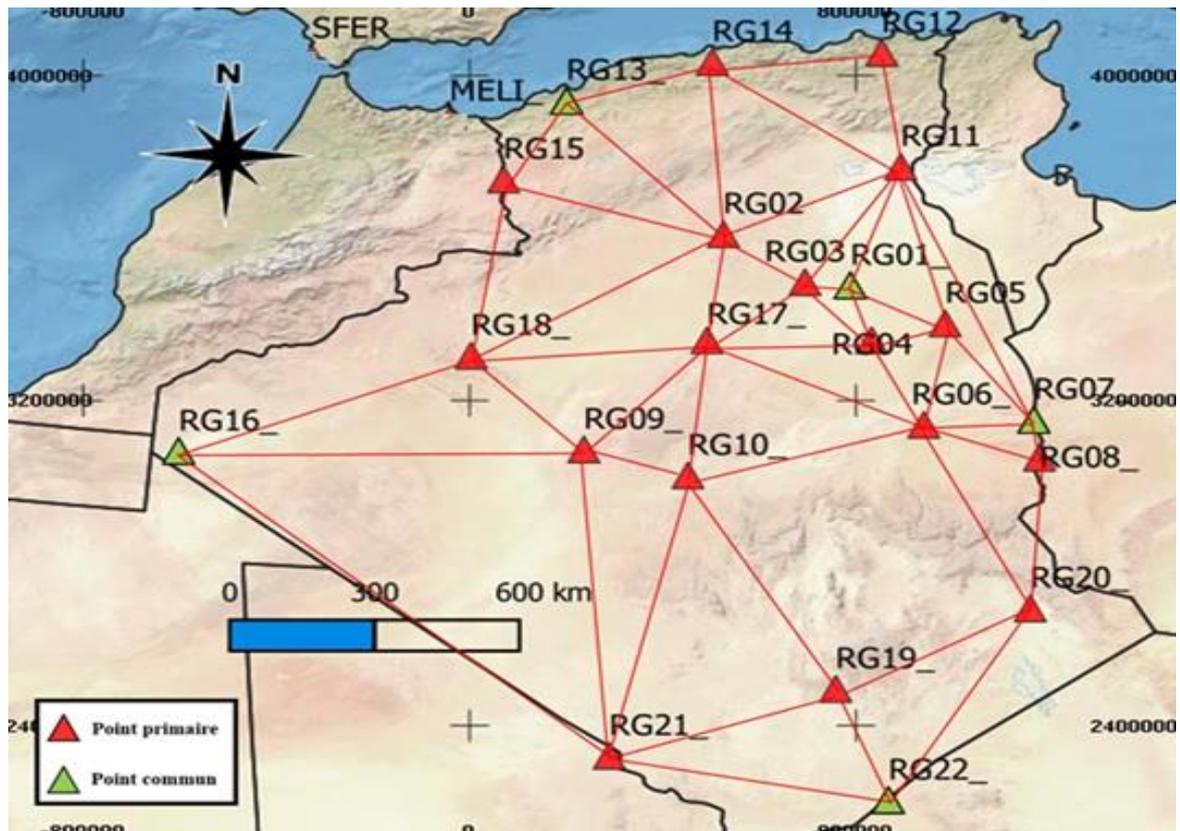


Fig.1.1- carte géographique SONATRACH en algérie

1.2. - Situation géographique de la raffinerie d'ADRAR "RA1D" : [1]

La raffinerie de SBAA (W.ADRAR) est implantée sur une surface totale 84 hectares dont 37 hectares sont occupés par des installations de production. Elle est située sur le territoire de la Commune de SBAA à quelques 44Km au nord de la ville d'Adrar.

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE

1.2.1- Les coordonnées géographiques : [1]

Longitude 00° 11' ouest

Latitude 27° 49' nord

Altitude moyenne est de 275 mètres

Le site de la raffinerie est situé en plein désert du guebi , a quelques 900 m d'une zone agricole rattachée en village de SBAA , situé à l'ouest du site.

Elle est limitée :

Au Nord : par la daïra de Tsabit

Au sud : par la commune de Gourara

A l'ouest : par la commune de Sbaa

A l'est : par un terrain non urbanisé

Hormis cette zone agricole , le paysage est un no man's land

, dépourvu de toute végétation d'habitation ou d'activités .

1.2.2- Les conditions climatiques témoignent de cettésituation : [1]

Pluviométrie maxi 16mm/ an

Humidité moyenne annuelle 20.5 %

Température moyenne annuelle 28.6 °C

1.3.- Capacité de traitement et de production la raffinerie : [2]

1.3.1.- Capacité de traitement : [2]

La capacité annuelle de traitement de la raffinerie de SBAA est de 600 000 Tonnes environ de pétrole brut pendant une période d'année en continu par jour de vingt quatre (24) heurs.

- 75 tonnes par heure (t/h).

- 1800 tonnes par jour (t/j).

12500 barils par jour (b/j)

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE

1.3.2 - Capacité de production: [2]

Tableau I.1 capacité de production de la raffinerie

Produit	Quantités tonnes /ans
Propane	20 500
Butane	32 500
Essence super	10 000
Essence normale	208 300
Kérosène	30 000
Gasoil	238 400
Mazout	13 000

1.4- Charge (pétrole brut) : [1]

Le pétrole est stocké dans 03 réservoir a toit flottant , d'une capacité nominale de 6000 m3/bac correspondant à une autonomie d'exploitation de sept (07) jours environ Ces bacs sont équipés de tous les accessoires et systèmes de régulation , de commande et de sécurité

La capacité nominale de traitement est de douze mille cinq cent (12 500) barlis/jour de pétrole brut des gisement situés dans la cuvertte de **sbaa , hassi ilatou , dechiera , OTRA**

Le brut de différents gisements (sbaa , **dechiera**, Hassi illatou, et OTRA) peut être classé dans la catégorie des pétroles mixtes. C'est un brut léger de densité 0.834 g/l à 20°C, et ce pétrole brut est une sorte de faible teneur en soufre. Ces principales spécifications sont :[2]

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE

Tableau 1.2 : les principales spécifications du pétrole brut de SBAA bassin

caractéristiques	spécification
Densité à 20°C	0.834 g/l
teneur en NaCl	8 mg/l
teneur en soufre	0.14 mg/l
acidité	0.04 mg KOH/g

Le brut traité est classé comme étant un brut aromatique à faible teneur en soufre. La raffinerie est alimentée en pétrole brut mélangé à partir des différents gisements, leurs principales caractéristiques sont:

Tableau 1.3 : Les principales caractéristiques du brut mélangé

Caractéristiques	Résultats
Degrés API°	40.11
Densité à 20°C	0.8206 g/cm ³
Viscosité à 20°C	22.46 mm ² /s
Point de congélation	-28 °c
Soufre	2.56%
Nitrogène	< 0.002%
Eau	899.3 µg/g
Point de flash	0.12%
Acidité	<0.02 mg KOH/g
Salinité	7.6 mg NaCl/l
Concentration en paraffine	9.74%

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE

1.5.- Principe de fonctionnement de la raffinerie : [2]

- La conception de l'installation de la raffinerie est basée sur les principes :

1. La continuité de production de la raffinerie; selon leur capacité annuelle.
2. La valorisation de la totalité du résidu de l'unité de distillation atmosphérique en produits raffinés ; et particulièrement la maximisation du gasoil,
3. Autonomie du fonctionnement de la raffinerie (toutes les utilités requises pour le fonctionnement des installations sont produites par la raffinerie, à l'exception du gaz naturel qui provient du champ de gaz de SONATRACH de l'unité de déshydratation de SBAA,
4. L'eau brute destinée au différents usage (eau réseau incendie, eau traitée pour refroidissement et production de la vapeur, eau potable) provienne des trois forage situes à un (01) km d'environ coté nord-est de la raffinerie,
5. Le traitement des eaux déminéralisées pour la production de vapeur se fait à l'unité du traitement des eaux et seront pompées vers les chaudières via deux bacs de stockage d'une capacité de 200 m³ pour chaque bac,

La production de vapeur pour satisfaire les trois turbines de production d'énergie électrique et vapeur stripping des unités combinés. La production de vapeur est assurée par trois chaudières; deux en service et l'autre en en arrêt avec un appoint de l'unité RFCC (Résidu Fluide Craquage Catalytique).

1. L'énergie électrique est produite par trois turbos génératrices deux en service et l'autre en arrêt.
2. L'air comprimé (purifié, non purifié, et le nitrogène) pour l'utilisation de l'air instrument et régénération des catalyseur des réacteur de l'unité de reformage et de craquage catalytique. La production de l'air comprimé est assurée par trois compresseurs deux en service et l'autre en arrêt,
3. Toutes les motos pompes sont doublées; pour assurer une production continue.

1.6. Principales installations de la raffinerie : [2]

La raffinerie de SORALCHIN est constituée de deux grandes parties principales; qui sont:

- . Les utilités.
- . Les unités de production.

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE

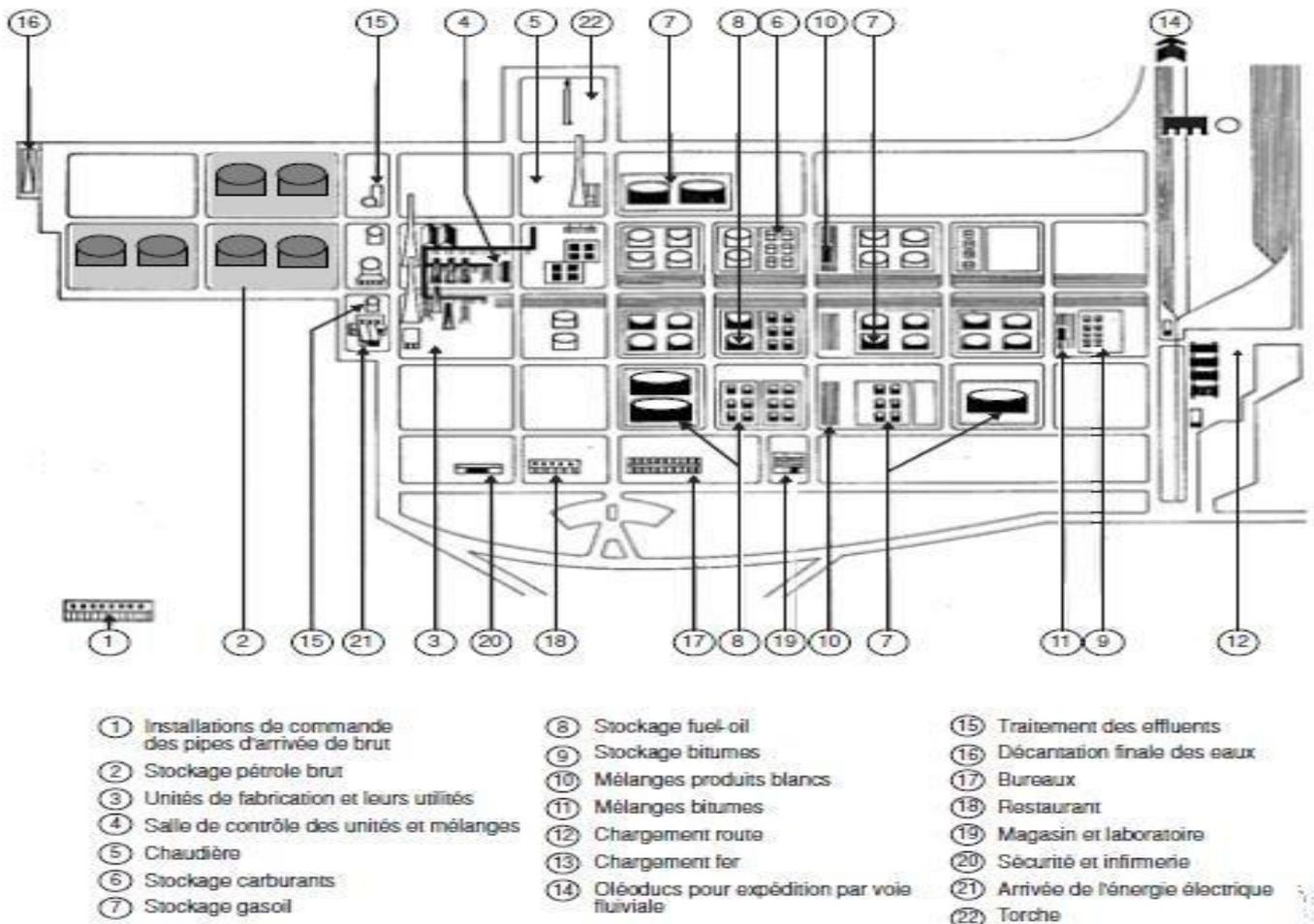


Fig I.3 organisation générale de la raffinerie

1.6.1. Utilités de la raffinerie: [2]

Les utilités nécessaires pour le fonctionnement de la raffinerie sont composées des unités suivantes:

- 1- Unité de traitement des eaux, 2- Unité de production de vapeur,
- 3- Unité de production d'énergie électrique, 4- Unité de production d'air comprimé.

1.6.2. Unités de production : [2]

Les unités de production ou de raffinage renferment les unités suivantes:

Unité de distillation atmosphérique combinée avec unité de séparation de gaz;

Unité de reformage catalytique;

Unité de craquage catalytique.

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE

1.6.2.1 Unité de distillation atmosphérique (Topping): [2]

C'est l'unité mère de la raffinerie, ainsi qu'elle est la première unité qui reçoit le pétrole brut après le stockage, leur rôle principal est la réalisation du fractionnement du pétrole brut en différents produits. Elle est conçue pour traiter 600 000 tonnes de brut par an (sa capacité limite est de 700 000 tonnes par an tandis que sa capacité minimale est de 420 000 tonnes par an). Elle occupe une surface majoritaire de la raffinerie.

L'unité de distillation atmosphérique et de séparation des gaz est composée de deux sections :

- La distillation atmosphérique qui permet la séparation des constituants du pétrole brut en exploitant les différences de volatilité dans une colonne de fractionnement.
- La section de séparation des gaz pour la stabilisation du naphta et la séparation des gaz de pétrole liquéfiés. Elle est constituée d'un dééthaniseur, d'un dépropaniseur et d'un dépentaniseur.

Les principaux produits de cette unité sont : la charge de l'unité de reformage catalytique, la charge de l'unité de craquage catalytique (Résidu atmosphérique > 360 °C), le kérosène d'aviation, le diesel, le propane et le butane commercial [2].

Spécifications du brut traité : voir le tableau 1.2

1.6.2.2 Unité reforming catalytique : [2]

L'unité reforming catalytique est conçue pour traiter la charge naphta produite par l'unité distillation atmosphérique. Les produits de l'unité sont essentiellement du carburant sans plomb à haut indice d'octane : NO=96 dénommé couramment : super sans plomb, des L.P.G, du naphta léger (light naphta), naphta raffiné : fond de colonne (fond de colonne d'évaporation), des gaz incondensables (combustible pour fours de l'unité) et de l'hydrogène (pour réactions du procédé).

1.6.2.3. Unité de craquage catalytique: [2]

L'unité craquage catalytique est la troisième unité de production de la raffinerie. Elle traite le résidu atmosphérique, sa capacité est de 300 000 tonnes par an, elle produit des essences, le gasoil léger, les GPL, le slurry et les gaz incondensables.

Chapitre 2

Chapitre 2 : La Rectification

Chapitre 2 : La Rectification

1.Introduction :

« L'esprit humaine doit prévaloir la technologie » célèbre proverbe du grand Albert Einstein qui lui a mené le monde à tirer avantage et a développer celle-ci, a la base de divers technologie de l'industrie nous avons les opérations unitaire, qui elles sont la pièce maitresse pour tout type de procédés.

Le principe fondamentale de toute opération unitaire est la mise en contact de phase en présence pour assurer le développement de la réaction , le mécanisme , le transport et le transfert de matière de chaleur et de quantités de mouvement qui ont lieu durant la chaine de transformation ainsi que la séparation de constituants de mélange résultant.

La démarche générale, adoptée pour toute les opérations unitaires consiste en :

- La recherche des données d'équilibre;
- L'établissement du bilan de matière et d'énergie;
- Le dimensionnement del'installation.[]

Parmi les diverses opérations unitaires on a la distillation.

1.1.Qu'es ce qu'une distillation ?

Exploitant les différences de volatilité des constituants d'un mélange, la distillation permet la séparation ou, comme l'on dit généralement le fractionnement de ses constituants en fonction de leur température d'ébullition. La simplicité du procédé et son prix de revient relativement modique en font une opération de base dans les processus d'élaboration des produits chimiques et pétroliers. Travaillant comme une machine thermique, montre une source chaude (four ou rebouilleur) qui est constitué d'un liquide non évaporé appelé « raffinat » et une source froide (condenseur de tête) qui est chargé de condenser les vapeurs appelé « distillat », la distillation mets en œuvre un contre-courant de liquide et de vapeur, discontinu dans le cas des colonnes à plateau ou continu pour les colonnes à garnissage. Comme la thermodynamique l'a montré, le contact des deux phases conduit à un échange de constituants; les plus volatiles s'accumulent dans la vapeur et sont éliminés au sommet de la colonne alors que les éléments lourds passent en phase liquide et sont soutirés au fond. Cette répartition des constituants entre les deux faces se traduit, entre la tête et le fond de la tour, par un gradient de température qui dérive directement du gradient de concentration. []

1.2On distingue trois grands types de distillation:

La distillation en continu, en discontinu et sous vide; la différence entre un fonctionnement en continu et en discontinu réside dans le fait que la composition du mélange chargé dans le bouilleur varie avec le temps en raison de l'évacuation progressif du composant volatil.

La distillation sous vide est utilisée pour séparer les composants d'un mélange qui se décomposerait sous l'influence de la chaleur nécessaire à la distillation atmosphérique. C'est le cas de la distillation des fractions Lourdes du pétrole brut. []

Parmi les innombrables applications de la distillation, il faut souligner que cette opération est à la base du raffinage des pétroles bruts.

Chapitre 2 : La Rectification

On peut donner un aperçu sur le principe de la distillation en donnant l'exemple suivant sur la séparation des coupes pétrolières :

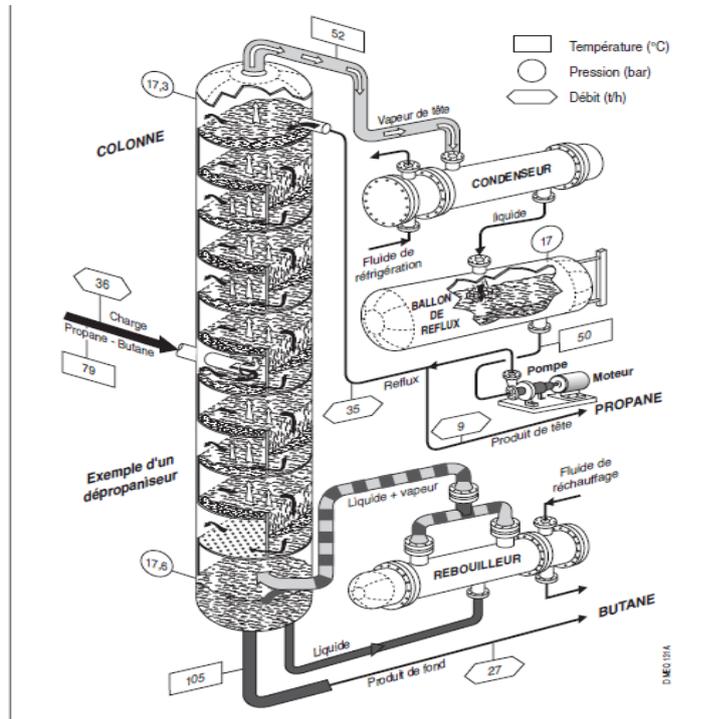


Figure 2.1: Schéma générale de la colonne de rectification

2. Rappel théorique :

Avant de passer à tout autre notion nous avons besoin de données primordiales pour la construction de la colonne, nous devons d'abord comprendre ce qui se passe réellement et ce en détaillant l'équilibre liquide-vapeur.

2.1. Équilibre liquide-vapeur:

Comme son nom l'indique, l'équilibre liquide-vapeur est l'état où, un liquide et sa vapeur sont en équilibre, autrement dit il y a autant de vaporisation que de liquéfaction à l'échelle moléculaire.

Où la composition de la vapeur dépend de la composition du liquide, et l'inverse est aussi vrai (alors la composition du liquide sera déterminée par la composition des vapeurs et de la température).

Ces données de l'équilibre liquide-vapeur peuvent être déterminées expérimentalement ou calculées approximativement grâce à des modèles comme la loi de Raoult, la loi de Dalton et la loi d'Henry.

Dans les mélanges contenant au moins 2 composés, les concentrations sont souvent exprimées en fraction molaire, ce genre de mélange est dit binaire, ceux contenant 3 composés sont dits ternaire, elles existent évidemment avec davantage de composés mais elles sont complexes à représenter graphiquement.

Chapitre 2 : La Rectification

Quand on atteint la température à laquelle la somme des pressions de vapeur des composés liquide est égale à la pression totale, alors des bulles de vapeur sont générées et le mélange bout. Cette température est dite point d'ébullition.

Pour confirmer si l'équilibre liquide-vapeur est possible et pour décrire ses propriétés, on se confère à la thermodynamique.

L'analyse dépend de la nature du système; s'il est pur ou non.

2.2. Corps pur:

Pour un corps pur; la température, la pression et l'enthalpie libre molaire, sont les mêmes entre les deux phases, lorsqu'elles sont à l'équilibre:

$$P^v = P^l \text{ (Équilibre mécanique)}$$

$$T^v = T^l \text{ (Équilibre thermique)}$$

$$\mu^v = \mu^l \text{ (Équilibre chimique)}$$

Où : P^l, P^v ; la pression du liquide et de la vapeur ,

T^l, T^v ; Température du liquide et de la vapeur,

μ^l, μ^v ; Les potentiels chimiques respectivement dans le liquide et la vapeur.

La pression d'un corps pur gazeux en équilibre avec sa phase liquide est appelée pression de vapeur saturante du corps pur, elle dépend fortement de la température.

Le moyen le plus commun pour exprimer la condition de l'équilibre liquide-vapeur est l'utilisation du concept de fugacité: $f_v = f_l$

L'égalité des potentiels chimiques est remplacée par l'égalité des fugacités. Car celle-ci pour les calculs.

2.3. Système avec plusieurs composés :

Pour les systèmes composé de plusieurs espèces chimiques, l'état d'équilibre entre ces deux phases est décrit par:

$$P^v = P^l$$

$$T^v = T^l$$

$$\mu_i^v = \mu_i^l \text{ Pour chacun des composés } i \text{ du système}$$

2.4. Coefficient de partage et volatilité relative:

La tendance d'une espèce chimique i donnée à se déplacer préférentiellement vers une phase (liquide ou vapeur) est caractérisée par le coefficient de partage K_i .

Pour des systèmes complexes ainsi que les mélange binaire, l'équilibre est représenté par:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

Chapitre 2 : La Rectification

Où

y_i, x_i : Fraction molaire du composé respectivement des phases vapeur et liquide.

Pour un mélange binaire, le rapport des constantes k des deux composés et appelé volatilité relative α

$$\alpha = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}} \quad (2.2)$$

Elle quantifie la facilité ou la difficulté de séparer deux composés.

Les valeurs de K sont largement utilisées pour les calculs déterminant le design des colonnes de distillation continue pour les mélanges. []

2.5. Systèmes idéaux :

Les systèmes idéaux de mélange vapeur et liquide obéissent respectivement aux lois de Raoult et de Dalton.

❖ Loi de Raoult et Dalton :

À la température d'ébullition, et à des températures supérieures, la somme des pressions partielles de chaque constituant est égale à la pression totale, notée P

Dans ces conditions, la loi de Dalton donne :

$$P = P_1 + P_2 + \dots \quad (II.3)$$

Ainsi, pour chaque composant i la fraction molaire y_i en phase vapeur vaut :

$$y_i = \frac{P_i}{P} \quad (II.4)$$

Où P_i est la pression partielle du composé i .

La loi de Raoult établit, pour chacun des composés d'un mélange, la relation :

$$P_i = x_i P_i^{sat} \quad (2.5)$$

Avec :

- P_i^{sat} la pression de vapeur du composé i pur ;
- x_i la fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

Chapitre 2 : La Rectification

La combinaison des deux lois donne pour chaque composant **i**:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{p} \quad (2.6)$$

La loi de Raoult est approximativement valable pour des mélanges dont les composés présentent peu d'interactions entre eux, tels les mélanges d'alcanes, composés apolaires et relativement inertes.

❖ Loi de Henry :

Le chimiste anglais William Henry a découvert qu'une relation linéaire différente existe entre la pression de vapeur d'un soluté volatil **i** et sa fraction molaire dans une solution.

$$P_i = x_i * H_i \quad (2.7)$$

Où : H_i est la constante caractéristique du soluté

2.6. Systèmes non idéaux :

La plupart des mélanges liquides sont non idéaux (n'obéissent pas à la loi de Raoult) l'équation est alors modifiée par un coefficient d'activité γ :

$$P_i = x_i * P_i^{sat} * \gamma_i \quad (2.8)$$

Où : γ_i est le Coefficient d'activité de "i" dans la phase liquide.

2.7 Azéotropes :

Un mélange azéotropique est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre. Cela se traduit par des isobares d'ébullition et de rosée qui se rejoignent en ce point, nommé azéotrope, et une température d'ébullition spécifique caractéristique de l'azéotrope (pour une pression donnée). []

Chapitre 2 : La Rectification

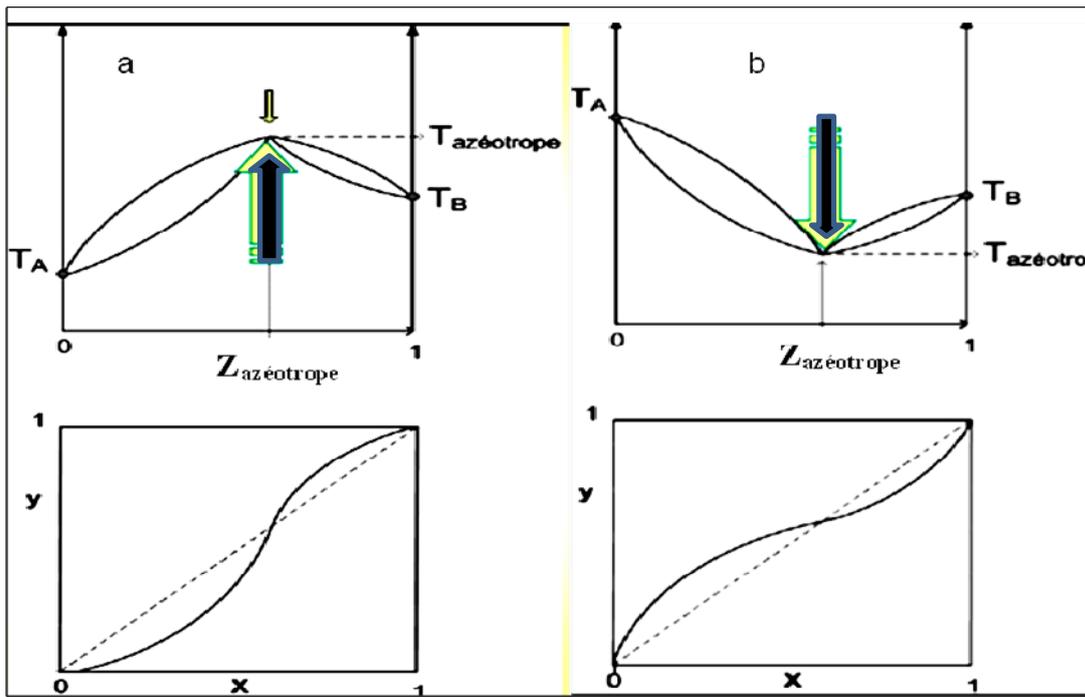


Figure 2.2: Point d'ébullition : Maximum (a) et Minimum(b) Mélange azéotrope

2.8. Diagramme d'équilibre liquide vapeur d'un mélange:

On compte principalement 3 types de diagrammes :

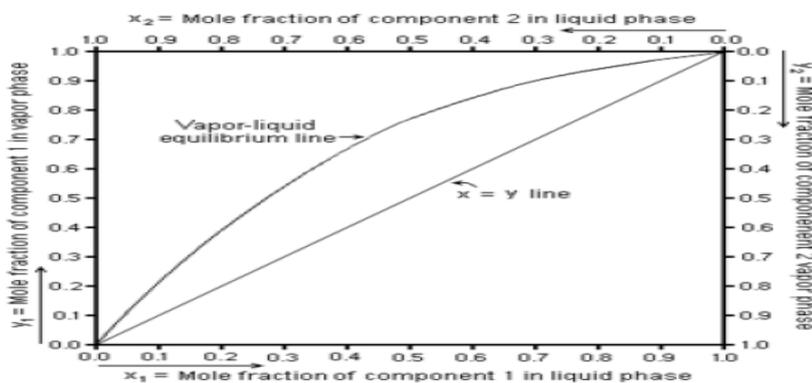
a) Diagramme carré :

Conçu pour les mélanges binaires, et en fonction des fraction molaire sous forme, $y_i = f(x_i)$, et ce pour les composés 1 et 2 de façon à ce que :

$$x_1 + x_2 = 1 \text{ Et } y_1 + y_2 = 1$$

Ce Types de diagrammes est utilisée pour la détermination du nombre de phase d'équilibre (ou plateau théorique) dans la méthode de mccabe et thiele qu'on verra par la suite.

Figure 2.3: Exemple de diagramme carré



Chapitre 2 : La Rectification

b) Diagramme ternaire:

Généralement utilisé pour les mélanges ternaires, ce type de diagramme est rarement représenté à cause de leur complexité tridimensionnelle

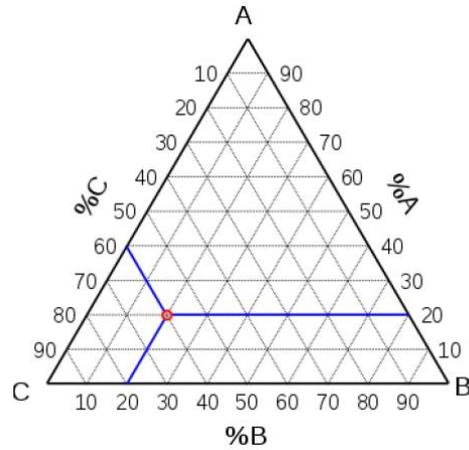


Figure 2.4 : Exemple de diagramme ternaire

c) Diagramme de phase binaire :

Celui-ci peut-être selon les systèmes:

- ✚ Diagramme isotherme: La température fixé, on représente la variation de la pression en fonction de y_i et x_i .

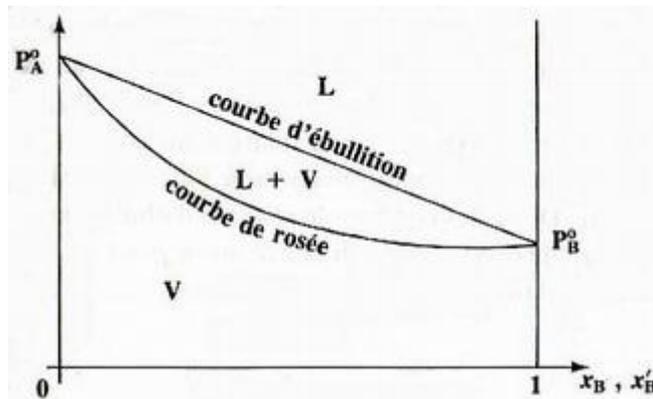
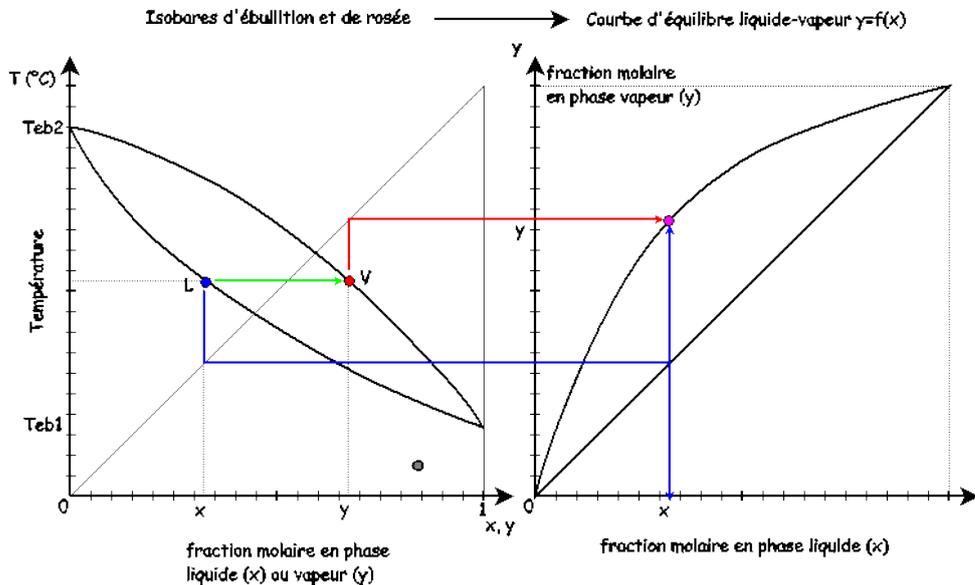


Figure 2.5: exemple de la courbe isotherme d'équilibre liq-vap

Chapitre 2 : La Rectification

- ✚ Diagramme isobare: La pression fixée, on représente les variations de la température en fonction de y_i et x_i .
- ✚ Diagramme isobare: La pression fixée on représente la variation de y_i en fonction de x_i , les 2 fractions molaires étant prises à la même température sur un point de la



courbe.

Figure 2.6 : exemple de la courbe isobare d'équilibre liq-vap

Ces trois diagrammes sont tous bien entendu des diagrammes d'équilibre, le dernier est souvent nommé diagramme d'équilibre liquide-vapeur. []

2.9. Notion de bilans de matière et énergétique :

2.9.1. Notations

On considère la distillation d'un mélange binaire idéal (A+B) où A est l'élément le plus volatil. C , D et R sont respectivement les débits massiques en kg/h de la charge, du distillat et du résidu. x_c , y et x sont respectivement les fractions massiques de A dans l'alimentation, dans le distillat et dans le résidu.

On note par H_C , H_D et H_R les enthalpies massiques respectives de la charge (avant le chauffage), du distillat et du résidu en kcal/kg. Q est la quantité de chaleur apportée par l'échangeur thermique ou le four en kcal/h.

On suppose que le distillat et le résidu sont en équilibre de phases sous la température T et la pression P .

Chapitre 2 : La Rectification

2.9.2. Bilan matière

Bilan matière globale

$$C = D + R \quad (2.9)$$

D'où :

$$R = C - D \quad (2.10)$$

Bilan matière partiel pour le constituant le plus volatil (A)

$$C x_C = D y + R x \quad (2.11)$$

D'après l'équation (2.10), l'équation (2.11) devient :

$$C x_C = D y + (C - D) x \quad (2.12)$$

D'où :

$$\frac{D}{C} = \frac{x_C - x}{y - x} = e \quad (2.13) \text{ tel que : } 0 < e < 1$$

Où le quotient : $e = \frac{D}{C}$ (II.14) est appelé taux de vaporisation massique.

De la même façon on peut retrouver le taux de vaporisation molaire \hat{e} :

$$\hat{e} = \frac{\hat{D}}{\hat{C}} = \frac{\hat{x}_C - \hat{x}}{\hat{y} - \hat{x}} \quad (2.15) \text{ Tel que : } 0 < \hat{e} < 1$$

Où \hat{C} et \hat{D} sont les débits molaires respectifs de la charge et du distillat en kmol/h.

Connaissant la température T et la pression P à l'intérieur du ballon, les fractions molaires \hat{x} et \hat{y} peuvent être déterminées analytiquement à l'aide d'équations algébriques ou graphiquement en utilisant le diagramme isobare du mélange A+B sous la pression P .

Relation entre le taux de vaporisation massique et le taux de vaporisation molaire

D'après l'équation (II.14), et sachant que : $D = \hat{D} M_D$ et $C = \hat{C} M_C$

Chapitre 2 : La Rectification

Le taux de vaporisation massique devient :

$$e = \frac{D}{C} = \frac{\dot{M}_D}{\dot{C} M_c} = \dot{e} \frac{M_D}{M_c} \quad \text{Car} \quad \dot{e} = \frac{\dot{D}}{\dot{C}}$$

D'où :
$$e M_c = \dot{e} M_D \quad (2.16)$$

Ou : M_c et M_D sont respectivement les masses moléculaires moyennes de la charge et du distillat.

2.9.3. Equation de la droite d'alimentation

La division de l'équation (II.12) par \dot{C} donne la relation suivante :

$$x_C = \frac{D}{C} y + \frac{(C-D)}{C} x$$

D'après l'équation (II.14) la relation précédente devient :

$$x_C = e y + (1 - e) x$$

D'où :

$$y = \frac{x_C}{e} - \frac{(1-e)}{e} x \quad (II.17)$$

L'équation (II.17) est appelée équation de la droite d'alimentation, elle permet de relier y à x en fonction du taux de vaporisation massique. En coordonnées molaires l'équation (II.17) prend la forme suivante :

$$\dot{y} = \frac{\dot{x}_C}{\dot{e}} - \frac{(1-\dot{e})}{\dot{e}} \dot{x} \quad (II.18)$$

➤ Représentation graphique de la droite d'alimentation sur le diagramme d'équilibre

La représentation graphique de cette droite nécessite au minimum deux points. Pour des valeurs arbitraires de \dot{x} comprises entre 0 et 1, \dot{y} pourra être calculé à partir de l'équation (II.18) en connaissant la composition de la charge \dot{x}_C et le taux de vaporisation molaire \dot{e} . La droite d'alimentation est représentée sur la Figure II.7, elle passe par les points de coordonnées $(0, \frac{\dot{x}_C}{\dot{e}})$ et (\dot{x}_C, \dot{x}_C) .

Chapitre 2 : La Rectification

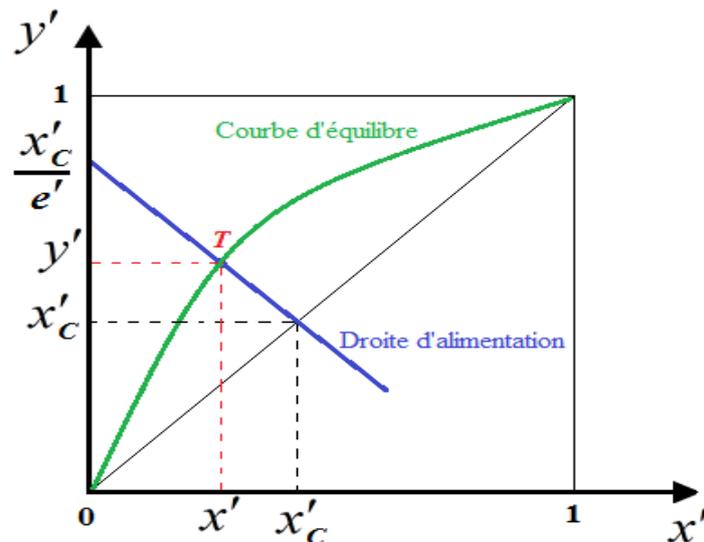


Figure 2.7 : Représentation graphique de la droite d'alimentation sur le diagramme d'équilibre d'un mélange binaire idéal sous la pression P

L'intersection entre la courbe d'équilibre et la droite d'alimentation permet de déterminer graphiquement la composition du distillat (\hat{y}) et du résidu (\hat{x}) en élément le plus volatil. Le point d'intersection est noté T en référence à la température de flash (Figure II.7).

2.9.4. Bilan thermique (ou énergétique) :

En supposant que les pertes de chaleur à travers l'extérieur sont nulles, le bilan thermique s'écrit comme suit :

$$C H_C + Q = D H_D + R H_R \quad (\text{II.19})$$

D'où :
$$C \left(H_C + \frac{Q}{C} \right) = D H_D + R H_R \text{ tel que : } \left(H_C + \frac{Q}{C} \right) = H_{CC}$$

Le bilan énergétique prend dans ce cas la forme suivante :

$$C H_{CC} = D H_D + R H_R \quad (\text{II.20})$$

Où H_{CC} est l'enthalpie massique de la charge après son chauffage en kcal/kg.

D'après les équations (II.10), (II.20) : $C H_{CC} = D H_D + (C - D) H_R$

La division de l'équation précédente par C donne :

$$H_{CC} = \frac{D}{C} H_D + H_R - \frac{D}{C} H_R$$

D'après l'équation (II.14), on trouve : $H_{CC} = e H_D + H_R - e H_R$

D'où :
$$e = \frac{H_{CC} - H_R}{H_D - H_R} \quad (2.21)$$

Chapitre 2 : La Rectification

Le taux de vaporisation massique peut être calculé à l'aide de l'équation (II.21) en connaissant les enthalpies massiques des flux de matières à l'entrée et à la sortie de la colonne. De la même façon on peut retrouver le taux de vaporisation molaire :

$$\dot{e} = \frac{\dot{H}_{CC} - \dot{H}_R}{\dot{H}_D - \dot{H}_R} \quad (\text{II.22}) \quad \text{Tel que : } \dot{H}_{CC} = \left(\dot{H}_C + \frac{Q}{c} \right)$$

Où \dot{H}_C , \dot{H}_{CC} , \dot{H}_D et \dot{H}_R sont les enthalpies molaires respectives de la charge avant son chauffage, de la charge après son chauffage, du distillat et du résidu en kcal/kmol. []

3. La rectification :

Lorsque Les forces intermoléculaires des constituants dans le mélange sont approximativement du même ordre, malgré que leur tension de vapeur ou pression de vapeur saturante soit différente à une température donnée, leur séparation ne peut se faire d'une manière simple. On utilise ainsi une distillation fractionnée qui permet en outre de répondre à des besoins spécifiques comme la pureté de la vapeur produite dans une colonne de distillation.

Par comparaison à une simple distillation, dans la rectification on ne prélève pas la totalité du distillat, car après condensation, une partie retourne dans l'appareil effectuant l'opération.

3.1. Mécanisme De fonctionnement de la rectification:

Comme nous l'avons vu auparavant le contact intime entre les 2 phases liquide et vapeur, se réalise dans une colonne à plateau ou à garnissage qui peut fonctionner en continu ou en discontinu, et ce à contre-courant entre une vapeur montante riche en produit volatile, et du liquide moins riche qui s'écoule par gravité 'reflux'.

À chaque plateau le liquide et la vapeur atteignent la même température par un échange de matière et de chaleur, ainsi la concentration du produit le plus volatile dans la vapeur est proportionnelle à la hauteur de la colonne.

Au sommet de celle-ci les vapeurs sont condensées par un condenseur; une partie est prise comme distillat et une autre étant le reflux froid de la tête.

Les produits les moins volatiles s'écoulent au bas de la colonne avec la charge où ils sont portés à ébullition par un rebouilleur, pour être vaporisé.

❖ Parmi les facteurs influençant la qualité de la séparation des constituants on :

- le rapport des volatilités des constituants.
- Le taux de reflux dans la colonne.
- Le nombre de plateaux théoriques.
- Le temps de contact entre liquide-vapeur.
- l'efficacité du contact liquide-vapeur.

Et donc dans le but d'évaluer la difficulté de la séparation, on doit connaître :

Chapitre 2 : La Rectification

❖ Les conditions opératoires :

- Les données d'équilibre (courbe de volatilité relative et de tension de vapeur).
- Les débits massiques.
- L'efficacité souhaitée.
- La pression de service.

Cette dernière (la pression) est très importante dans la distillation

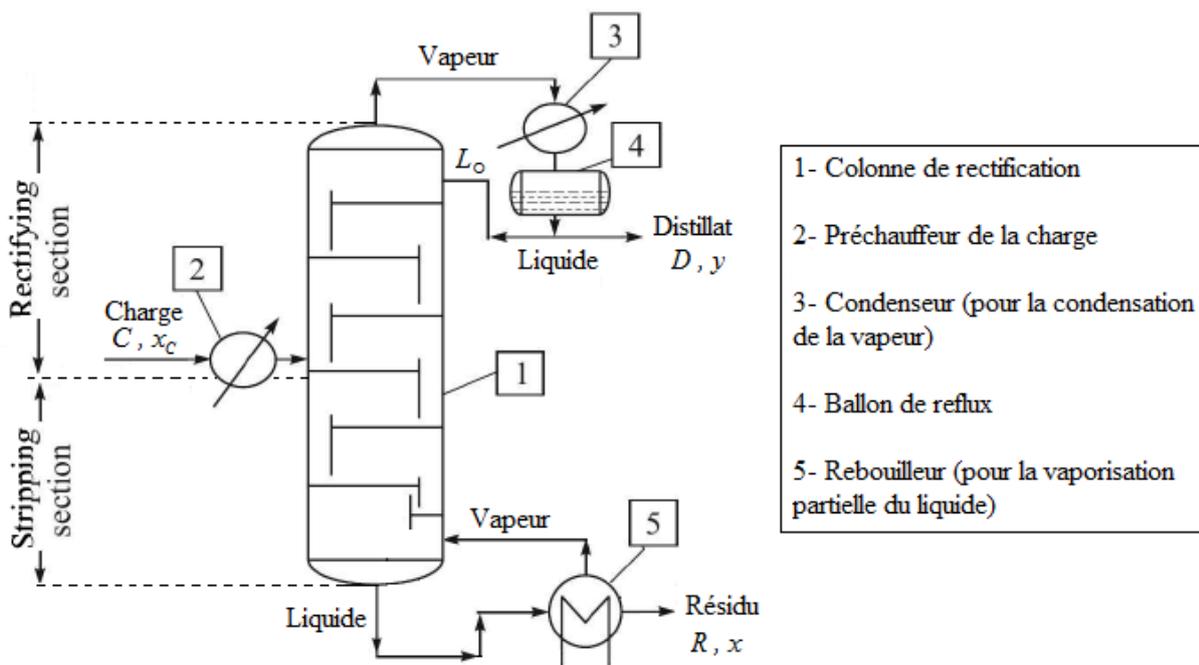
❖ Le Choix de la pression est déterminé par:

- La température maximale T_{max} supportée par le produit (température du Raffinat).
- la température de chauffage T_c du fluide caloporteur (la vapeur généralement).
- La température du liquide de refroidissement T_f utilisé dans le condenseur.

En traçant ces trois valeurs sur la courbe d'othmer (pression de vapeur-température) on aura une intersection avec les courbes de tension de vapeur du distillat et du résidu, pour ainsi avoir les valeurs limitées théoriques de la pression P_f, P_{max} entre lesquels la colonne peut fonctionner. []

❖ La colonne de rectification est un appareil cylindrique qui est divisé en trois zones:

- ✚ **Zone d'alimentation (flash):** L'entrée du mélange à fractionner
- ✚ **Zone de rectification:** La partie supérieure à l'alimentation elle a pour objectif d'éliminer les produits lourds
- ✚ **Zone d'épuisement:** Inférieure à l'alimentation elle a pour objectif d'appauvrir le résidu



en produit léger.

Figure 2.8: schéma explicatif des différentes zones de la colonne

Chapitre 2 : La Rectification

3.2 Bilan de matière des différentes zones de la colonne de rectification :

1) Bilan matière de la zone de rectification :

A)- Le taux de reflux r_f :

Le reflux froid a pour but de réguler la température en tête de colonne, de corriger la composition et de ne permettre qu'aux éléments légers de quitter l'appareillage, le reflux froid prend la chaleur des vapeurs et provoque une condensation des constituants lourds.

Il est égal au rapport de la quantité de reflux renvoyé dans la colonne sur la quantité du distillat :

$$r_f = \frac{g_\theta}{D} \quad (2.23)$$

B)- Bilan matière de zone de rectification :

On donne les significations suivantes :

G, y' : Le débit et la concentration molaire de la vapeur.

g, X' : Le débit et la concentration molaire du liquide.

D, y'_D : Le débit et la concentration molaire du distillat.

H_i, h_i : Enthalpie respectives de la vapeur et du liquide (Kcal/kg).

Q_1 : Quantité de chaleur soustraite du distillat. (Kcal)

Le bilan matière pour la zone de rectification pour le constituant le plus volatil i s'écrit :

$$G_i = g_{i-1} + D \quad (2.24)$$

$$G_i \cdot y'_i = g_{i-1} \cdot X'_{i-1} + D \cdot y'_D \quad (2.25)$$

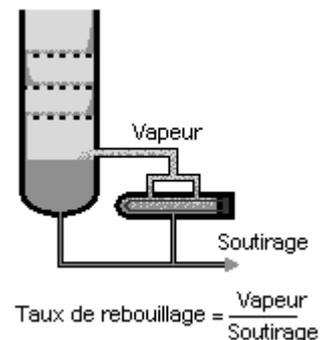
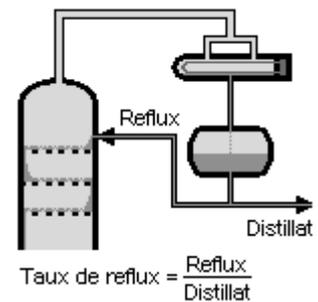
A partir des équations (II.23), (II.24), (II.25) on trouve l'équation de concentration de la zone de rectification :

$$y'_i = \frac{r_f}{1+r_f} \cdot X'_{i-1} + \frac{1}{1+r_f} \cdot D \cdot y'_D \quad (2.26)$$

2) Bilan matière de la zone d'épuisement :

A) Le taux de rebouillage r_b (reflux chaud) :

Le reflux chaud a pour but d'apporter la chaleur, de maintenir la température au fond de la colonne et d'assurer la vaporisation des légers entraînés par le produits de fond. Il est égal au rapport de la quantité de reflux chaud



Chapitre 2 : La Rectification

provenant du rebouilleur à la quantité de résidu :

$$r_h = \frac{G_R}{R} \quad (2.27)$$

B) Bilan matière de zone d'épuisement :

Admettant que :

R, X'_R : Sont le débit et concentration molaire de résidu.

Q_2 : Quantité de chaleur fournie par le rebouillage (Kcal)

Le bilan matière pour la zone d'épuisement et pour le constituant « i » le plus volatil l'équation s'écrit :

$$g_{i+1} = G_i + R \quad (2.28)$$

$$g_{i+1} \cdot X'_{i+1} = G_i \cdot y'_i + R \cdot X'_R \quad (2.29)$$

Des équations (2.27), (2.28), (2.29) on peut écrire l'équation de concentration de la zone d'épuisement :

$$X'_{i+1} = \frac{r_h}{1+r_h} \cdot y'_i + \frac{1}{1+r_h} \cdot X'_R \quad (2.30)$$

3) Bilan matière de la zone d'alimentation :

Le bilan matière de la zone d'alimentation est donné comme suit :

$$L = G_0 + g_0 \quad (2.31)$$

$$L \cdot X'_L = G_0 \cdot y'_0 + g_0 \cdot X'_0 \quad (2.32)$$

Où :

L, X'_L : Débit et concentration molaire de l'alimentation.

G_0, y'_0 : Débit et concentration molaire de la vapeur.

g_0, X'_0 : Débit et concentration molaire du liquide.

La vapeur qui monte du plateau supérieur de la zone d'épuisement (G_k) se mélange avec la vapeur (G_0) de l'alimentation pour alimenter la zone de rectification :

$$G_m = G_0 + G_k \quad (2.33)$$

$$G_m \cdot y'_{mi} = G_0 \cdot y'_{0i} + G_k \cdot y'_{ki} \quad (2.34)$$

Il en est de même pour l'alimentation de la zone d'épuisement, le liquide vient du plateau inférieur de la zone de rectification, g_k se mélange avec le liquide de l'alimentation g_0 pour alimenter la zone d'épuisement :

$$g_m = g_0 + g_k \quad (2.35)$$

$$g_m \cdot X'_m = g_0 \cdot X'_0 + g_k \cdot X'_k \quad (2.36)$$

Chapitre 2 : La Rectification

3.3. Notion de plateaux :

Le plateau est l'élément actif de la colonne, son rôle est d'enrichir simultanément la vapeur en produit léger, et le liquide en produit lourd. L'efficacité de séparation peut s'exprimer en nombre de plateaux théoriques lorsque :

-La vapeur se dégageant du plateau de rang N est en équilibre thermodynamique avec le liquide qu'elle vient de traverser

-La séparation des deux phases est parfaite c'est-à-dire sans entraînement mécanique d'une phase dans l'autre.

On explique le phénomène qui se déroule dans la figurine suivante ou :

n : Le plateau théorique

$n + 1$: Le plateau supérieur avec un reflux de concentration X_{n-1} et de température T_{n-1}

$n + 1$: Le plateau inférieur avec les vapeurs quittant celui-ci de concentration y_{n+1} et de température T_{n+1}

Pour que le plateau n soit un plateau théorique, il faut que X_n, y_n correspondent à l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur.

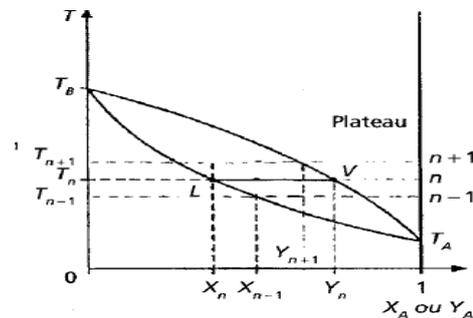


Figure 2.10 : explication de la notion de plateau théorique

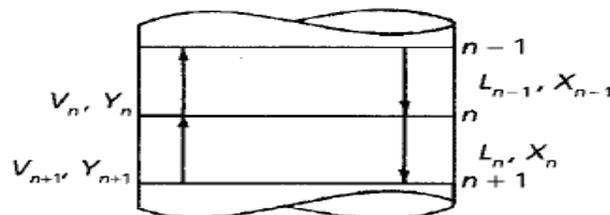


Figure 2.9: débit de vapeur et liquide arrivant et quittant un plateau

Chapitre 2 : La Rectification

❖ L'efficacité :

Afin de comparer les plateaux réels à leur modèle idéal, on introduit la notion d'efficacité avec ses 3 variantes

✓ L'efficacité globale :

C'est le quotient du nombre d'étage théorique, par le nombre d'étages réel pour une séparation donnée E varie entre 0,6 et 0,9

✓ L'efficacité de Murphree :

Quotient de l'enrichissement effectif de la phase vapeur dans un étage par l'enrichissement de la phase vapeur sur le plateau idéal :

$$E = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \quad (2.37)$$

Ou : y_n^* concentration en constituant volatil des vapeurs en équilibre avec le liquide à la sortie de l'étage n.

✓ L'efficacité ponctuelle de Murphree :

Elle se déduit à partir de considération de transfert de masse inférieur à 1,

$$E = \frac{y'' - y'}{y^* - y'} \quad (2.38)$$

y' : Des vapeurs ascendantes sur les plateaux

y'' : Des vapeurs après le contact avec le liquide

❖ Parmi les facteurs affectant l'efficacité :

- Le primage.
- l'entraînement à la vapeur par le liquide.
- la mauvaise circulation de distribution du liquide.
- le pleurage

3.4.Détermination du nombre de plateaux théoriques :

La détermination de N_{min} pour effectuer une séparation donnée peut s'effectuer soit par voie graphique, ou en traduisant les équations de bilans par des courbes et des droites ou par calcul numérique.

Les méthodes graphique sont dans les cas élémentaires les plus intéressantes car rapide et précises, les méthodes algébriques sont réserver aux cas complexes ou les méthodes graphiques deviennent impossibles, dans notre cas on verra que les méthodes graphique:

Le N_{min} de plateaux théoriques nécessaires à une distillation peut se déduire du diagramme d'équilibre du mélange binaire considéré, il est donné par le nombre de segments compris

Chapitre 2 : La Rectification

entre la courbe d'équilibre, la diagonale du carré et les titres x_w et x_D souhaités. Il existe 2 méthodes :

A) Méthode de McCabe et Thiele :

Cette méthode est la plus utilisée, bien que peu rigoureuse, présente l'avantage de la simplicité et ne nécessite que peu de données, il est même possible de se servir de ce diagramme pour déterminer la capacité de fractionnement des colonnes dans la pratique.

McCabe et Thiele ont montré que la relation entre la composition du liquide du premier plateau, la composition des vapeurs et le nombre des plateaux pouvait être exprimée par un diagramme comprenant :

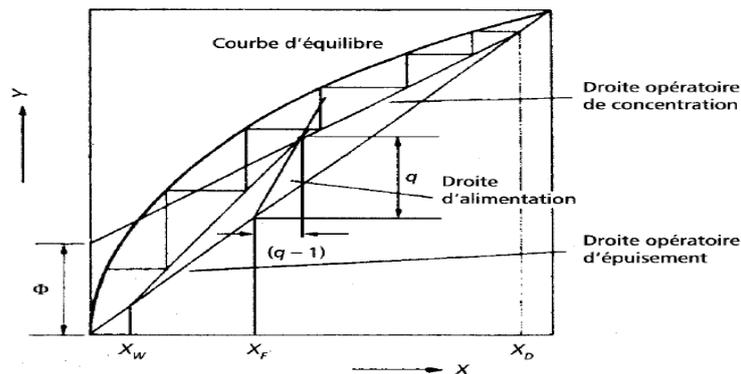


Figure 2.11: diagramme explicatif de la méthode de McCabe et Thiele

On trace à partir de x_D , une ligne en escalier comprise entre les lignes opératoire et d'équilibre, chaque palier correspond à un plateau théorique.

A) Diagramme (construction) de ponchon et Savarit:

Ce diagramme donne la représentation la plus complète de l'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire, il est constitué essentiellement par les 2 courbes donnant les enthalpies du liquide et de la vapeur saturée en fonction des teneurs x_i , et y_i , les compositions à l'équilibre sont reportées sur ces courbes. À chaque point de la courbe d'enthalpie du liquide $h = f(x_i)$ correspond à un point de la courbe d'enthalpie de la vapeur $h = f(y_i)$

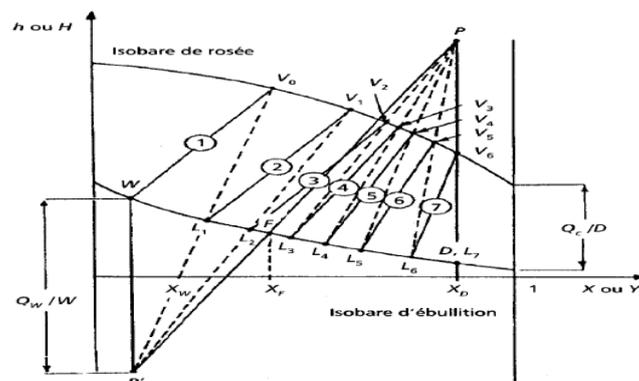


Figure 2.12: Diagramme explicatif de la méthode de Ponchon et Savarit

Chapitre 2 : La Rectification

Dans la pratique, la situation est différente et un plateau réel est moins efficace qu'un plateau théorique.

3.5. Nombre de plateau réels :

Le nombre de plateaux réels dans la colonne est donné par :

$$N_{réel} = \frac{N_R - N_E}{\eta} \quad (2.39)$$

Où : η est Efficacité moyenne des plateaux réels.

-La zone de rectification :

$$N_{R \text{ réel}} = \frac{N_R}{\eta} \quad (2.40)$$

-La zone d'épuisement

$$N_{E \text{ réel}} = \frac{N_E}{\eta} \quad (2.41)$$

3.6. Classification des colonnes de rectification :

On distingue deux types de colonnes selon leurs éléments de contact :

a. Les colonnes à plateaux :

Types de plateaux

Dans une colonne de distillation, le principal rôle d'un plateau est d'assurer le contact intime entre les flux de vapeur et de liquide circulant à contre-courant. Les plateaux placés à l'intérieur de la colonne doivent toutefois répondre à certaines exigences à savoir :

- Ils doivent être adaptés pour le traitement des débits de fluides souhaités afin d'éviter les phénomènes d'entraînement et d'engorgement (*flooding*).
- Ils doivent être stables pendant leur fonctionnement.
- Ils doivent être faciles à placer et à entretenir.
- Dans de nombreux cas et en particulier pour la distillation sous vide, il est essentiel que les pertes de charge (chute de pression) sur les plateaux soient minimales.

Les fluides sur le plateau s'écoulent le plus souvent en courant-croisé (*cross-flow*), ce mode de circulation offre une bonne longueur de trajectoire au liquide améliorant ainsi le transfert de matière entre les phases. Chaque plateau est muni d'un déversoir (*downcomer*) qui sert à faire descendre le liquide sur le plateau inférieur. La quantité de liquide sur le plateau est déterminée en grande partie par la hauteur du barrage (*weir*). La vapeur traverse le plateau en passant par des perforations l'obligeant à barboter dans le liquide, ces dernières

Chapitre 2 : La Rectification

peuvent être garnies d'éléments tels que les cloches ou les clapets. On distingue ainsi trois principaux types de plateaux :

1. Les plateaux perforés (*sieve or perforated trays*) : C'est le type de plateaux le plus simple, il est représenté sur la Figure (2.13)
2. Les plateaux à cloches ou à calottes (*bubble-cap trays*) : C'est le type de plateaux le plus ancien et le plus utilisé en raison de sa large gamme de fonctionnement, il est représenté sur la Figure (2.14 (a)). Il existe différentes formes de cloches Figure (2.14 (b)), elles sont placées sur les perforations selon le schéma de la Figure (2.14 (c)), la circulation du flux gazeux à l'intérieur de la cloche est présentée sur la Figure (2.14 (d)).

Les plateaux à clapets ou à soupapes (*valve trays*) : Ce type de plateaux est relativement nouveau, leur construction est similaire à celle des plateaux à cloches

1. (Figure (215)). L'ouverture des clapets (ou soupapes) peut être modifiée selon le débit de la phase vapeur, ce type de plateaux peut donc fonctionner sous un large intervalle de débits. En raison de leur flexibilité et de leur prix, les plateaux à soupapes ont tendance à remplacer les plateaux à calottes.

Selon leur utilisation, les plateaux peuvent être fabriqués en acier ou en inox. []

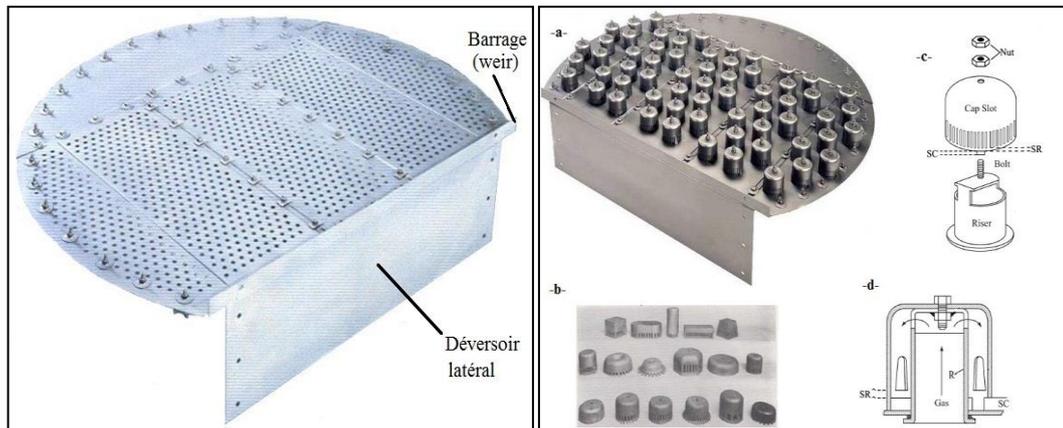


Figure 2.13: Plateau perforé (*sieve or perforated tray*).. **Figure 2.14:** Plateau à cloches(*bubble-cap tray*)

Chapitre 2 : La Rectification

Le choix du mode d'écoulement du liquide sur le plateau dépend du rapport liquide-vapeur, trois schémas sont représentés sur la Figure (II.16). Pour des valeurs normales l'écoulement est réalisé en courant-croisé (*cross-flow*). Pour des valeurs faibles le liquide circule dans le sens inverse (*reverse*). Pour des valeurs élevées la circulation du liquide s'effectue en double passe (*double-pass*) (Figure (II.17)).

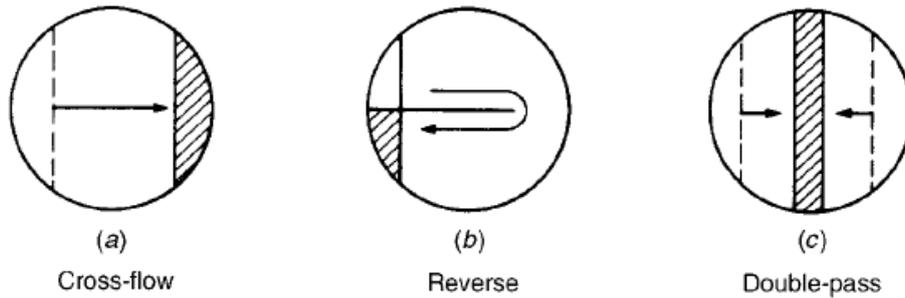


Figure 2.16: Modes d'écoulement du liquide sur un plateau

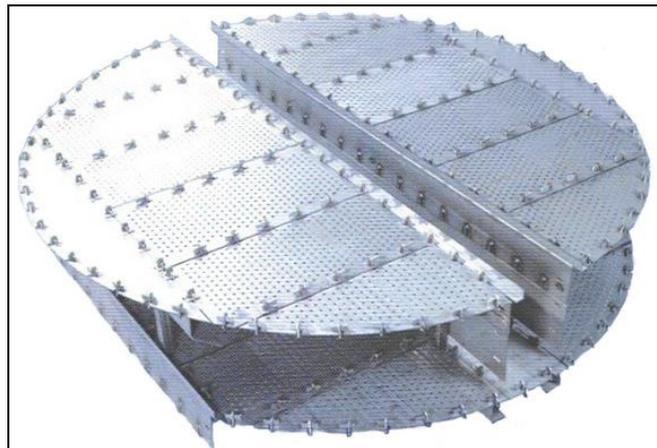


Figure 2.17: Plateau perforé avec déversoirs centraux pour un écoulement du liquide en double passe

b. Les colonnes à garnissages :

✚ Types de garnissages

Une colonne à garnissage (*packed tower*) est un équipement de contact très utilisé pour l'absorption des gaz, la distillation et l'extraction liquide-liquide. Les lits de garnissage sont maintenus à l'intérieur de la colonne par des supports (grilles ou plateaux). Le liquide distribué sur le lit descend en formant un film sur la surface du garnissage, la vapeur monte à travers les espaces vides du lit ce qui permet un contact intime entre les phases. Des garnissages de différentes formes, tailles et efficacités sont disponibles sur le marché ; ils sont

Chapitre 2 : La Rectification

généralement fabriqués en métal (acier), en plastique ou en céramique. Ils peuvent être classés en deux catégories :

- 1- Les garnissages en vrac (*random or dumped packings*) : Ce sont de petites pièces placées aléatoirement à l'intérieur de la colonne. Ce type de garnissages a beaucoup évolué avec le temps, trois générations ont été identifiées (Figure (II.18)). Les anneaux Raschig (*Raschig rings*) sont les plus anciens, ils ont été introduits par le chimiste allemand F. Raschig en 1907. Ce sont des manchons cylindriques de hauteur égale au diamètre extérieur, leurs dimensions nominales courantes vont de 6,4 à 102 mm.
- 2- Les garnissages systématiques : Ils sont empilés (entassés) à l'intérieur de la colonne d'une façon régulière, on distingue :
 - Les anneaux ordonnés : Cette disposition est particulièrement recommandée pour les colonnes de grand diamètre (≥ 2 m), où la quantité de garnissage est importante.
 - Les grilles : Elles ont une structure ouverte et sont utilisées pour des débits de gaz élevés, où une faible perte de charge est essentielle.
 - Les garnissages structurés (*structured packings*) : Ils sont constitués de treillis métalliques ou de tôles éventuellement perforées (Figure (II.19)). Le matériau est plié ou ondulé pour donner une grande surface avec une fraction de vide importante. Ils sont très efficaces et se caractérisent par une capacité de traitement élevée et une faible perte de charge. Ils sont souvent utilisés pour la distillation sous vide ou pour les opérations de séparations difficiles nécessitant un nombre important d'étages théoriques.

En plus d'un coût faible, les garnissages doivent répondre à certaines caractéristiques à savoir :

- Une grande surface pour assurer un bon transfert de matière entre les phases. Les garnissages de faibles dimensions offrent une plus grande surface par unité de volume mais les pertes de charge dans ce cas deviennent plus élevées.
- Dans le lit de garnissage le volume de vide doit être élevé pour maintenir une faible chute de pression.
- Pour assurer un écoulement uniforme du gaz et du liquide, il est nécessaire que le vide dans le lit de garnissage soit uniforme.
- Le garnissage doit avoir une forme qui ne permet pas la création de poches de liquide stagnantes, ce phénomène réduit le transfert de matière entre les phases.

Chapitre 2 : La Rectification

- Le garnissage doit avoir une certaine résistance mécanique pour ne pas se casser ou se déformer durant le chargement ou pendant le fonctionnement sous le poids du lit.
- Le garnissage doit être résistant à l'encrassement. Il ne doit pas piéger les solides éventuellement présents dans le liquide. Les garnissages de grandes tailles sont généralement moins susceptibles à l'encrassement.[]

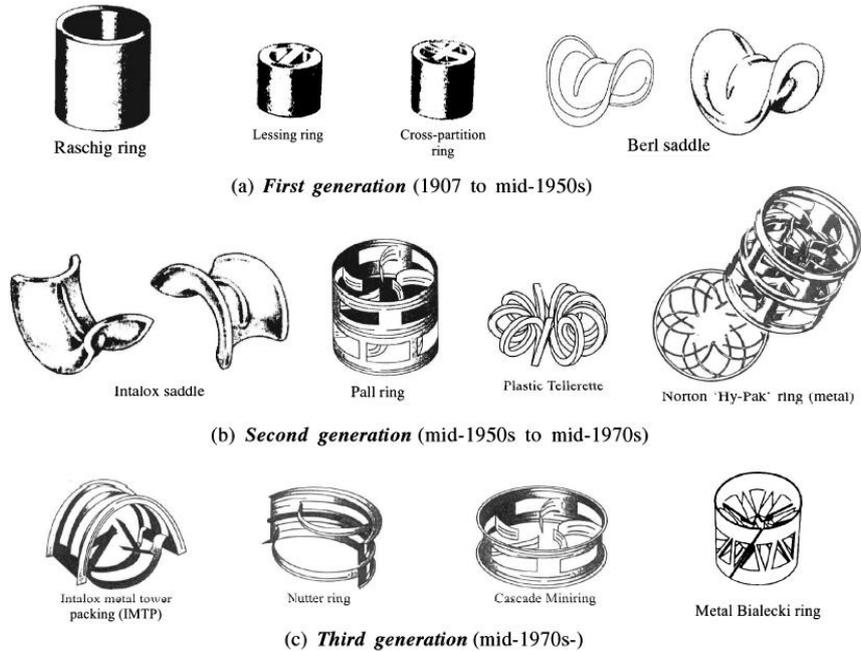


Figure 2.18: Exemples de garnissages en vrac



Garnissage structuré MAX-PAK



Garnissage structuré AMACS (tôles perforées)



Garnissage structuré Raschig Super-Pak, Metal

Figure 2.19: Exemples de garnissages structurés

Chapitre 2 : La Rectification

4. Contrôle de la marche d'une colonne: []

Le but de notre travail consiste à faire varier les paramètres de la colonne de rectification, pour améliorer le méthanol grade A en méthanol grade AA. Pour conduire une unité de distillation, il faut avant tout connaître les valeurs prises par les différents paramètres. Ce rôle des informations revient aux appareils de mesures, dont l'ensemble constitue le contrôle de l'installation.

Parmi les paramètres de réglage de fonctionnement de la colonne on a:

1. le débit
2. les niveaux
3. chauffages
4. refroidissements
5. pressions

On verra que le débit le chauffage/refroidissement et la pression.

1. Le débit :

Le débit de l'alimentation des colonnes doit être maintenu constant dans tous les cas où c'est possible. On utilisera un régulateur de débit avec enregistreur et totaliseur, ce qui permettra de connaître facilement les quantités journalier traitées. Supposons maintenant que tous les paramètres restent fixes et que l'on fasse varier seulement le débit de distillat. Le Tracé du diagramme de McCabe montre qu'une réduction du débit de soutirage en tête de colonne a pour effet d'augmenter les titres du distillat et du résidu un produit le plus volatile.

2. Chauffage et refroidissement:

En distillation, lorsque les produits à séparer ont des températures d'ébullition différentes de plus de 5c° la connaissance du profil de la température de la colonne permet d'apprécier le profil des compositions et de juger le fonctionnement de la colonne.

❖ **Chauffage:**

Si le chauffage diminue, la pente de la droite opératoire de concentration diminue et celle de la droite opératoire d'épuisement augmente. La séparation sera moins bonne, les conséquences de la réduction du chauffage sont donc:

- L'augmentation du titre de la fraction molaire du résidu en produits les plus volatiles.
- La réduction de titres de la fraction molaire du distillat en produit le plus volatile.

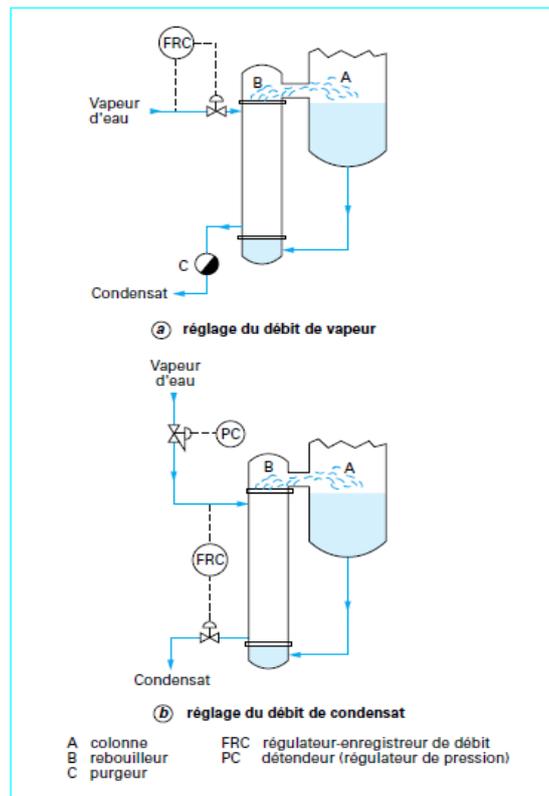
Bien entendu, augmentation du chauffage aurait l'effet inverse et amélioration de la séparation. Dans le cas d'un chauffage par la vapeur d'eau, la régulation se fait soit par une vanne placée sur l'arrivée de vapeur, soit par une vanne placée sur la sortie du condensat. Le débit de vapeur sera enregistré pour que l'on puisse effectuer le bilan thermique de la colonne.

❖ **Le refroidissement:**

Chapitre 2 : La Rectification

Le refroidissement du reflux au-dessous de sa température d'ébullition à peu d'influence sur le fonctionnement d'une colonne de distillation et l'on se passe le plus souvent de régulation de température au niveau de condenseur il s'agit de condenseur total.

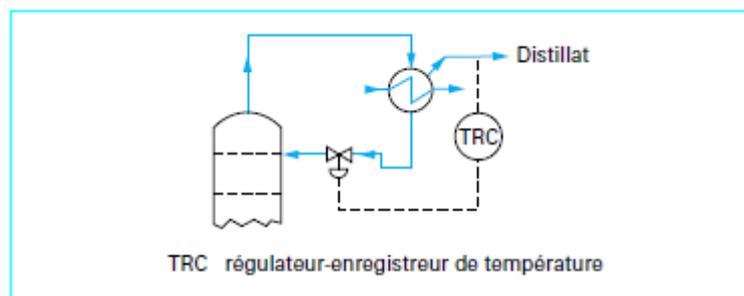
Si le condenseur est un condenseur partiel, le titre du distillat en phase vapeur est directement



lié à la température en sortie du condenseur et il faut généralement la régler.

Figure 2.20 : Régulation du chauffage par de la vapeur d'eau

La régulation de la température de condensation par actions sur le débit d'eau de refroidissement on a un temps de réponse assez long, il vaut mieux maintenir le débit d'eau



constant et noyer partiellement le condenseur pour réduire la surface d'échange

Figure 2.21 : Régulation de la température de condensation

3 .Pression:

Notre colonne est une colonne sous pression, la pression en tête de la colonne est un paramètre essentiel du fonctionnement de celle-ci.

Chapitre 2 : La Rectification

La pression différentielle quant à elle est un paramètre simple à mesurer qui permet d'apprécier le fonctionnement hydrodynamique de la colonne.

Une perte de charge trop élevée annonce un engorgement ou un encrassement excessif de l'équipement interne. Ce qui en résulte une chute d'efficacité.

La pression peut-être maintenue constante par différents moyens:

*Laminage de vapeur sortant en tête de colonne:

Cette méthode est utilisée pour condenser le distillat à l'aide du fluide de refroidissement disponible.

* variation de la surface d'échange du condenseur:

En noyant une partie des tubes des condenseurs, la pression monte jusqu'à ce que la différence de température entre les vapeurs et le fluide réfrigérant permette de condenser toute la vapeur admise dans le condenseur.

* variation du coefficient d'échange:

On peut régler la pression en agissant sur la vitesse de rotation des pales des aérocondenseurs

*Laminage des incondensables:

Les incondensables sortant du condenseur traversent une vanne de régulation avant de sortir à l'atmosphère ou vers l'installation de traitement des rejets gazeux. S'il on ferme cette vanne, les incondensables remplissent progressivement le condenseur et la pression monte jusqu'à l'obtention d'une température de condensation permettant à la vapeur de se contenter de la

surface d'échange qui reste, on prévoit une injection de gaz inerte en aval du condenseur et en amont de la vanne, qui permet une mise en route bien plus rapide et une remontée de pression immédiate en cas de refroidissement brutal

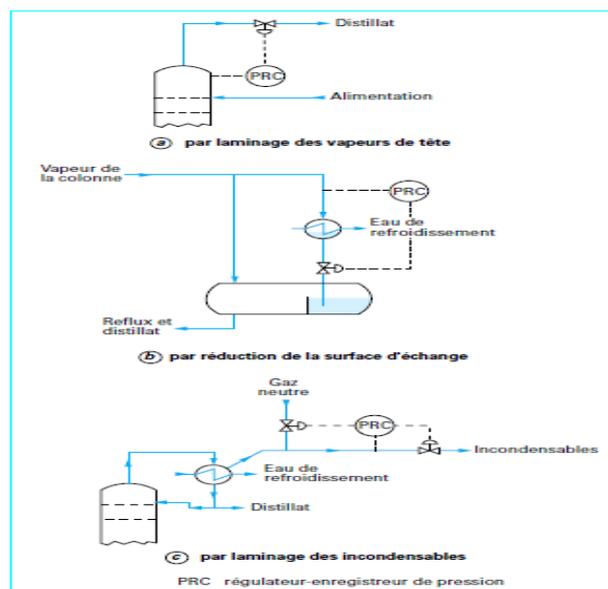


Figure 2.22: Régulation de pression dans une colonne sous pression

Chapitre 2 : La Rectification

- **Avantages et inconvénients de la rectification :**

La distillation fractionnée a connu une utilisation répandue dans les raffineries de pétrole, où elle est utilisée pour séparer les constituants de l'huile en ses composants de base, qui peuvent ensuite être vendus comme pétrole, pétrole brut, spiritueux et autres produits industriels.

On qualifie la distillation fractionnée comme étant de haute efficacité surtout quand celle-ci est empilée et aussi comme étant très facile à utiliser surtout que les colonnes de distillation fractionnées modernes ont été équipées de microprocesseurs qui contrôlent complètement le processus de distillation du début à la fin.

Néanmoins ça reste un procédé très coûteux en comparaison avec la distillation simple et de risque opérationnel fatal si les précautions nécessaires n'ont pas été mises en place.

Chapitre 3

1. Introduction

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

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

2. Principe de craquage

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

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

Bilan du craquage:



3. Les différents types de craquage

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

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

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

3.1. Craquage par voie thermique

Le craquage thermique est la pyrolyse de fractions pétrolière sous l'influence de la chaleur. Il s'agit d'une réaction endothermique conduisant à une forte augmentation du nombre des molécules qui sera donc favorisée par une augmentation de la température et une diminution de la pression.

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

3.2.Craquage par voie catalytique

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

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

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

4.Craquage catalytique

4.1.Définition

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

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

4.2.Historique

Les premiers essais de réduction de la masse moléculaire de coupes pétrolières lourdes remontent à 1912, ils sont suivis vers 1920 de la mise au point du procédé **McAfee** de craquage en batch en présence d' $AlCl_3$ comme catalyseur, ce procédé sera utilisé pendant 14 ans à la raffinerie Gulf de Port Arthur. En 1923, l'ingénieur français **Eugène Houdry** entreprend des études qui aboutissent au procédé de craquage catalytique en lit fixe dont la première unité démarre en 1936 avec un catalyseur à base d'argile naturelle (montmorillonite). En 1940, le catalyseur naturel est remplacé par un catalyseur synthétique à base de silice-alumine plus actif et sélectif. Le craquage catalytique est beaucoup plus rapide et sélectif que le craquage thermique [6].

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

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

4.3. Craquage des principales familles d'hydrocarbures

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

4.3.1. Craquage des paraffines

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



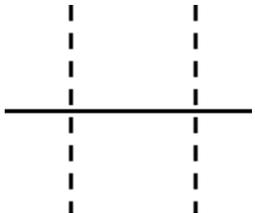
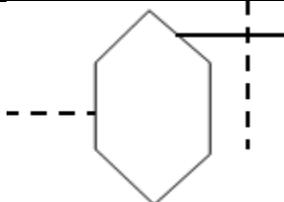
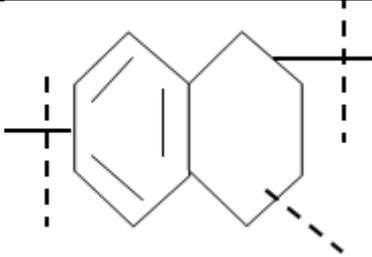
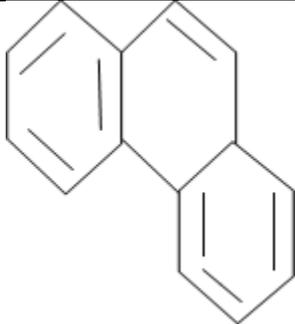
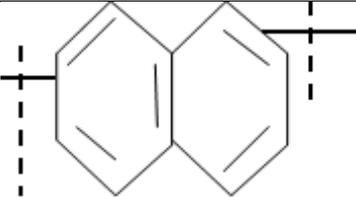
Les isoparaffines se craquent plus vite que les normales paraffines à 550 °C et sur un catalyseur Silice - Alumine - Zircon, le pourcentage de conversion est [

$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	14 %
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	25 %
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	25 %
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	32 %
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	10 %

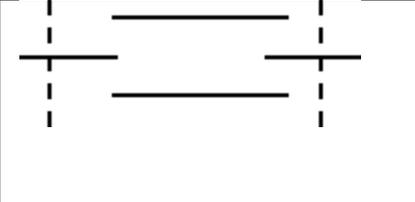
4.3.2. Craquage des naphène

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

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

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

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

Oléfines		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points	Oléfines ramifiées, un peu de paraffines
-----------------	---	--	---

5. Technique de craquage catalytique

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

5.1. Principes directeurs

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

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

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

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

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

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

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

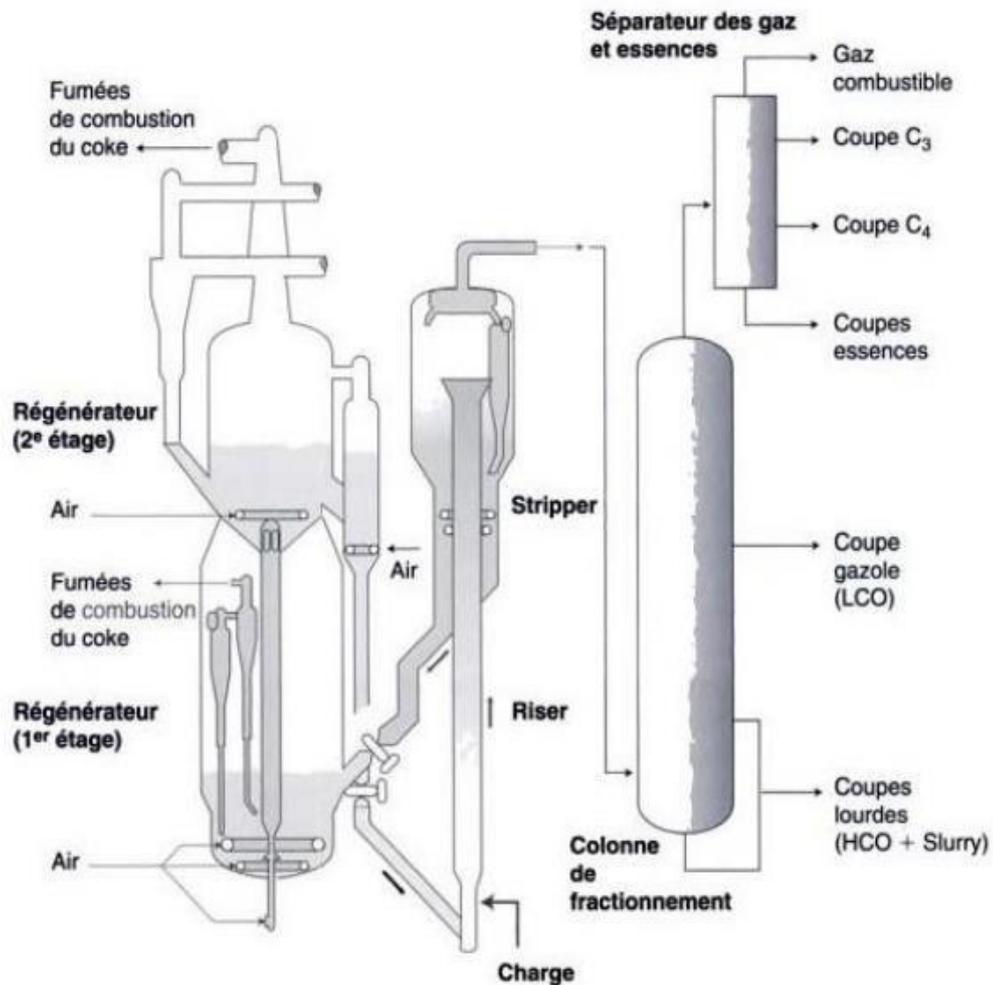
5.2. Unité de craquage catalytique

Une unité classique de craquage catalytique comprend deux sections principales :

- Le réacteur (ou riser) dans lequel ont lieu les réactions de craquage avec dépôt de coke sur le catalyseur.

Le régénérateur où une injection d'air permet le brûlage du coke à une température comprise 650 et 720 °C

Figure 3.1. Schéma générale d'une unité de craquage catalytique.



CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

5.3.Charges et produits

A. Charges

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

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

B. Produits

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

Un éventail très large de produits est obtenu allant des gaz légers (C4-) aux fractions très lourdes (HCO₂ :350-550 °C, slurry : 550 °C) et même coke. Le produit habituellement le plus recherché est l'essence dont le rendement moyen est de l'ordre de 50 % en poids par rapport à la charge.

5.4.Réactions et mécanisme

a. L'ion carbonium

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

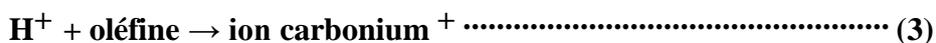
Dans le craquage catalytique, le doublet reste sur le même noyau de l'atome de carbone et l'autre se charge d'électricité positive, il y a ainsi formation d'ion positif dit ion carbonium.



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

a. Formation de l'ion carbonium

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



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

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

s'ajouter à une oléfine pour donner un ion carbonium plus long



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

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

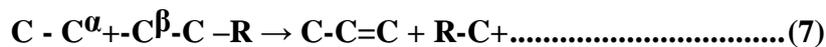


b. Mécanisme d'action de l'ion carbonium

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



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



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

Le phénomène se poursuit jusqu'à ce que l'ion carbonium ne puisse plus se séparer en deux fragments de chacun au moins trois atomes de carbone. Alors il peut s'alkyler sur une oléfine, en créant une oléfine et un ion carbonium, ou bien sur une paraffine avec formation d'une paraffine et d'un ion carbonium, ou bien il peut perdre un proton et le rendre au catalyseur dans une réaction inverse de la réaction (3).



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

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

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

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

C



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

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

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

6. Les procédés de craquage catalytique

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

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

6.1. Le craquage catalytique à lit fixe

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

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

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

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

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

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

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

6.2.Le craquage catalytique à lit fluidisé FCC

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

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

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

6.3.Le Craquage catalytique à lit mobile T.C.C

Au début de 1941 le TCC ou Thermofor Catalytic Craking, qui est un procédé à lit mobile, vit le jour où la première unité commerciale a été mise en route à la raffinerie de Beaumont

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

(Texas) en Septembre 1943. Pendant la deuxième guerre mondiale, 35 unités furent en service aux USA représentant une capacité totale de 52500 M3/J. [10]

Dans ce type de craquage, la charge d'hydrocarbure préchauffée s'écoule par gravité dans le réacteur. Les vapeurs sont séparées du catalyseur et acheminées vers une colonne de fractionnement. Le catalyseur usé est régénéré, refroidi et recyclé, et les gaz provenant du régénérateur sont acheminés vers une chaudière alimentée en monoxyde de carbone, de manière à récupérer la chaleur. [24]

7. Les types de catalyseurs industriels

7.1. Introduction

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

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

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

7.2. Définition

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

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

7.3. la catalyse

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

Il existe deux types de catalyses :

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

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

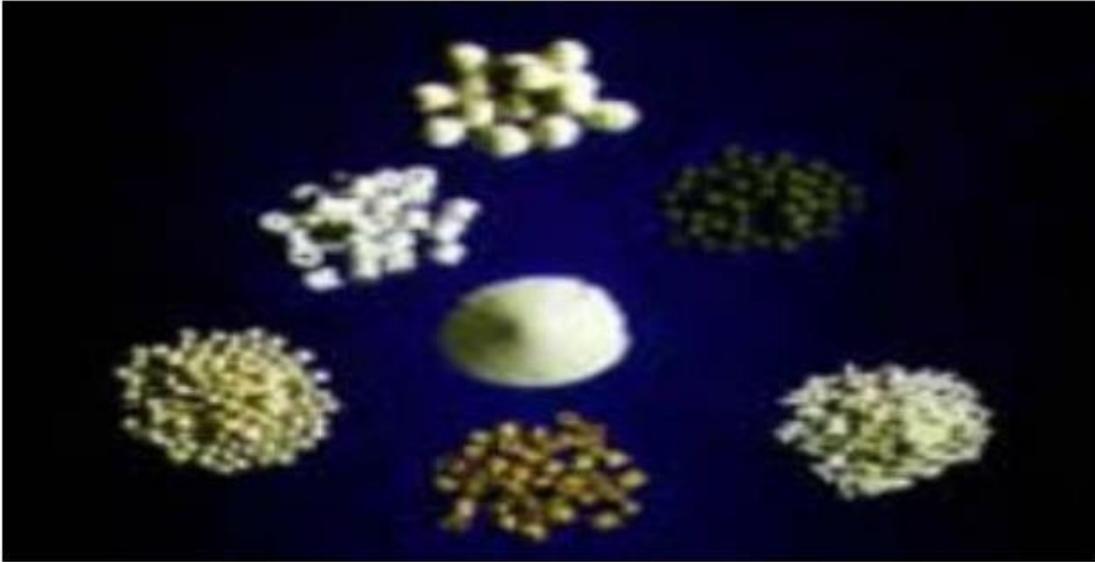


Figure 3.2. Quelques types de catalyseur

7.4.Principaux types de catalyseur

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

- **Les catalyseurs massiques :**

Ils sont exclusivement constitués de phase active.

C'est le cas des catalyseurs Claus (Al_2O_3 et/ou oxyde de titane), des catalyseurs d'oligomérisation hétérogène (silice-alumine, zéolithes) et des supports de certains catalyseurs bifonctionnels, véritables Co-catalyseurs.

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

- **Les catalyseurs supportés :**

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

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

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

- **Une troisième catégorie de catalyseurs**

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

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

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

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

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

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

8.1 .Caractéristiques catalytiques fondamentales (les performances des catalyseurs).

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

- **L'activité:** l'activité d'un catalyseur exprime la vitesse de transformation des réactifs dans des conditions opératoires données. Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseurs, soit d'opérer dans des conditions peu sévères et notamment à une température relativement basse.
- **La sélectivité :** caractérise l'aptitude d'un catalyseur à activer essentiellement la transformation des réactifs vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible. Une sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements dans le produit désiré, en rendant minimum les réactions parasites.
- **La stabilité :** est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En effet, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps.

Tableau. 3.2. Propriétés catalytiques fondamentales [6]

Propriétés	Définition
Activité	Capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits. Elle s'exprime en : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Kg de réactif converti par Kg (ou par litre) de catalyseur et par heure. ▪ % du réactif converti. ▪ Mole ou bien g de réactifs transformés par g de catalyseur et par seconde. ▪ Mole ou bien g de réactifs transformés par m² de catalyseur et par seconde. ▪ Molécules de réactifs transformées par site et par seconde.
Sélectivité	Capacité du catalyseur à activer la transformation vers le produit recherché, parmi tous ceux possibles. S'exprime en pour cent (%) par rapport à la fraction de réactif transformé (ou aux produits formés).
Stabilité	S'exprime par la durée (minutes, heures, mois, années) pendant laquelle le catalyseur maintient l'activité et/ou la sélectivité visées.

8.2. Caractéristiques intrinsèques

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

a. Les propriétés structurales:

La qualité de sites dispersés sur la surface active, dont dépend l'acte catalytique proprement

dit, est déterminée par les caractéristiques de la phase active accessible (structure, composition chimique locale, défauts). Ces caractéristiques déterminent elles-mêmes les caractéristiques intrinsèques des sites accessibles (nature, force, densité, stabilité, etc.).

b. Les propriétés texturales :

Ces propriétés régissent les possibilités d'accès des réactifs (par diffusion) jusqu'aux sites

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

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

8.3. Caractéristiques non catalytiques

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

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

8.4. Les propriétés

a. Les propriétés mécaniques

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

b. Les propriétés thermiques :

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

c. Propriétés catalytiques fondamentales [10]

- **Morphologie :**

La morphologie externe des grains catalytiques doit être adaptée au procédé catalytique correspondant. Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour éviter les pertes de charge et l'attrition. Pour les lits fixes, on peut utiliser des catalyseurs sous forme de billes ou d'anneaux ou de pastilles.

- **Résistance mécanique :**

Une bonne résistance mécanique évite au catalyseur l'écrasement dû à son poids et aussi aux différentes contraintes mécaniques résultant du déplacement entre réacteur et régénérateur et aussi évite l'abrasion des grains, qui par frottement les uns contre les autres, produisent des fines particules qui peuvent créer une augmentation des pertes de charge dans le lit catalytique.

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

- **Résistance thermique :**

Les réactions catalytiques sont, soit exothermiques ou endothermiques. Ainsi un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique.

- **Régénérabilité :**

Après un certain temps d'activité, les catalyseurs perdent de leur activité par vieillissement. Quand leur activité et leur sélectivité sont devenues insuffisantes, on procède à leur régénération pour leur permettre de retrouver leurs propriétés initiales. Dans le craquage catalytique, le catalyseur après un certain temps relativement court perd de son activité par dépôt de coke sur les sites actifs, lors de la régénération, on procède à la combustion du coke pour restaurer l'activité.

- **Reproductibilité :**

Cette propriété est très importante du point de vue approvisionnement du réacteur en catalyseur identique. Pour éviter la fluctuation des propriétés du catalyseur lors de sa formulation, il faut s'assurer que la préparation du catalyseur à l'échelle de laboratoire doit être reproduite à l'échelle industrielle, dans des conditions économiquement acceptables.

9. Désactivation et régénération des catalyseurs [10]

9.1. Les différentes modes de la désactivation du catalyseur

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

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

9.1.1 Les causes physiques :

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

- Le bouchage de la macroporosité externe par des impuretés de la charge.
- Le phénomène de frittage est une des causes physiques majeures de désactivation de catalyseurs. S'effectue par deux mécanismes principaux :
 - ✓ Le premier concerne la migration des cristallites : les particules se déplacent à la surface du support et coalescent pour former de plus grosses.
 - ✓ Le deuxième suppose la dissociation des agrégats métalliques en espèces métalliques ou

CHAPITRE 3 : Craquage catalytique

moléculaires. L'agglomération des cristallites par frittage constitue en fait la principale cause de vieillissement des catalyseurs : le frittage entraîne une diminution sensible de la surface active et parfois de l'aire spécifique totale

9.1.2. Empoisonnement par des impuretés

En général, les produits considérés comme poisons des catalyseurs métalliques sont des molécules hétéroatomiques portant des doublets libres. Les ions (ou atomes) métalliques ayant une couche électronique pleine (Pb, Hg) ou plus qu'à demi remplie (Cu^{2+}) sont également nocifs. De même, les amines empoisonnent les catalyseurs acides employés en craquage ou en isomérisation. En fait la molécule de poison s'adsorbe préférentiellement sur certains sites de la surface du métal, car le facteur d'empoisonnement dépend de la taille des cristallites. L'empoisonnement est donc une réaction sensible à la structure du catalyseur.

9.1.3 Encrassement par cokage

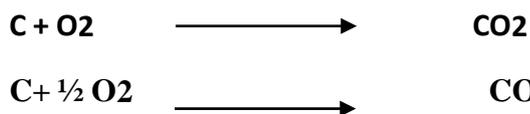
Les transformations catalytiques d'hydrocarbures s'accompagnent souvent de réactions secondaires, produisant des effets indésirables. Il se forme notamment des composés lourds.

9.2 La régénération des catalyseurs

La régénération de catalyseurs est nécessaire lorsque ses performances chutent à tel point que son utilisation n'est pas économique. Ainsi, le but de la régénération est de restaurer son activité et sa stabilité. La durée d'un cycle réaction – régénération pour le procédé de craquage catalytique à lit fixe est de 30 mn.

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

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



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

Conclusion

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

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

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

Chapitre 4

CHAPITRE 4 : Description du L'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar

1.Introduction

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

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

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

2. Description du procédé de craquage catalytique RFCC

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

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

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

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

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

CHAPITRE 4 : Description de l'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar

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



Figure 4.1. Vue partielle des sections Réacteur/Régénérateur et Fractionnement

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

- . Section réaction / régénération.
- . Section de fractionnement.

Elles sont schématisées dans les figures suivantes :

CHAPITRE 4 : Description du L'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar

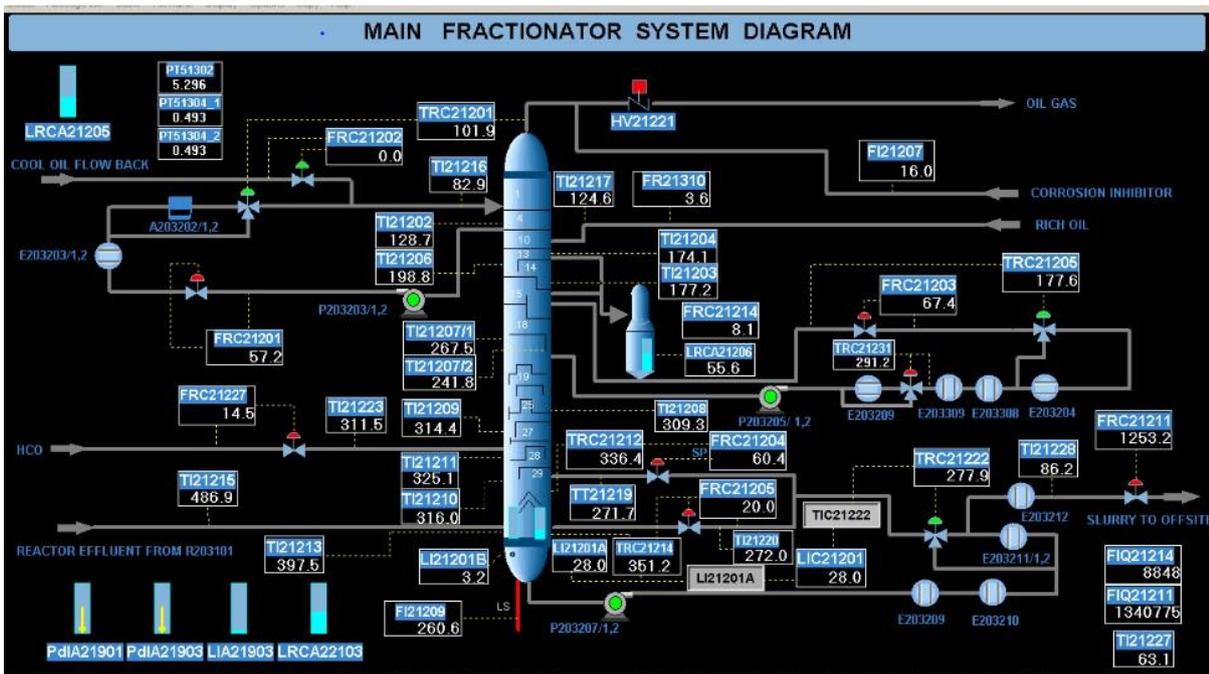


Figure4.2. Section réaction / régénération.

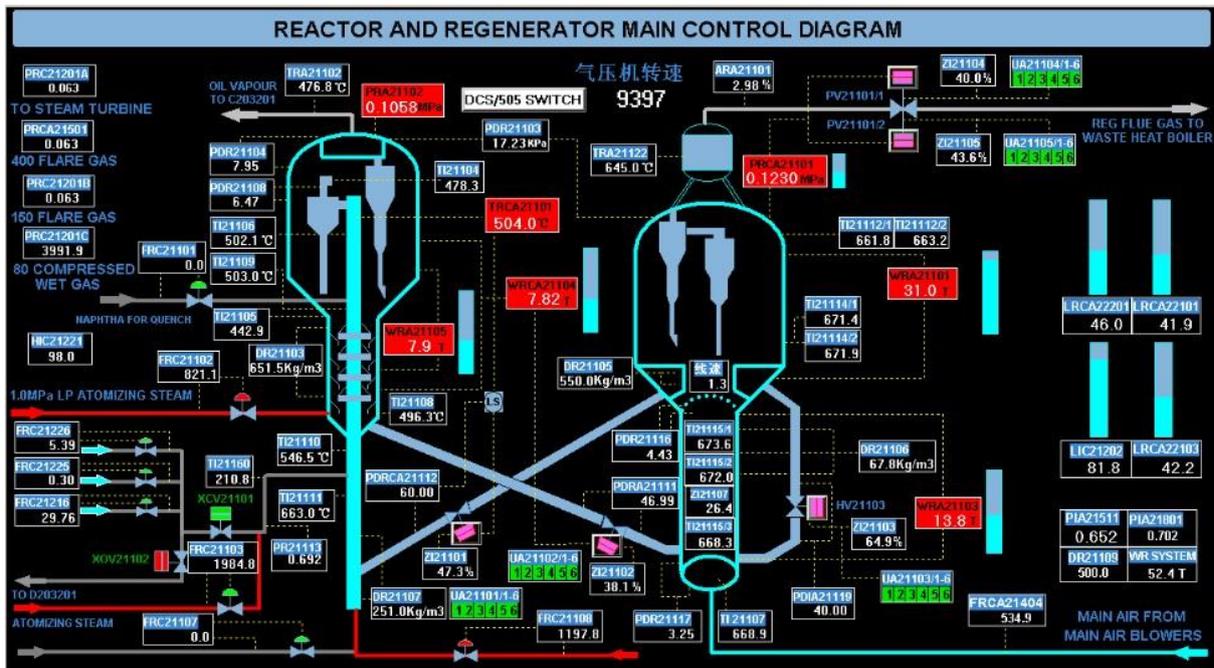


Figure 4.3. Section de fractionnement

2.1 Section réaction –régénération [2]

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

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

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

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

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

2.1.1 Description du réacteur R 203101 de l'unité RFCC

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

2.1.1.1 LE RISER:

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

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

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

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

CHAPITRE 4 : Description du L'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar

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

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

2.1.1.2 LE DESENGAGEUR :

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

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

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

2.1.1.3 LE STRIPPER :

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

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

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

2.1.1.4 Alimentation en Charge du réacteur :

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

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

CHAPITRE 4 : Description de l'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar

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

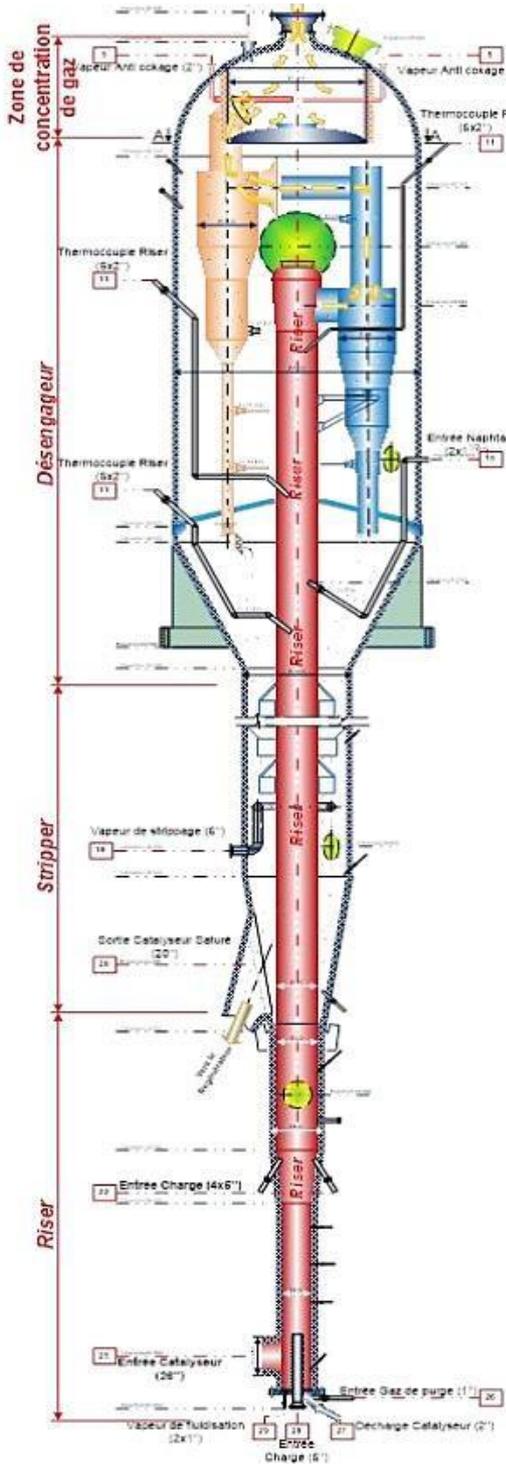
En contact avec le catalyseur chaud, la charge est complètement vaporisée, et les réactions de craquage catalytique sont amorcées.

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

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

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

CHAPITRE 4 : Description du L'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar



2.1.2 Description du régénérateur 203102 de l'unité RFCC

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

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

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

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

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

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

2.1.2.1 Le lit dense :

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

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

La dynamique générale de l'unité RFCC est dominée par la dynamique du R 203102. Les équations de réaction de combustion simplifiées sont donc les suivantes : $C + O_2 \rightarrow CO_2$
 $+ 1/2 O_2 \rightarrow CO$

2.1.2.2 La zone diluée:

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

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



2.1.2.3 Fonction des cyclones du R 203102 :

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

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

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

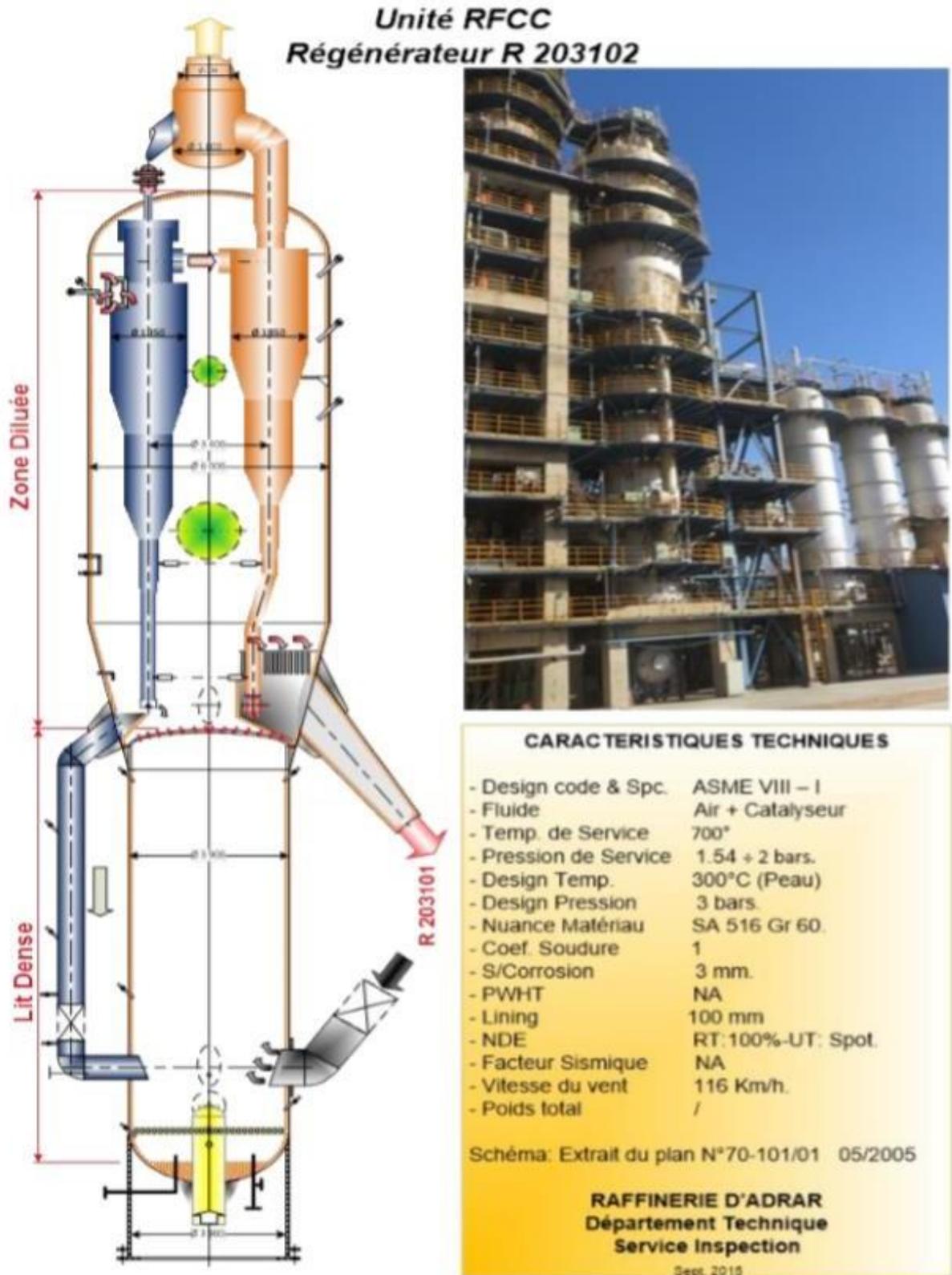


Figure 4.5. LE REGENERATEUR 203101 (unité RFCC).

2.2 Section de fractionnement :

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

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

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

Après séparation des produits dans la colonne, les vapeurs de tête sont refroidies dans les échangeurs (E203 201), dans les aéroréfrigérants (A203 201) puis dans les condenseurs (E203202).

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

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

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

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

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

2.2.2.1 Refroidissement du gasoil :

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

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

CHAPITRE 4 : Description du L'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar

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

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

Le HCO est une huile lourde de recyclage qui s'écoule directement dans le ballon (D203202) à partir du 27ème plateau de la colonne de fractionnement (C203 201). Aspire par la pompe (p203 20611.2) et refoule dans deux directions différentes :

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

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

Ce produit de fond appelé "slurry" est aspiré par la pompe (P203 207/1.2) et refoulé pour échange de chaleur avec le reflux moyen au niveau de l'échangeur (E203 209) puis avec la vapeur saturée au niveau de l'échangeur (E203 211/1). A la sortie de l'échangeur (E203 211) $T_{0C} = 280^{\circ}C$, le produit « slurry » est divisé en deux parties :

- Une partie du slurry retourne au niveau de la base de la colonne de fractionnement comme reflux de fond.
- L'autre partie est filtrée dans le filtre de slurry (séparation des fines particules de catalyseur entraîne par l'effluent) puis refroidie dans le condenseur (E203 212) à $T_{0C} = 90^{\circ}C$ ensuite envoyé vers stock comme combustible pour les chaudières.

2.2.5 Les reflux de colonne fractionnement :

2.2.5.1 Reflux de tête :

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

2.2.5.2 Reflux moyen :

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

Figure2.4. LE REACTEUR 203201 (unité RFCC).

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

2.2.5.3 Reflux du fond :

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

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

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

2.3 Section de gestion de catalyseur

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

3 Le Catalyseur du craquage catalytique :

Introduction :

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

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

3.1 HISTORIQUE

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

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

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

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

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

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

3.2 Catalyseurs zéolitiques :

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

CHAPITRE 4 : Description de l'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar

On répertorie dans la nature, une quarantaine d'espèces de zéolithes, mais depuis 1948, on synthétise sans cesse de nouvelles structures. Les motifs élémentaires de leur squelette sont les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ et $[\text{AlO}_4]$ reliés 2 à 2 par des atomes d'oxygène des sommets communs (**FigIII.6**), permettent d'édifier des structures tridimensionnelles très aérées parcourues par des canaux très réguliers dont l'ouverture varie de 3 à 10 Å suivant la structure. Chaque tétraèdre

$[\text{AlO}_4]$ est porteur d'une charge négative, qui engendre dans le volume interne un champ électrostatique intense dans lequel flottent les cations compensateurs, généralement alcalins, très mobiles.

On attribue aux zéolithes une formule chimique générale du type:



Avec :

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

n: Valence du cation M.

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

x: ≥ 2 .

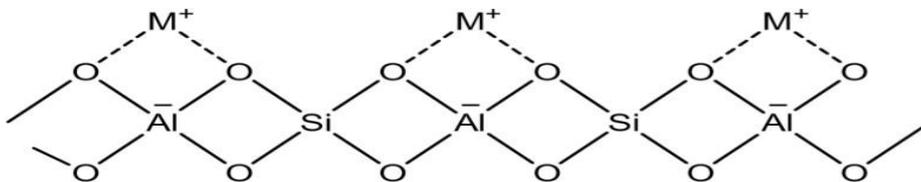


Figure4.6. Structure générale d'une zéolithe [8].

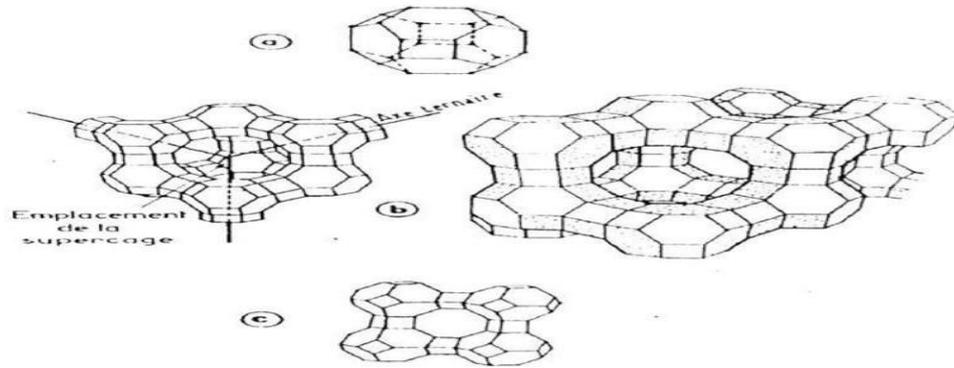


Figure 4.7. Structures Chimiques des Zéolithes [7].

3.2.1 Propriétés de la Zéolithe :

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

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

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

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

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

- l'échangeur d'ions

3.2.2 Quelques types de zéolithes [11] :

Tableau 4.1. Caractéristique de certaines zéolithes utilisées dans le raffinage.

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

3.2.3 Les zéolithes dans les procédés industriels :

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

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

Le catalyseur commercial contient environ [12] :

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

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

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

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

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

Tableau 4.2. La composition et les caractéristiques structurales de quelques zéolithes [15].

Nature zéolithes	Composition chimique	d	Densité gr/cm ³	.f.a.c. A	Volumétrie poreux cm ³ /gr
Zéolithe A	Na ₁₂ (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂	7	,33	,2	,20
Faujasite	(Na ₂ ,K ₂ ,Ca) ₂₉ , 5(AlO ₂) ₅₉	35	,31	-10	,35
Zéolithe X	Na ₈₆ (AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆	64	,31	-10	,36
Zéolithe Y	Na ₅₆ (AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆	64	,30	-10	,35
Mordenite	Na ₈ (AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀	4	,72	4 à ou 7	,14

3.2.4 Type de zéolithe "Y" utilisé dans le FCC [16]

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

- **REY :** Cette zéolithe très active grâce à sa forte densité acide (UCS élevée) favorise le transfert d'hydrogène et donc la production de coke et de l'essence à faible indice d'octane à des rendements élevés.

CHAPITRE 4 : Description du L'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar

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

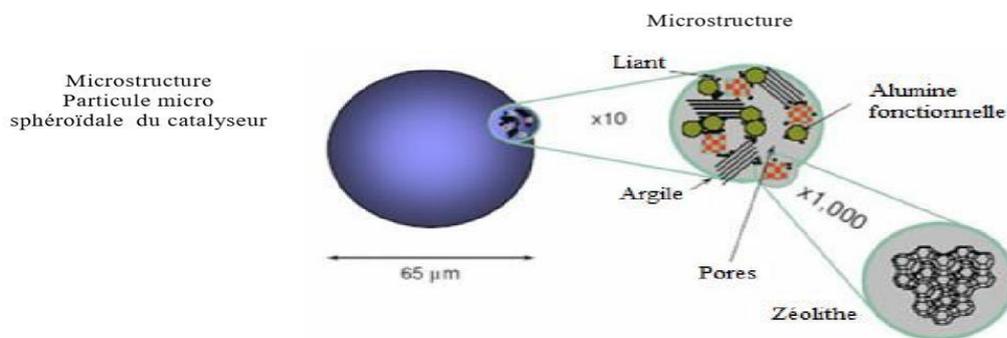


Figure 4.8. Schéma de la composition des catalyseurs de FCC et de leur fonction [17].

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

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

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

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

molécule de « coke »

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

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

4 Formation de coke [1]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5 Les Produits finis issus du procédé RFCC

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

Les produits du craquage catalytique sont :

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

6 Caractéristiques des produits

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

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

7 Trois équilibres à respecter dans le procédé

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

Chapitre 5

Chapitre 5 : partie calcul

1. Introduction

Le craquage catalytique est le procédé de raffinage le plus important et le plus employé pour convertir les fractions lourdes en produits qui ont plus de valeur. Pour assurer la qualité de ces produits, on doit vérifier les principaux paramètres de la colonne de fractionnement CCF, on va calculer :

Bilan matière : on calcule le bilan matière de colonne de fractionnement pour vérifier le débit de charge et des produits (reflux).

Bilan thermique: l'établissement de bilan thermique de colonne de fractionnement est nécessaire pour vérifier la température au fond et au sommet de la colonne.

Le nombre de plateaux de la colonne de fractionnement pour vérifier les dimensions de cette dernière si elles sont en accord avec le design .

2 .Calcul de la colonne de fractionnement:

On a les données suivantes :

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

2.1 Nombre de plateaux :

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

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

N= 30 plateaux

Chapitre 5 : partie calcul

2.2 .Quantité de vapeur d'eau :

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

$$Z_1 = 388,23 \text{ Kg/h}$$

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

$$Z_2 = [(1,2 - 4,8)/100] \times \text{charge}$$

$$Z_2 = (1,2 /100) \times 32300$$

$$Z_2 = 387.6 \text{ Kg/h}$$

- Pour le stripage du gas-oil léger :

$$Z_3 = (0,01 - 0,02) \times G_{g.l}$$

$$Z_3 = 0,01 \times 7429$$

$$Z_3 = 74,29 \text{ Kg/h}$$

2.3. Température au sommet de la colonne :

- 5.3.1. La pression au sommet de la colonne :

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

ΔP : perte de charge par plateau $\Delta P = 5 \text{ mmHg}$

$$P_s = 3 - \frac{30 * 5}{760} = 2.8 \text{ atm}$$

$$P_s = 2.8 \text{ atm}$$

- 2.3.2. La quantité du reflux froid :

$$G_{r.f} = 2 G_{ess}$$

$$G_{r.f} = 2 \times (13730)$$

$$G_{r.f} = 27460 \text{ Kg/h}$$

$$P_{ess} = 2.8 * \frac{\frac{13730}{98} + \frac{27460}{98}}{\frac{13730}{98} + \frac{27460}{98} + \frac{1880.14}{18} + \frac{6140}{18}} = 1.68 \text{ atm}$$

2.4 Température de soutirage du gas-oil léger :

- **2.4.1 Quantité de reflux du gas-oil léger :**

$$G r. g. l = 2 G g. l$$

$$G r. g. l = 2 * 7430$$

$$G r. g. l = 14860 \text{ kg/h}$$

- **2.4.2 Pression de soutirage du gas-oil léger :**

$$P_{gsl} = P_g - \frac{N * \Delta P}{760}$$

$$P_{gsl} = 3 - \frac{15 * 5}{760}$$

$$P_{gsl} = 2.90 \text{ atm}$$

- **2.4.3 Pression partielle des vapeurs du gas-oil léger :**

$$P_{gl} = P_{s.g.l} \frac{N_g + N_{gl}}{N_g + N_g + N_g + N_g + + N_g}$$

$$P_{gl} = 2.9 \frac{\frac{7430}{148.93} + \frac{148.58}{148.93}}{\frac{7430}{148.93} + \frac{148.58}{148.93} + \frac{13730}{98} + \frac{6140}{35} + \frac{1880.14}{18}}$$

$$P_{gl} = 0.76 \text{ atm}$$

La température de soutirage du gas-oil léger est le point initial de la courbe de flash à 0,76 atm.
D'où: $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$

2.5 .La température au fond de la colonne :

La température au fond de la colonne est : $T_f = T_e - (40 - 60^\circ\text{C})$ (IV.21)

$$T_f = 500 - 60$$

$$T_f = 440 \text{ }^\circ\text{C}$$

Chapitre 5 : partie calcul

2.6 . Bilan thermique de la colonne :

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

Produits	G _i [kg/h]	T [°C]	Enthalpie		Q [Kcal/h]
			h _v	h _l	
Entrée					
Gaz	6140	500	399,943		2455650,02
Essence	13730	500	384,136		5274187,28
Gas-oil léger	7430	500	354,101		2630970,43
Reflux froid	27460	40		384.14	10548484.4
V.E (réacteur)	920,2	500	152.04		139907,208
V.E (dustripage)	852.2	210	236,380		201443,036
Slurry	1940	440	337,980		655681,2
Total	58472.4				21906323.574
Sortie					
Gaz	6140	90	399.943		2455650,02
Essence	13730	90	384.136		5274187,28
Gas-oil léger	7430	210		354.101	2630970,43
Reflux froid	27460	90	384.136		10548374,6
V.E (réacteur)	920,2	90	65.16		59960,232
V.E (stripage)	852.2	90	65.16		55529,352
Slurry	1940	440	337.980		655681,2
Total	58472.4				21680353.114

2.6.1 Calcul ΔQ :

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

$$\Delta Q = Q_e - Q_s$$

$$\Delta Q = 225970.460 \text{ Kcal/h}$$

2.7. Dimensionnement de la colonne :

• 2.7.1 Le diamètre de la colonne :

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

• 2.7.2 Débit des vapeurs au sommet :

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

On a :

$$G_{vap} = 13730 + 27460 + 1880,140 + 6140$$

$$G_{vap} = 49210.14 \text{ Kg/h}$$

• 2.7.3 Volume des vapeurs au sommet :

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

$$V_{vap} = 22.4 \frac{273 + T_s}{273} * \frac{1}{P_s} * \frac{1}{3600} * \sum N$$

D'où:

V : débit volumique des vapeurs (m³/h)

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

P_s : Pression au sommet de la colonne

T_s : Température au sommet de la colonne

Avec :

$$P_s = 2.8$$

$$T_s = 186^\circ\text{C}$$

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

$$\sum N = \frac{G_{ess} + G_{reflux}}{M_{ess}} + \frac{G_{Ve}}{M_{Ve}} + \frac{G_{gaz}}{M_{gaz}}$$

$$\sum N = \frac{13730 + 49210.14}{98} + \frac{1880.140}{18} + \frac{6140}{35}$$

$$\sum N = 1026.579321 \text{ Moles/h}$$

Chapitre 5 : partie calcul

Donc le volume des vapeurs est :

$$V_{vap} = 22.4 \frac{273 + 186}{273} * \frac{1}{P_s} * \frac{1}{3600} * 1026.579321$$

$$V_{vap} = 3.847 \text{ m}^3/\text{h}$$

- 2.7.4 La masse volumique des vapeurs à T = 90 °C :

$$P^{90^\circ\text{C}} = \frac{G_{vap}}{3600 V_{vap}}$$

$$P_{vap}^{90^\circ\text{C}} = \frac{49210.14}{3600 * 3.847}$$

$$P_{vap}^{90^\circ\text{C}} = 3.553 \text{ Kg/m}^3$$

- 2.7.5 La masse volumique du liquide à T=90 °C :

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

$$P_{liquide}^{90^\circ\text{C}} = P_4^{20} - \alpha(T - 20)$$

Sachant que : $\alpha = 0,000857$

$$P_4^{20} = 0.730 \text{ Kg /m}^3$$

P_4^{20} : Masse volumique à 20°C

$$P_{liquide}^{90^\circ\text{C}} = 0,730 - 0,000857(90 - 20) = 0,670$$

$$P_{liquide}^{90^\circ\text{C}} = 670.01 \text{ Kg /m}^3$$

- 2.7.6 La vitesse maximale des vapeurs :

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

$$W_{max} = K * \sqrt{\frac{P_{liquide} - P_{vap}}{P_{vap}}}$$

Chapitre 5 : partie calcul

D'où:

W_{max} : la vitesse maximale de vapeur.

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

ρ_{vapeur} : masse volumique de vapeur.

K : facteur de vitesse de vapeur.

$$W_{max} = K * \sqrt{\frac{P_{liquide} - P_{vap}}{P_{vap}}}$$

$$W_{max} = 0.06 * \sqrt{\frac{670.01 - 355.3}{355.3}}$$

$$W_{max} = 0.822 \text{ m/s}$$

2.8. la section de la colonne :

$$S = \frac{V_{vap}}{W_{max}}$$

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

$$S = \frac{3.847}{0.822}$$

$$S = 4.680 \text{ m}^2$$

D'où le diamètre de la colonne :

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \Rightarrow D = \sqrt{\frac{4*4.68}{3.14}}$$

$$D = 2.44 \text{ m}$$

Le diamètre design est : $D_{design} = 3\text{m}$

Chapitre 5 : partie calcul

2.9. La hauteur de la colonne :

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

$$H_T = h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + h_p$$

Ou :

H_T : La hauteur totale de la colonne .

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

h_2 : La hauteur de la zone de rectification

h_3 : La hauteur de la zone d'expansion.

h_4 : La hauteur de la zone d'épuisement.

h_p : L'espace entre plateaux

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

$$h_1 = \frac{D_{\text{design}}}{2}$$

$$h_1 = \frac{3}{2}$$

$$h_1 = 1.5 \text{ m}$$

D_{design} : diamètre de la colonne (cas design) ; $h_1 = 0.69\text{m}$

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

$$h_2 = (N_r - 1)h_p$$

$$h_2 = (30 - 1)0.69$$

$$h_2 = 20.01\text{m}$$

N_r : Nombre des plateaux dans la zone de rectification.

h_p : Espace entre les plateaux (0.69m).

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

Elle est déterminée en tant d'espacement entre 4 plateaux

$$h_3 = 0.69 * (4 - 1)$$

$$h_3 = 2.07\text{m}$$

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

Chapitre 5 : partie calcul

Soit : $h_4 = 2\text{m}$.

Donc la hauteur est :

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

La hauteur design est :

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

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

Conclusion

Conclusion

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

L'unité de craquage catalytique à lit fluidisé est la 3^{ème} unité de production de la raffinerie d'Adrar et la première unité dans son genre en Algérie, sa capacité de traitement est de 300 000 tonnes par an de résidu atmosphérique. Elle permet la production des gaz incondensables, des G.P.L, de l'essence, des gasoils LCO et HCO ainsi que le slurry. Le calcul de vérification des paramètres de fonctionnement de la colonne principale de fractionnement de l'unité RFCC ainsi que le calcul des dimensions de cette colonne permettent de conclure que la colonne fonctionne normalement et supporte la charge soumise à elle.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Ficher de la région de SBAA (2007).**
- [2] **Fiche technique de la région de SBAA (2007).**
- [3] **M.L.A Gonc, alves et al, Effect of zeolithe, Kaolin and alumina during cracking of heavypetroleum residue evaluated by thermogravimetry. J Them Anal Calorim 97:515-919, 2009**
- [4] **Hamdoun Abdelkarim, valorisations des fractions Lourdes par craquage catalytique surdes catalyseurs naturels (bontenite) et zéolithique HY, mémoire de Magister, 2011/2012**
- [6] **R.J. HENGSTEBECK: « Petroleum processing principals and application » Departmentstandard oil company (INDIANA).**
- [7] **Anonime : « Craquage catalytique » I.F.P. Anonime : « Craquage catalytique » I.F.P.**
- [8] **V. M. KORCHI, thèse de doctorat, Université Pierre & Marie Curie (1995).**
- [10] **A. H. BAKHA, Mémoire de magister, Université de Boumerdes (1998).**
- [11] **S.B.Waghmode; PhD thesis, India (2002).**
- [12] **M. Guisnet, P. Magnoux, Stud. Surf. Sci. Catal., 88, p53, 1994**
- [15] **Salima Otmani, mémoire de magister : la vélarisation de charges lourdes compoundespar le craquage catalytique, université de Boumerdes, 2006.**
- [16] **P. Leprince, Le raffinage du pétrole, procédé de transformation, édition Technip 3, Paris1998**
- [17] **E, G Derouana, Catalysis by Zeolite, Studies in surface science and calalysis (B, ImelikEds) , Elsevier, Amsterdam, p. 5, 1980.**
- [18] **P. Leprince et autres, Le raffinage du Pétrole, tome 3 : procédés de transformation, Edition technip, Paris 1998.**
- [19] **Wikipedia, chromatographie en phase gazeuse**
- [20] **Annual Book of ASTM**
- [21] **Livre Technique d'ingénieur, 2éme édition, 2001**