



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة وهران 2 محمد بن أحمد  
Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed  
-----  
معهد الصيانة والأمن الصناعي  
Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle

**Département de Sécurité Industrielle et Environnement**

## MÉMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de Master

**Filière : Industries Pétrochimiques**  
**Spécialité : Pétrochimie**

### Thème

**Etude paramétrique du craquage catalytique fluide  
(CCF)**

Présenté et soutenu publiquement par :

MERABET Elhassen

BRIHMAT Abdelheq

Devant le jury composé de :

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Etablissement</b>	<b>Qualité</b>
M <sup>me</sup> MECHKEN Karima Amel	MAA	Université d'Oran 2	<b>Président</b>
Dr LEBSIR Hayet	Pr	Université d'Oran 2	<b>Encadreur</b>
Mr MESSABIH Habib	Chef service	Raffinerie d'Arzew	<b>Examineur</b>

**Juin 2017**

## Remerciements

*Nous tenons à remercier tout d'abord Allah qui nous a aidés Pour réaliser ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos profonds respects et nos sincères remerciements à madame LEBDIR HAYET qui n'a jamais cessé de nous conseiller, orienter et nous encourager.*

*Merci pour sa disponibilité et sa coopération remarquable.*

*Nous tenons à remercier vivement madame MECHKEN KARIMA AMEL d'avoir aimablement accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à monsieur MESSABIH Habib d'avoir bien voulu juger ce travail.*

*Nous tenons également à remercier Tous les enseignants de l'IMSI qui ont contribué durant notre formation.*

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

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

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

**Merabet elhassen**

**Brihat abdelheq**

## *Dédicaces*

*Nous remercions Dieu pour ses dons.*

*Nous dédions ce travail :*

*A nos très chers pères ....*

*A nos très chères mères ....*

*A nos frères et sœurs ....*

*A nos familles respectives....*

*A tous nos collègues de groupe de pétrochimie....*

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

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

*Nous sommes très fiers de vous offrir la primeur de nos efforts et de nos 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.*

**Brihmat abdelheq**

**Merabet elhassen**

---

---

# Table des matières

---

---

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

## Chapitre I : Description de la raffinerie d'Adrar

I.1. Description de la société SONATRACH.....	3
I.2. Situation Géographique de la Raffinerie.....	4
I.3. Capacité de la production annuelle.....	4
I.4. Charges et produits.....	5
I.4.1. Charge (pétrole brut) .....	5
I.4.2. Produits finis.....	5
I.4.3. Produits intermédiaires.....	6
I.5. Unités de Production.....	6
I.5.1. Unité de traitement Topping CDU (U201) .....	6
I.5.1.1. Section de distillation atmosphérique.....	6
I.5.1.2. Unité gaz plant ( <i>Fractional</i> section) .....	7
I.5.2. Unité reforming catalytique CRU (U202) .....	8
I.5.3. Unité de craquage catalytique fluidifié RFCC (U203) .....	9
I.6. Les utilités.....	11
I.6.1. Unité de traitement des eaux.....	11
I.6.2. Unité de production de vapeur.....	11
I.6.3. Unité de production d'énergie électrique.....	12
I.6.4. Unité de production d'air comprimé.....	13
I.6.5. Unité d'exploitation des eaux de refroidissement et eaux usées.....	13
I.7. Le stockage des produits.....	14

## Chapitre II : Généralités sur le craquage

II.1. Introduction sur la notion du craquage.....	16
II.2. Principe de craquage.....	16
II.3. Les différents types de craquage.....	16
II.3.1. Craquage par voie thermique .....	17
II.3.1.1. Historique .....	17
II.3.1.2. Définition .....	17
II.3.1.3. Les procédés de craquage thermique.....	17
II.3.2. Craquage par voie catalytique.....	19
II.3.2.1. Historique .....	19
II.3.2.2. Définition .....	20
II.3.2.3. Les procédés de craquage catalytique .....	20
II.4. Technique de craquage catalytique .....	22
II.4.1. Principes directeurs.....	22
II.4.2. Unité de craquage catalytique .....	23
II.4.3. Charges et produits.....	24
II.4.4. Réactions et mécanismes.....	24
II.4.4. Craquage des principales familles d'hydrocarbures.....	26
II.4.4.1. Craquage des paraffines .....	26
II.4.4.2. Craquage des naphènes.....	27
II.4.4.3. Craquage des oléfines .....	27
II.4.4.3. Craquage des aromatiques .....	28
II 4.5. Les procédés de craquage catalytique.....	30
II 4.5.1. Le craquage catalytique à lit fixe.....	30
II 4.5.2. Le craquage catalytique à lit fluidisé FCC.....	31
II 4.5.3. Le Craquage catalytique à lit mobile T.C.C.....	31
II.5. Les catalyseurs industriels.....	32
II 5.1. Introduction.....	32
II 5.2. Définition.....	32
II 5.3. Principaux types de catalyseur.....	33
II.5.4 Les caractéristiques et les propriétés principal des catalyseurs.....	34
II.5.4.1. Caractéristiques catalytiques fondamentales (les performances des catalyseurs) .....	34
II.5.4.2. Caractéristiques intrinsèques .....	35

II.5.4.3. Caractéristiques non catalytiques .....	36
II.5.4.4. Propriétés catalytiques fondamentales.....	36
II 5.5. La catalyse.....	37
II 5.6. Désactivation et régénération des catalyseurs .....	38
II 5.6.1. Les différents modes de la désactivation du catalyseur.....	38
II 5.6.2. La régénération des catalyseurs .....	38

### **Chapitre III : Description du RCCF**

III.1. Définition du procédé RFCC .....	39
III.2. Description du procédé de craquage catalytique RFCC .....	40
III.3. Principe de fonctionnement du procédé RFCC .....	41
III.3.1. Section réaction –régénération .....	41
III.3.1.1. Description du réacteur R 203101 de l'unité RFCC.....	41
III.3.1.1.1. Le Riser .....	41
III.3.1.1.2. Le Desengageur .....	42
III.3.1.1.3. Le Stripper .....	42
III.3.1.1.4. Alimentation en Charge du réacteur.....	42
III.3.1.2. Description du régénérateur R 203102 de l'unité RFCC.....	45
III.3.1.2.1. Le lit dense.....	45
III.3.1.2.2. La zone diluée.....	45
III.3.1.2.3. Fonction des cyclones du R 203102.....	46
III.3.2. Section de fractionnement .....	48
III.3.2.1. Vapeurs de tête de la colonne de fractionnement (C203 201) .....	48
III.3.2.2. Gasoil Leger L.C.O (light cycle oil) .....	48
III.3.2.2.1. Refroidissement du gasoil .....	48
III.3.2.3. Le gaz oil lourd de recyclage H.C.O (Heavy Cycle Oil) .....	48
III.3.2.4. Le produit du fond de la colonne (C203 201) .....	49
III.3.2.5. Les reflux de colonne fractionnement .....	49
III.3.2.5.1. Reflux de tête .....	49
III.3.2.5.2. Reflux moyen .....	49
III.3.2.5.3. Reflux du fond .....	50
III.3.3. Section de gestion de catalyseur .....	50
III.4. Le Catalyseur du craquage catalytique.....	50

III.4.1. Historique .....	50
III.4.2 Catalyseurs zéolithiques .....	51
III.4.2.1. Propriétés de la Zéolithe.....	52
III.4.2.2. Modification des Zéolithes .....	52
III.4.2.2.1. L'échange des ions .....	53
III.4.2.2.2. Echange par des ions ammonium.....	53
III.4.2.3. Forme protonée des zéolithes .....	53
III.4.2.4. Acidité de la Zéolithe .....	54
III.4.2.4.1. Sites de Bronsted .....	55
III.4.2.4.2. Site de Lewis .....	56
III.4.2.5. La zéolithe FAU (Faujasite) .....	56
III.4.2.6. Les zéolithes dans les procédés industriels.....	58
III.4.2.7. Type de zéolithe "Y" utilisé dans le FCC.....	59
III.4.2.8. Désactivation et régénération des zéolithes .....	59
III.5. Formation de coke.....	60
III.5.1. Nature et formes du coke déposé à l'intérieur du réacteur R 203101.....	60
III.6. Les Produits finis issus du procédé RFCC .....	61

## **Chapitre IV : Étude des paramètres et du rendement du CCF**

IV.1. Introduction.....	62
IV.2. Sévérité de craquage, conversion et les paramètres opératoires.....	62
IV.3. Caractéristiques de la réaction de craquage catalytique.....	63
IV.4. Les facteurs principaux influençant la réaction, la régénération et le fractionnement .....	64
IV.4.1. Paramètres influençant la réaction .....	64
IV.4.1.1. Nature du pétrole brut.....	64
IV.4.1.2. Catégorie du catalyseur.....	64
IV.4.1.3. Temps de réaction.....	65
IV.4.1.4. Température de réaction.....	65
IV.4.1.5. Température de préchauffage.....	65
IV.4.1.6. Rapport catalyseur huile.....	65
IV.4.1.7. Activité de catalyseur.....	66
IV.4.1.8. Pression de réaction.....	66
IV.4.1.9. Vapeur pulvérisée.....	66

IV.4.2. Paramètres influençant la réaction de régénération.....	66
IV.4.2.1. Température de régénération.....	66
IV.4.2.2. Pression partielle d'oxygène.....	67
IV.4.3. Paramètres influençant le fractionnement.....	67
IV.4.3.1. Profondeur de réaction.....	67
IV.4.3.2. Volume de traitement de dispositif.....	67
IV.4.3.3. Catalyseur.....	67
IV.5. Trois équilibres à respecter dans le procédé.....	67
IV.6. Bilan de Matières de l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar (Année 2016) .....	68
IV.7. Rendement et qualités de charge et des produits.....	68
IV.7.1. Rendement de charge résidu et de produits finis de l'unité RFCC d'Adrar.....	69
IV.7.2. Les analyses de laboratoire de RA1D.....	71
IV.7.3. Qualités de charge et des produits.....	71
IV.7.3.1. Natures principales de la matière première .....	71
IV.7.3.2. Indices de la qualité d'essence normale .....	72
IV.7.3.3. Indices de la qualité de diesel .....	72
IV.8. Influence de propriétés de charge sur les rendements.....	73
Conclusion générale.....	75
Bibliographie	
Annexes	
Résumé	

## *Liste des abréviations*

<b>RA1D :</b>	Raffinerie d'Adrar
<b>TEP :</b>	Tonnes Equivalent Pétrole
<b>LPG :</b>	Liquefied petroleum Gas (ou GPL gaz de pétrole liquéfié)
<b>Jet A1 :</b>	Carburant pour aviation (kérosène)
<b>RFCC :</b>	Résidu fluidisé du craquage catalytique
<b>BRA :</b>	Brut Réduit Atmosphérique
<b>CDU :</b>	Unité de distillation atmosphérique
<b>D-203 203 :</b>	Ballon de séparation 203 203
<b>P-203 202 :</b>	Pompe 203 202
<b>E- 203 202 :</b>	Echangeur 203 202
<b>CRU :</b>	Unité de Reformage catalytique de naphta
<b>LCO:</b>	Light Cycle Oil
<b>HCO:</b>	Heavy Cycle Oil
<b>d :</b>	Densité
<b>HC :</b>	Hydrocarbure
<b>RSV :</b>	Résidu sous vide
<b>FCC :</b>	Fluid Catalytic Cracking (ou Craquage catalytique à lit fluidisé)
<b>NOR :</b>	Indice d'octane recherche
<b>CC :</b>	Craquage Catalytique
<b>T.C.C:</b>	Thermoform catalytic cracking
<b>U203 :</b>	Unité de craquage catalytique 203
<b>U201 :</b>	Unité de distillation atmosphérique 201
<b>U202 :</b>	Unité de reformage catalytique 202
<b>C203 102 :</b>	Colonne de fractionnement 203 102
<b>R203 102 :</b>	Réacteur 203 102
<b>MI203 202 :</b>	Mixeur 203 202
<b>A203 201 :</b>	Aéroréfrigérant 203 201
<b>R203 102 :</b>	Régénérateur 203 102
<b>FAU :</b>	Faujasite type de zéolithe

<b>d.f.a.c:</b>	diamètre des fenêtres d'accès aux cavités
<b>REY :</b>	Rare Earth Zéolithes
<b>REHUSY :</b>	Zéolite réutilisée
<b>REHY :</b>	La zéolite Y du matériau composite peut être du type HY ; REY ou REHY
<b>DY :</b>	Delaminated Y (zéolithe Y désaluminé)
<b>D203 201 :</b>	Ballon tampon
<b>D203 203 :</b>	Ballon de séparation

## *Liste des tableaux*

Tableau I.1 : Capacité de la production annuelle de la raffinerie d'Adrar.....	5
Tableau II.1 : Exemple de bilan d'une unité de viscoréduction. Charge RSV-Arabe lourd.....	18
Tableau II.2 : Principales réactions des différentes familles d'hydrocarbures en CC.....	29
Tableau II.3 : Propriétés catalytiques fondamentales .....	35
Tableau III.1 : Représentation la composition et caractéristiques structurale de quelques Zéolithes.....	59
Tableau IV.1 : Bilan Matière de l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar (Année 2016) ..	68
Tableau IV.2. Rendement de l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar (Année 2017) .....	69
Tableau IV.3 : Natures principales de la matière première.....	71
Tableau IV.4 : Indices de la qualité d'essence normale 22 Mai 2017.....	72
Tableau IV.5 : Indices de la qualité de diesel 22 Mai 2017.....	72
Tableau IV.6 : Les analyses de laboratoire de RA1D.....	73

## *Liste des figures*

Figure I.1 : Carte géographique SONATRACH en Algérie.....	3
Figure I.2 : Section réaction-régénération.....	10
Figure I.3 : Section de fractionnement (colonne de fractionnement) .....	10
Figure I.4 : Section de refroidissement de l'eau.....	14
Figure II.1 : Schéma générale d'une unité de craquage catalytique.....	23
Figure II.2 : Quelques types de catalyseurs.....	33
Figure III.1 : Vue partielle des sections Réaction/Régénérateur et Fractionnement.....	40
Figure III.2 : Le réacteur 203201.....	44
Figure III.3 : Le régénérateur 203101.....	47
Figure III.4 : Structures Chimiques des Zéolithes.....	52
Figure III.5 : Réaction échange par des ions ammonium.....	53
Figure III.6 : Réaction de forme protonée de zéolithes.....	54
Figure III.7 : Sites de Lewis et de Bronsted.....	56
Figure III.8 : Structure de la faujasite.....	58
Figure IV.1 : Variation de rendement de charge et produits de l'unité RFCC pendant 15 jours.....	70

# **Introduction générale**

---

Le pétrole brut est constitué d'un mélange complexe de très nombreux composés, hydrocarbures pour la plupart. L'obtention de produits pétroliers répondant à des spécifications données nécessite une séparation préalable en différentes fractions ou coupes, lesquelles doivent être purifiées où subir des transformations, notamment en vue de besoins pétrochimiques ultérieurs [1].

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

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

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

Parmi ces techniques, les procédés de transformation ce sont les procédés majeurs du raffinage et de la pétrochimie. Dans cette grande famille, on distingue :

Les procédés d'amélioration de propriétés (alkylation), les procédés de conversion par voie thermique (viscoréduction) et par voie catalytique (craquage catalytique), procédés de finition (hydrogénation) et les procédés de protection de l'environnement (traitement des gaz acides)[4].

A l'heure actuelle, le craquage catalytique est le procédé de conversion le plus important du raffinage en termes de tonnages de charge traitée et de quantité de catalyseur utilisé, le principe de l'opération consiste à « craquer les molécules lourdes en molécules légères » [5].

Dans ce travail, nous étudierons la relation entre la sélectivité des paramètres du craquage catalytique fluide (CCF) et le rendement des diverses coupes de produits.

Notre travail est subdivisé en deux parties essentielles :

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

- Le premier chapitre donne une présentation de la structure d'accueil, la raffinerie d'Adrar.
- Le deuxième Chapitre porte sur des généralités sur le craquage

- Le troisième chapitre présente une description détaillée du craquage catalytique fluide (CCF).

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

- Le quatrième chapitre porte sur l'étude des paramètres du craquage catalytique fluide (CCF) et leur rendement.

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

**Chapitre I :**  
**Description de la raffinerie**  
**d'Adrar**

---

### I.1. Description de la Société SONATRACH

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

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

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

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

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

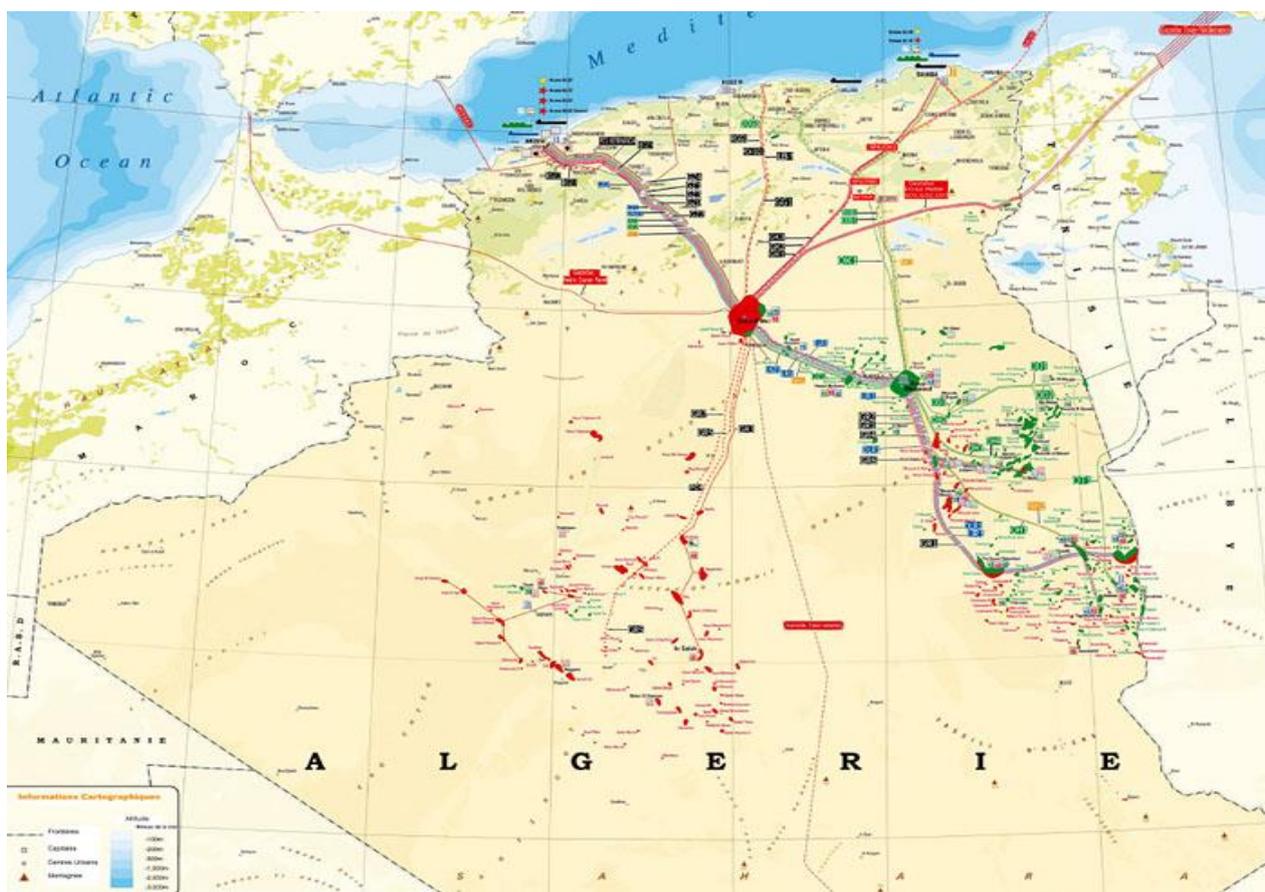


Figure I.1. Carte géographique SONATRACH en Algérie.

## I.2. Situation Géographique de la Raffinerie

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

Le site de la raffinerie est d'environ **1400** km d'Alger, à environ **44** km de la ville Adrar, et à environ **2** kilomètres de la ville de Sbaa. Toutefois, cette abondance est une zone dans les eaux souterraines.

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

✓ Trois unités de productions (distillation atmosphérique, reformage catalytique et craquage Catalytique) ;

✓ Une unité de séparation des GPL ;

✓ Une salle de contrôle principale ;

✓ Des bacs de stockage de produit pétroliers ;

✓ Unités des utilités avec ses auxiliaires ;

✓ Des bâtiments (technique et laboratoire, administratif, Un atelier de maintenance, Station de brigade anti-incendie...)

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

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

## I.3. Capacité de la production annuelle

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

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

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

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

#### **I.4.Charge et produits**

##### **I.4.1. Charge (pétrole brut)**

Le Pétrole brut est stocké dans trois (03) bacs à toit flottant, chacun une capacité nominale de 6000 m<sup>3</sup> correspondant à une autonomie d'exploitation de sept (07) jours environ, Ces bacs sont équipés de toutes les accessoires et systèmes de régulation, de commande et de sécurité.

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

##### **I.4.2.Produits finis**

###### **➤ Essence :**

Les essences sont stockées dans six 06 bacs de stockage d'une capacité de 3000 m<sup>3</sup>,

L'essence 96 « super » provenant de l'unité reforming catalytique est stocké dans (02) bacs d'une capacité de 500 m<sup>3</sup> chacun, et l'essence 89 « normal » provient de l'unité RFCC et stoké dans quatre (04) bacs d'une capacité de 3000 m<sup>3</sup> chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

###### **➤ Gasoil :**

Le gasoil est stocké dans quatre (04) bacs de stockage à toit fixe d'une capacité unitaire de 4000 m<sup>3</sup> chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

###### **➤ Kérosène JET A :**

Le JET A1 est stocké dans quatre (04) bacs de stockage à toit fixe d'une capacité unitaire de 500 m<sup>3</sup> chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de (15) jours.

➤ **Propane :**

Le propane est stocké dans deux (02) sphères de stockage de capacité unitaire de 1000 m<sup>3</sup> chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

➤ **Butane :**

Le butane est stocké dans trois (03) sphères de stockage de capacité unitaire 1000 m<sup>3</sup> chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

➤ **Le fuel oil :**

Le fuel oil issu de la RFCC est stocké dans (04) bacs de stockage d'une capacité de 300 m<sup>3</sup> (destiné pour l'alimentation des chaudières).

### **I.4.3. Produits intermédiaires**

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

Le BRA issue de l'unité de distillation CDU et qui sert comme une charge pour l'unité RFCC est stocké dans trois (03) bacs de stockage à toit fixe d'une capacité unitaire de 3000 m<sup>3</sup> chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

➤ **Naphta :**

Le naphta est stocké dans quatre (04) bacs à toit fixe d'une capacité de 1000 m<sup>3</sup> pour chacun correspondant à une autonomie d'exploitation de la raffinerie de 15 jours.

### **I.5. Unités de Production**

La raffinerie renferme trois unités de production :

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

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

- ✓ Section de distillation atmosphérique ;
- ✓ Section de stabilisation de naphta ;
- ✓ Section de séparation des GPL et séchage de butane ;
- ✓ Section de purification/traitement du kérosène pour la production du JetA1.

##### **I.5.1.1. Section de distillation atmosphérique**

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

Principales spécifications du brut traité :

- ✓ Densité = 0.834 g/l,
- ✓ Teneur en NaCl : 8 mg/l,

- ✓ Teneur en soufre : 0.14%,
- ✓ Acidité : 0.04 mg KOH/g.

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

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

Ces produits sont acheminés vers :

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

#### **I.5.1.2. Unité gaz plant (Fractional section)**

##### **❖ Dépropaniseur (C-201 202) :**

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

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

L'alimentation de la colonne se fait au niveau du 27<sup>ème</sup> plateau à une température de 70.6 °C.

Les vapeurs de tête sont refroidies par le condenseur E-201 207 et recueillies dans le ballon de reflux D-201 203.

La phase liquide du ballon D-201 203 est aspirée par la P-201 203 / 1.2, une partie est refoulée vers la tête de la colonne comme reflux, l'autre partie sert de charge d'alimentation du dééthaniseur. La pression et la température de tête sont respectivement : 1.58 MPa et 43.2 °C.

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

##### **Fond de la colonne :**

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

##### **❖ Dééthaniseur (C-201 203) :**

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

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

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

Le dégazage des incondensables se fait vers le réseau fuel gaz, la phase liquide est refoulée par la P-201 205/1.2 vers la tête du déethaniseur comme reflux.

Les pressions et températures de tête sont respectivement : 2.73 MPa et 49.1 °C.

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

#### **Refroidissement du fond :**

Le fond de la colonne constitue de propane commercial sera refroidi à travers le condenseur E-201 112 (T de sortie : 40 °C) et sera expédié vers les sphères pour stockage.

#### **❖ Dépentaniseur (C-201 204) :**

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

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

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

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

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

#### **Refroidissement du fond de la colonne :**

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

### **I.5.2. Unité reforming catalytique CRU (U202)**

L'unité reforming catalytique est conçue pour traiter la charge naphta produite par l'unité distillation atmosphérique.

Les produits de l'unité sont essentiellement :

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

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

L'unité craquage catalytique est la 3<sup>ème</sup> unité de production de la raffinerie et la 1<sup>ère</sup> unité dans son genre en Algérie.

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

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

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

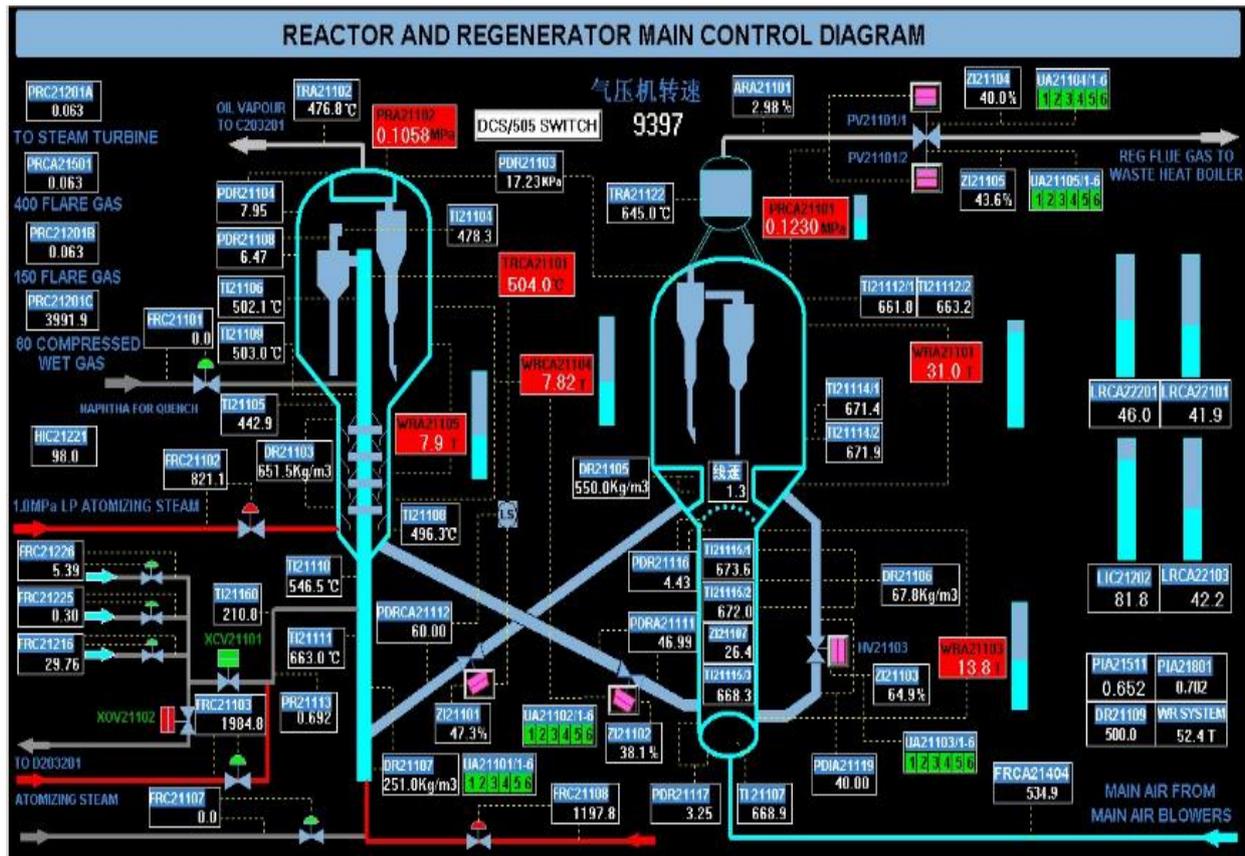


Figure I.2. Section réaction-régénération.

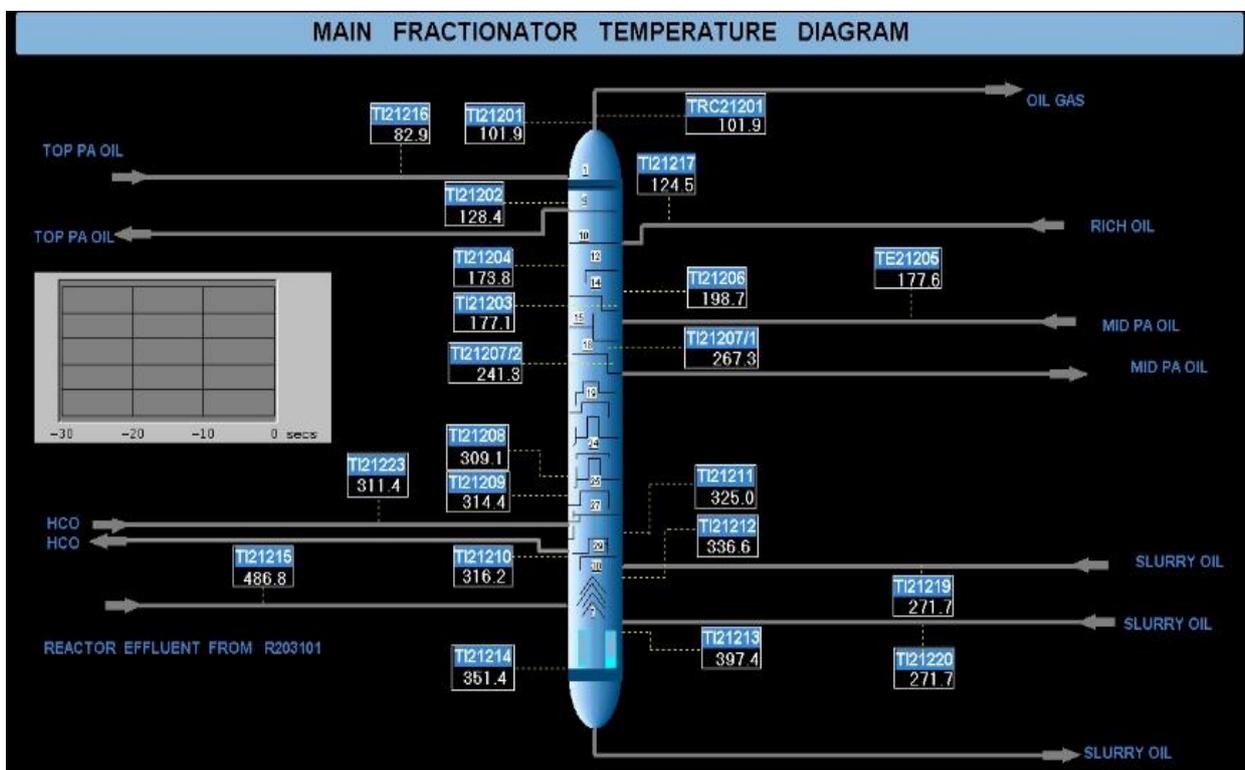


Figure I.3. Section de fractionnement (colonne de fractionnement).

## **I.6. Les utilités**

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

### **I.6.1. Unité de traitement des eaux**

#### **Réseau d'eau :**

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

#### **Réseau eau incendie :**

Les réseaux eau-incendie est équipé par deux électropompes (6.3KV/250KW /-160L/S-10bars) et un diesel motopompe identique, deux supprimeurs assurent une la sou pression du réseau en permanences.

#### **Réseau eau potable :**

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

### **I.6.2. Unité de production de vapeur**

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

En marche normale, deux de ces trois chaudières doivent être en service et la troisième en Stand-by (elle peut être utilisée en démarrage pour nécessité de la vapeur).

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

1. Alimentation des trois turbogénérateurs ;
2. Alimentation des deux turbo ventilateurs de l'unité RFCC ;
3. Alimentation de désurchauffeur de chaudière (afin de diminuer la température et la pression de vapeur).

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

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

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

### **I.6.3. Unité de production d'énergie électrique**

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

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

Une ligne de SONELGAZ d'une puissance de 16 MVA / 31KV/ 6.3KV.

En marche normale ; deux générateurs en service alimentent la sous-station principale de distribution d'énergie électrique et l'autre en stand-by.

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

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

✓ S.S Forages 3 x 250 KVA.

Départ vers moteur moyenne tension :

Compresseur d'air 3 x 560 KW.

Compresseur pre-hydrogene 2 x 355 KW.

Compresseur circulation d'hydrogène 2 x 200 KW.

Pompe anti-incendie 2 x 250 KW.

Pompe de circulation 3x160 KW + 2 x 50 KW.

#### **I.6.4. Unité de production d'air comprimé**

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

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

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

##### **Air non purifié (service) :**

Les caractéristiques de l'air service sont les suivantes :

Pression : 8.8 bars ; Température : ambiante.

##### **Air purifié (instrument) :**

Les caractéristiques de l'air instrument sont les suivantes :

Pression : 8 bars ; Température : ambiante.

Point de rosée : - 20 °C (à la pression de réseau).

Autres : Absence d'huile et poussières.

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

##### **Réseau eau de refroidissement :**

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

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



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

#### **Eaux usées :**

La capacité de traitement des eaux usées est de 100 m<sup>3</sup>/h avec deux systèmes en service :

Eau usée à haute concentration,

Eaux usées à faible concentration,

L'eau usée à haute concentration est le produit des eaux contaminées avec de l'acide chlorhydrique due à la régénération des adoucisseurs de traitement des eaux et aussi au rejet concentré de l'osmose inverse environ 20 m<sup>3</sup>/h.

#### **I.7. Le stockage des produits**

- ✓ Trois bacs (toit flottante) de stockage du brut la capacité de chacun est de 6000 m<sup>3</sup> ;
- ✓ Un bac pour le stockage de naphta (charge de démarrage) 1000 m<sup>3</sup> ;
- ✓ Trois bacs pour le naphta (charge de reforming) 1000 m<sup>3</sup> ;
- ✓ Six bacs pour l'essence normale 90 avec une capacité de 3000 m<sup>3</sup> pour chacun ;
- ✓ Un bac d'essence super 96 de 500 m<sup>3</sup> ;
- ✓ Deux bacs de 500 m<sup>3</sup> d'essence non conforme ;

- ✓ Quatre bacs de gasoil 4000 m<sup>3</sup> capacité de chacun ;
- ✓ Quatre bacs pour le kérosène de 500 m<sup>3</sup> ;
- ✓ Deux bacs de diesel non conforme de 500 m<sup>3</sup> ;
- ✓ Trois bacs de 3000 m<sup>3</sup> pour le fuel (charge de RFCC) ;
- ✓ Quatre bacs de 300 m<sup>3</sup> pour le fuel (alimentation de chaudière) ;
- ✓ Deux sphères de capacité de 1000 m<sup>3</sup> de propane ;
- ✓ Trois sphères de 1000 m<sup>3</sup> pour butane ;
- ✓ Deux sphères de 400 m<sup>3</sup> pour LPG (charge) ;
- ✓ Une sphère de 400 m<sup>3</sup> pour LPG non conforme.



**Figure I.5.**Section des bacs de stockage.

# **Chapitre II :** **Généralités sur le Craquage**

---

### II.1. Introduction sur la notion du craquage

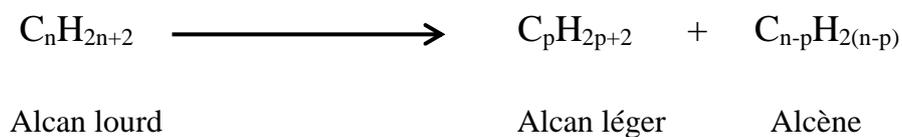
Le cracking, ou le craquage des hydrocarbures est un procédé de conversion par lequel, sous l'influence de la chaleur, associée ou non à des catalyseurs, on transforme un mélange d'hydrocarbures en un mélange de plus faible masse moléculaire, cette définition n'est que partiellement valable.

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

### II.2. Principe de craquage

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

#### Bilan du craquage :



### II.3. Les différents types de craquage

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

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

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

### II.3.1. Craquage par voie thermique

#### II.3.1.1. Historique

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

Toutefois, les essences obtenues ont des rendements guère supérieurs à 40-45% en poids par rapport à la charge. Leurs indices d'octane compris entre 75-80 de plus, le caractère fortement insaturé de ces essences dû à la présence des oléfines et des dioléfines leur conféraient une mauvaise stabilité thermique et laisse développer des gommages au cours de leur stockage à l'air. Le craquage thermique a donc été, dans la fabrication des essences, progressivement abandonné au profit du craquage catalytique [3,4].

#### II.3.1.2. Définition

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

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

Cette opération peut être pratiquée sur une grande variété de chaleur allant du méthane à des résidus lourds, elle met en jeu un mécanisme par radicaux libres ou interviennent des réactions successives (réactions primaires et réactions secondaires) [5].

#### II.3.1.3. Les procédés de craquage thermique

##### a. Viscoréduction (ou visbreaking)

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

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

L'intérêt essentiel du procédé est de diminuer la production du fuel lourd de la raffinerie, tout en respectant les spécifications de viscosité et stabilité thermique requises par les systèmes d'utilisation (moteur diesel marins, brûleurs industriels) [6].

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

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

### b. Cokéfaction

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

Ce procédé réduit si complètement l'hydrogène contenu dans les molécules d'hydrocarbure que le résidu est constitué de carbone presque pur appelé coke [7].

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

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

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

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

<sup>(1)</sup> les autres produits obtenus sont :H<sub>2</sub>S (0.35%) et C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (1.60%)

<sup>(2)</sup> les constituants les plus légers de la coupe sont des hydrocarbures en C<sub>5</sub> (pentane, isopentane) de température d'ébullition comprise entre 28 et 35 °C [6].

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

Toutes les effluents sont instables, en raison de la présence de constituants oléfiniques ou dioléfiniques de composés soufrés et azotés. il doivent donc subir des traitements à l'hydrogène avant de rejoindre les pools essence ou gazole [8].

### **c. Vapocraquage**

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

Le vapocraquage est un craquage thermique opérant à haute température (800-850°C) avec un très court temps de séjour (de l'ordre d'un centième de second) et en présence de vapeur d'eau. Certains fractions liquides (coupe C<sub>5</sub>) issue du vapocraquage peuvent après hydrogénation être incorporées dans le pool essence [8].

## **II.3.2. Craquage par voie catalytique**

### **II.3.2.1. Historique**

Les premiers essais de réduction de la masse moléculaire de coupes pétrolières lourdes remontent à 1912, ils sont suivis vers 1920 de la mise au point du procédé McAfee de craquage en batch en présence d'AlCl<sub>3</sub> 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 [9]. 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 [10].

### II.3.2.2. Définition

Le craquage par voie catalytique permet d'obtenir des molécules plus simples par fragmentation d'hydrocarbures complexes, d'améliorer ainsi la qualité et d'augmenter la quantité de produits légers plus intéressants et de diminuer la quantité de résidus. Des hydrocarbures lourds sont exposés, dans des conditions de température élevée et de basse pression, à des catalyseurs qui initient les réactions chimiques. Au cours de ce processus, il y a réarrangement de la structure moléculaire, ce qui transforme les charges d'hydrocarbures lourds en fractions plus légères, par exemple kérosène, essence, gaz de pétrole liquéfiés, fioul domestique et charges pétrochimiques. On choisit le catalyseur de façon à obtenir à la fois la réactivité la plus élevée possible et la meilleure résistance à l'attrition. Les catalyseurs utilisés dans les unités de craquage des raffineries sont normalement des matières solides poreuses (zéolite, hydrosilicate d'aluminium, argile de bentonite traitée, terre à foulon, bauxite et Silico-aluminates) se présentant sous forme de poudres, de billes, de pastilles ou de granules façonnés appelés extrudites.

Tous les procédés de craquage catalytique comportent trois fonctions de base :

- Réaction : la charge réagit avec le catalyseur et est fragmentée en différents hydrocarbures.
- Régénération : le catalyseur est réactivé par combustion du coke.
- Fractionnement : les produits de craquage sont séparés en diverses fractions [11].

### II.3.2.3. Les procédés de craquage catalytique

#### a. Craquage catalytique fluide (FCC)

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

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

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

Les réactions de craquage étant endothermiques, la balance thermique est obtenue par la production de coke qui se dépose sur le catalyseur et qui est brûlé au régénérateur [12].

**b. Vapo-réformage**

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

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

Après élimination de CO<sub>2</sub> les dernières traces d'importés sont transformées en méthane (méthanation) ou éliminées par adsorption sur tamis moléculaires (procédés PSA).

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

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

L'impureté est le méthane, le sous-produit : le CO<sub>2</sub> [12].

**c. L'hydrocraquage**

L'hydrocraquage est le procédé par excellence pour la production de kérosène et gazole de grande qualité [12].

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

Par opposition au craquage catalytique orienté vers la production d'essence, l'hydrocraquage est un procédé qui offre une grande flexibilité dans le spectre des produits obtenue, on peut ainsi orienter sa production vers un maximum de gazole, de kérosène ou d'essence, selon le besoin de la raffinerie, ce qui apporte une souplesse très importante pour la satisfaction du marché [13].

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

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

Les sous-produits dans ce mode opératoire sont :

- ✓ Une essence légère d'excellente qualité : NOR 78 à 81 (indice d'octane recherche).
- ✓ Une essence lourde très bonne charge de reformage catalytique [12].

## II.4. Technique de craquage catalytique

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

### II.4.1. Principes directeurs

Un catalyseur solide a pour but d'accélérer une réaction chimique déterminée et de ce fait, lors de la mise en œuvre, on doit considérer l'ensemble (catalyseur, réaction chimique et conditions opératoires appropriées).

Par ailleurs, lors de l'application industrielle, on veillera à préserver, dans toute la mesure du possible, les caractéristiques essentielles du catalyseur, à savoir :

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

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

### II.4.2. Unité de craquage catalytique

Une unité classique de craquage catalytique comprend deux sections principales :

- Le réacteur (ou riser) dans lequel ont lieu les réactions de craquage avec dépôt de coke sur le catalyseur ;
- Le régénérateur où une injection d'air permet le brûlage du coke à une température comprise 650 et 720 °C [16].

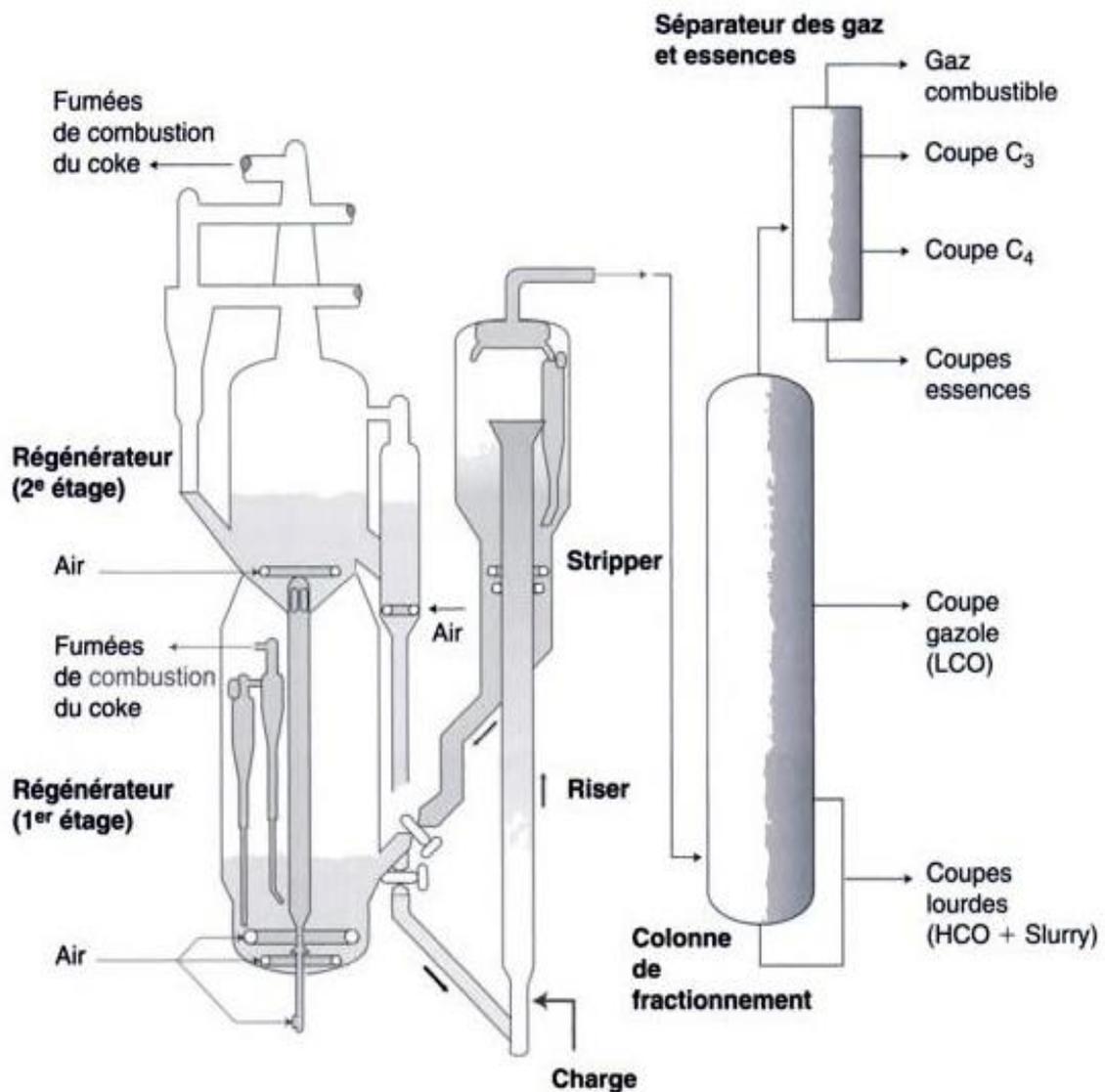


Figure II.1. Schéma générale d'une unité de craquage catalytique [16]

### II.4.3. Charges et produits

#### A. Charges

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

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

#### B. Produits

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

Un éventail très large de produits est obtenu allant des gaz légers (C<sub>4</sub>-) aux fractions très lourdes

(HCO<sub>2</sub> : 350-550 °C, slurry : 550 °C) et même coke.

Le produit habituellement le plus recherché est l'essence dont le rendement moyen est de l'ordre de 50 % en poids par rapport à la charge.

### II.4.4. Réactions et mécanisme

#### L'ion carbonium

Dans le craquage thermique, le doublet d'électron qui lie les noyaux de deux atomes de carbone se sépare de telle sorte qu'un électron reste sur chaque noyau, il y a ainsi formation de radicaux libres.



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



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

### Formation de l'ion carbonium

Formulée pour expliquer l'action catalytique de certains acides dans les réactions d'alkylation et de polymérisation à basse température des oléfines et des isoparaffines, la théorie de l'ion carbonium peut s'appliquer par la rupture des molécules d'hydrocarbures à haute température et en présence d'un catalyseur.

L'ion carbonium est un produit intermédiaire fugace résultant de l'addition à une oléfine d'un proton  $H^+$ , venant du catalyseur.



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



Cette alkylation ou polymérisation s'accompagne aussi d'un dégagement de chaleur. Dans le craquage, c'est exactement la réaction inverse qui se produit [20].



### Mécanisme d'action de l'ion carbonium

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

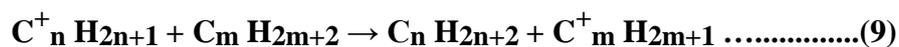


Ensuite, il y a rupture de la chaîne en position bêta avec formation d'un ion carbonium plus court.



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

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



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

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

- Formation à partir d'un proton venant du catalyseur
- Isomérisation du carbone primaire sur le carbone secondaire et même tertiaire, si

l'activité catalytique est très forte :



\* scission en une oléfine et un ion plus court.

\* Alkylation sur une paraffine ou une oléfine.

Le mécanisme suivant lequel intervient l'ion carbonium dans le craquage des aromatiques est encore obscur. Pour les hydrocarbures saturés, cycliques ou en chaîne ouverte, il semble qu'il y ait d'abord formation d'oléfines par un très léger craquage thermique, puis d'ions carbonium en présence de catalyseur.

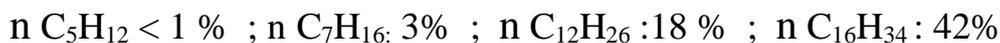
Une fois formés, ils provoquent les réactions de craquage proprement dites [20].

#### II.4.4. Craquage des principales familles d'hydrocarbures

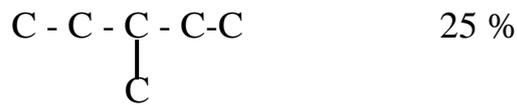
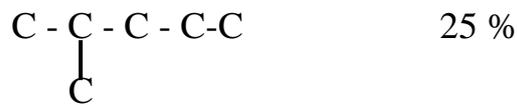
Les principales familles d'hydrocarbures sont : les paraffines, oléfines, aromatiques et les naphtènes [21].

##### II.4.4.1. Craquage des paraffines

Les molécules à masse moléculaire élevée craquent plus facilement que les molécules à masse moléculaire basse, à 500 °C sur un catalyseur Silice - Alumine – Zircon, le pourcentage de la conversion est [22].



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 [23] :



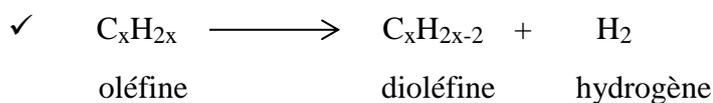
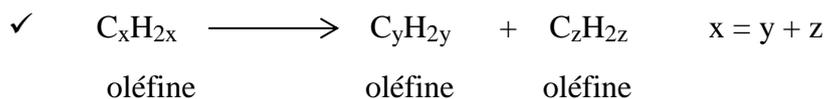
#### II.4.4.2. Craquage des naphènes

Ils sont craqués plus facilement que les normales paraffines, la déshydrogénation des naphènes en aromatiques n'intervient que très peu, les naphènes sont craqués en paraffines et en oléfines [24].

#### II.4.4.3. Craquage des oléfines

Elles ont des vitesses de craquage très importantes que celles des paraffines. Elles sont susceptibles d'être isomérisées [24].

L'addition d'un proton à une molécule d'oléfine fournit le même ion que celui résultant d'un détachement d'un ion hydrure d'une molécule de paraffine ayant le même nombre de carbone. Le craquage catalytique des oléfines engendre parfois les naphènes et les aromatiques [25].



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

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

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

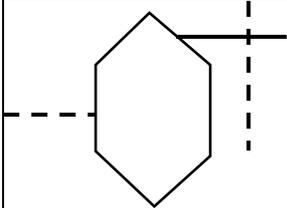
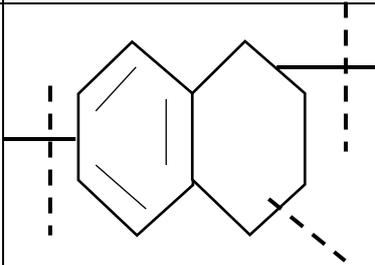
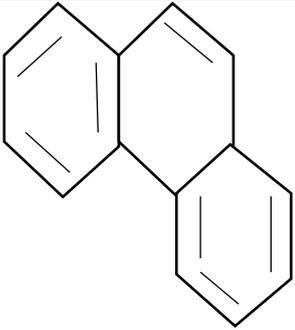
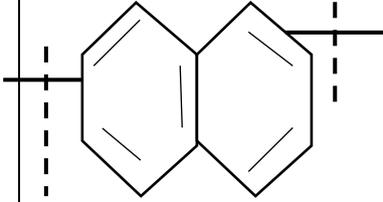
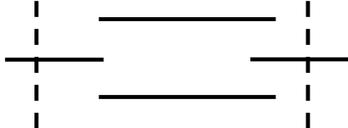
Leur mécanisme est en général facilement explicable par les propriétés de l'ion carbonium. L'explication est cependant plus délicate pour l'aromatisation des naphènes et la condensation des aromatiques [26].

#### II.4.4.4. Craquage des aromatiques

Les noyaux aromatiques sont très stables. Les chaînes latérales se coupent au niveau des noyaux. Les aromatiques lourdes se condensent et conduisent au coke [22].

La qualité de la charge influe considérablement sur la sélectivité du craquage catalytique. Ainsi la présence des hétéroatomes dans la charge catalytique tels que le soufre, l'azote et les organométalliques donnent naissance à des réactions secondaires parasites. Les molécules soufrées et azotées sont partiellement transformées en H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> que l'on retrouve dans les gaz légers [3].

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

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

## II 4.5. Les procédés de craquage catalytique

Les procédés de craquage catalytique sont très souples ; on peut ajuster les paramètres de marche en fonction de l'évolution de la demande. [26]

Les procédés actuellement utilisés diffèrent principalement dans la méthode de manipulation du catalyseur, bien qu'il y ait un chevauchement en ce qui concerne le type de catalyseur et la nature des produits. Le catalyseur, qu'il soit naturel activé, ou synthétique, est utilisé sous forme de bille, granulé, ou microsphère, et peut être employé en tant que lit fixe, lit mobile, ou fluidisé [27].

Diverses technologies sont mises en œuvre, mais généralement il s'agit d'un craquage en lit fluidisé [28]

### II 4.5.1. Le craquage catalytique à lit fixe

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

Pour un réacteur, le cycle complet durait 30 minutes à raison d'un tiers pour la phase de craquage proprement dite, d'un tiers pour la régénération du catalyseur et d'un tiers pour les purges à la vapeur d'eau intermédiaire destinées à éviter tout contact entre hydrocarbures gazeux et air de combustion.

Dans ce procédé, les vapeurs d'hydrocarbures sont portées aux environs de 480° C et traversent ensuite une masse de catalyseur logée dans un réacteur.

Les réactions qui se produisent sont activées mais le chargement du catalyseur d'un dépôt de coke le désactive en quelques minutes. Il faut donc brûler le coke pour le régénérer. Le réacteur est mis hors service et le coke est brûlé par injection d'air ou de gaz inerte, d'où le débit est réglé pour la vitesse de combustion. Le brûlage est très exothermique et détruira le catalyseur si on ne maintient pas sa température constante par circulation d'un liquide de refroidissement dans un lit du catalyseur. Le premier procédé industriel utilisait un refroidissement par sels fondus (nitrate de sodium et nitrate de potassium) dont la circulation en boucle fermée dans des faisceaux réfrigérants permettait de transférer une partie des calories produites par la combustion du coke à la charge de craquage.

Les cycles de régénération étaient à peu près le double du temps de traitement.

La taille des réacteurs était limitée, ce qui limitait la capacité des unités, à moins de multiplier considérablement le nombre des réacteurs.

Le procédé avait un coût opératoire élevé, en plus l'alternance rapide en phase dans chaque réacteur est une gêne (30mn par cycle dont 10mn seulement en réaction). Les vannes d'isolement nécessaires aux différents traitements étaient coûteuses, en plus de possibilité de provocation d'une corrosion prohibitive des faisceaux réfrigérants disposés dans les lits catalytiques si la teneur en soufre des charges traitées dépasse 0,2 %.

Ces divers inconvénients devaient à terme provoquer le déclin des unités à lit fixe au profit des techniques plus attrayantes que constituent les procédés à lit mobile et lit fluidisé. [24].

#### **II 4.5.2. Le craquage catalytique à lit fluidisé FCC**

Le procédé FCC est le procédé le plus employé pour valoriser les fractions lourdes [29].

Dans ce procédé le catalyseur utilisé est sous forme de poudre et circule comme un fluide entre le réacteur et le régénérateur .Le catalyseur chaud venant du régénérateur à **590 °C** est mélangé à la charge, ce qui la vaporise ; les vapeurs formées vont entraîner le catalyseur en poudre, tout comme l'air comprimé le faisant dans le procédé **T.C.C.**

Le mélange vapeur d'hydrocarbures plus le catalyseur se comporte comme un fluide alimentant le réacteur ou se fait également la séparation des vapeurs formées et du catalyseur, celui-ci, après stripping par la vapeur s'écoule vers le régénérateur. A l'entrée de ce dernier une injection d'air de contrôle avec le catalyseur dont la densité est plus faible que dans le réacteur force le mouvement dans le sens 'réacteur vers le régénérateur', et le cycle reprend. Une augmentation de la circulation du catalyseur s'obtient en accroissant le débit d'air de contrôle.

Les vapeurs d'hydrocarbures, générées par FCC, entraînent le catalyseur que l'on retient à l'aide du séparateur cyclone. Le brûlage du coke est assuré dans le régénérateur par injection d'air.

La présence permanente du catalyseur dans des tubes de transfert fait joint étanche entre les hydrocarbures et l'air de la régénération [30].

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

Au début de 1941 le TCC ou Thermoform Catalytic Craking, qui est un procédé à lit mobile, vit le jour où la première unité commerciale a été mise en route à la raffinerie de Beaumont (Texas) en Septembre 1943.

Pendant la deuxième guerre mondiale, 35 unités furent en service aux USA représentant une capacité totale de 52500 M<sup>3</sup>/J [24].

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 [31].

## **II.5. Les catalyseurs industriels**

### **II 5.1. Introduction**

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

De plus en plus les procédés catalytiques se développent aux dépens des procédés thermiques et la découverte des nouveaux catalyseurs conditionne le développement des nouveaux procédés [9].

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.

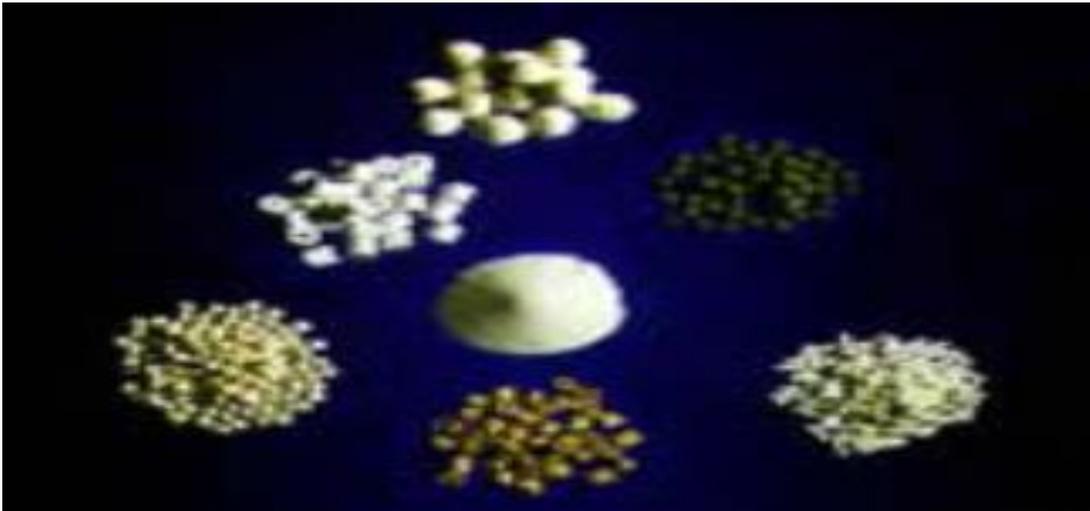
La vitesse de certaines réactions chimiques augmente lorsqu'une substance étrangère, non consommée par la réaction, est ajoutée au volume réactif. En 1835, BEZELIUS dénomme ce phénomène « catalyse » [24].

### **II 5.2. Définition**

C'est une substance, sans figurer dans le produit final et sans subir de modification structurale, modifie la rapidité d'une réaction chimique.

Les catalyseurs sont des substances qui par leur seule présence et sans prendre part aux réactions, les accélèrent [32].

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].



**Figure II.2.** Quelques types de catalyseur.

### **II 5.3. Principaux types de catalyseur**

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

#### **Les catalyseurs massiques :**

Ils sont exclusivement constitués de phase active. C'est le cas des catalyseurs Claus ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\gamma$  ou  $\eta$  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  $\gamma$  chlorée. À la différence des catalyseurs massiques, l'utilisation d'un support oxyde préformé permet d'en maîtriser l'optimisation des propriétés texturales, structurales, mécaniques et de la morphologie.

#### **Une troisième catégorie de catalyseurs**

Ce type est constitué par ceux issus d'une opération unitaire combinant la mise en forme et l'ajout d'une phase active ou des sels précurseurs.

À cette catégorie peuvent être rattachés les catalyseurs d'hydrorafinage co-malaxés, les catalyseurs de craquage catalytique, véritables « composites » obtenus après séchage par

atomisation et certains catalyseurs hétérogènes obtenus par coagulation en goutte d'un mélange d'hydrogel d'alumine et de zéolithe.

### **Les catalyseurs « homogène »**

Ils **sont** élaborés à partir de complexes organométalliques interagissant avec un milieu solvant approprié. Ils sont ajoutés à l'état de traces dans le milieu réactionnel. Ils interviennent notamment en oligomérisation d'oléfines légères pour la production de carburants, dans l'adoucissement des essences et des kérosènes [9].

## **II.5.4 Les caractéristiques et les propriétés principales des catalyseurs [9]**

Les caractéristiques économiques des procédés catalytiques du raffinage sont étroitement dépendantes des propriétés et plus spécifiquement des caractéristiques du catalyseur. L'utilisateur, le bailleur de procédé et le fabricant du catalyseur attachent beaucoup d'importance à leur contrôle et, pour les deux derniers, à leur reproductibilité par une maîtrise achevée des techniques de préparation et de caractérisation.

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

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

**L'activité** : d'un catalyseur exprime la vitesse de transformation des réactifs dans des conditions opératoires données. Une bonne activité se traduit par une vitesse de réaction élevée permettant soit d'utiliser peu de catalyseurs, soit d'opérer dans des conditions peu sévères et notamment à une température relativement basse.

**La sélectivité** : caractérise l'aptitude d'un catalyseur à activer essentiellement la transformation des réactifs vers le produit recherché parmi tous ceux dont la formation est possible. Une sélectivité élevée permet d'obtenir de bons rendements dans le produit désiré, en rendant minimum les réactions parasites

**La stabilité** : est définie par le temps pendant lequel l'activité et la sélectivité du catalyseur restent inchangées. En effet, ces propriétés évoluent plus ou moins vite dans le temps.

**Tableau.II.3.** Propriétés catalytiques fondamentales [9].

Propriétés	Définition
<b>Activité</b>	Capacité du catalyseur à activer la transformation d'une charge en produits. Elle s'exprime en : <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Kg de réactif converti par Kg (ou par litre) de catalyseur et par heure.</li> <li>▪ % du réactif converti.</li> <li>▪ Mole ou bien g de réactifs transformés par g de catalyseur et par seconde.</li> <li>▪ Mole ou bien g de réactifs transformés par m<sup>2</sup> de catalyseur et par seconde.</li> <li>▪ Molécules de réactifs transformées par site et par seconde.</li> </ul>
<b>Sélectivité</b>	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).
<b>Stabilité</b>	S'exprime par la durée (minutes, heures, mois, années) pendant laquelle le catalyseur maintient l'activité et/ou la sélectivité visées.

#### II.5.4.2. Caractéristiques intrinsèques

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

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

**b.** Les propriétés texturales : Ces propriétés régissent les possibilités d'accès des réactifs (par diffusion) jusqu'aux sites précités, ainsi que symétriquement, les possibilités d'évacuation par diffusion des produits de réaction à l'extérieur. La texture du catalyseur est déterminée par la surface spécifique totale, la surface spécifique active (exprimée en pour cent (%))

d'accessibilité pour les métaux dispersés) le volume accessible des pores, les dimensions et la distribution en taille des pores, et enfin l'inter-connectivité du réseau poreux.

#### II.5.4.3. Caractéristiques non catalytiques

Il s'agit essentiellement de la morphologie du catalyseur, de ses propriétés mécaniques et de ses propriétés thermiques. Les caractéristiques morphologiques externes du catalyseur : forme, et granulométrie, sont dictés par l'emploi des procédés catalytiques. La forme sphérique est recommandée pour les lits fluidisés. Dans un lit fixe, les catalyseurs sont constitués d'extrudés, de billes, de pastilles ou présentent des morphologies particulières (anneaux, monolithes) lorsque la perte de charge doit être minimum.

**Les propriétés mécaniques :** au cours de son existence, le catalyseur est soumis à des contraintes mécaniques diverses (productions, transport, stockage, chargement dans le réacteur, démarrages et arrêts de l'unité, déchargement, régénération hors sites, rechargement, etc.) entraînant des phénomènes de casse, d'abrasion et d'attrition. La marche de l'unité constitue parfois une période critique, notamment lorsque le catalyseur circule.

La résistance aux dégradations mécaniques est donc une propriété importante qu'il importe de contrôler.

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

#### II.5.4.4. Propriétés catalytiques fondamentales [24]

##### **Morphologie :**

La morphologie externe des grains catalytiques doit être adaptée au procédé catalytique correspondant.

Pour les lits mobiles, ces catalyseurs sont sous forme de poudre sphérique pour éviter les pertes de charge et l'attrition.

Pour les lits fixes, on peut utiliser des catalyseurs sous forme de billes ou d'anneaux ou de pastilles.

##### **Résistance mécanique :**

Une bonne résistance mécanique évite au catalyseur l'écrasement dû à son poids et aussi aux différentes contraintes mécaniques résultant du déplacement entre réacteur et régénérateur et

aussi évite l'abrasion des grains, qui par frottement les uns contre les autres, produisent des fines particules qui peuvent créer une augmentation des pertes de charge dans le lit catalytique.

### **Résistance thermique :**

Les réactions catalytiques sont, soit exothermiques ou endothermiques.

Ainsi un catalyseur doit avoir une activité thermique et une capacité thermique appropriées afin de maintenir un gradient de température en facilitant le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du grain catalytique.

### **Régénérabilité :**

Après un certain temps d'activité, les catalyseurs perdent de leur activité par vieillissement. Quand leur activité et leur sélectivité sont devenues insuffisantes, on procède à leur régénération pour leur permettre de retrouver leurs propriétés initiales.

Dans le craquage catalytique, le catalyseur après un certain temps relativement court perd de son activité par dépôt de coke sur les sites actifs, lors de la régénération, on procède à la combustion du coke pour restaurer l'activité.

### **Reproductibilité :**

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

## **II 5.5. la catalyse**

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

Il existe deux (02) types de catalyses :

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

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

## II 5.6. Désactivation et régénération des catalyseurs [24]

### II 5.6.1. Les différentes modes de la désactivation du catalyseur

#### 1. Le frittage :

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

#### 2. L'empoisonnement :

La désactivation catalytique par empoisonnement est due à la déposition par adsorption des corps chimiques sur les sites actifs [33]

#### 3. Engorgement ou bouchage des pores catalytiques :

La plupart des sites actifs du catalyseur se trouvent à l'intérieur des pores, en se déposant sur ces derniers, le coke réduit la section de passage des réactifs à l'intérieur du catalyseur et le désactive [34].

### II 5.6.2. La régénération des catalyseurs

La régénération de catalyseurs est nécessaire lorsque ses performances chutent à tel point que son utilisation n'est pas économique. Ainsi, le but de la régénération est de restaurer son activité et sa stabilité. La durée d'un cycle réaction – régénération pour le procédé de craquage catalytique à lit fixe est de 30 mn [35]. 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 [36].

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



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

# **Chapitre III :**

## **Description des CCF**

---

## **Introduction**

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

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

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

### **III.1. Définition du procédé RFCC**

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

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

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

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

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

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



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

### III.2. Description du procédé de craquage catalytique RFCC

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

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

Cette charge vaporisée et le catalyseur passe dans une chambre de réaction où le catalyseur, toujours dispersé dans l'hydrocarbure se vaporise et forme un lit dans la chambre de réaction. Les vapeurs craquées traversent des cyclones situés au-dessus de la chambre de réaction, et la poudre du catalyseur est éjectée en se séparant des vapeurs par la force

centrifuge. Les vapeurs craquées entrent dans la colonne de fractionnement pour la séparation du gasoil lourd, l'essence formée, les gaz et autres coupes lourdes.

Avec la contamination du catalyseur par le coke, ce dernier est retiré sans interruption du fond du réacteur et soulevé au moyen d'un jet d'air dans un régénérateur où le coke est enlevé par une combustion commandée, Le catalyseur régénéré est transporté et injecté avec l'alimentation fraîche, où la chaleur du catalyseur est suffisante pour vaporiser l'alimentation fraîche avant qu'elle n'atteigne le réacteur.

### III.3. principe de fonctionnement du procédé RFCC

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

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

#### III.3.1. Section réaction –régénération

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

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

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

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

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

##### III.3.1.1. Description du réacteur R 203101 de l'unité RFCC

Le principe de fonctionnement du Réacteur R 203101 de l'unité RFCC de la raffinerie d'Adrar est représenté dans la (**figure III. 2**) et se distingue par les différents composants suivants :

###### III.3.1.1.1. LE RISER :

Le **riser** du réacteur R 203101 est l'élément tubulaire principal du réacteur, d'une hauteur de 37.500 mètres et différents diamètres (0.450 x 0.650 x 0.690 m) enceinte où se déroule la

réaction de craquage grâce à l'injection de la charge lourde (BRA) en pied de riser au sein d'un lit de catalyseur chaud et circulant.

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

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

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

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

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

#### **III.3.1.1.2. LE DESENGAGEUR :**

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

Le réacteur de l'unité RFCC (U203) est équipé de deux (02) étages de cyclones pour éviter que les particules du catalyseur soient entraînées avec les gaz d'HC.

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

#### **III.3.1.1.3. LE STRIPPER :**

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

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

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

#### **III.3.1.1.4. Alimentation en Charge du réacteur :**

Le résidu atmosphérique provenant à partir des bacs de stockage et de l'unité atmosphérique est aspiré par la pompe (P203 404/1.2), il traverse un mixeur (MI203 202) pour être homogénéisé avant de l'envoyer au ballon tampon (D203 201). Ensuite il est aspiré par la pompe (P203 2011/1.2) puis refoule à travers les échangeurs (E203 205/1.2) et

(E203 210) où il est chauffé respectivement par le gasoil léger à 152°C puis par le fond de la colonne de fractionnement (C 203201) « le slurry » à 200°C.

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

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

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

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

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

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

Unité RFCC  
Réacteur R 203101

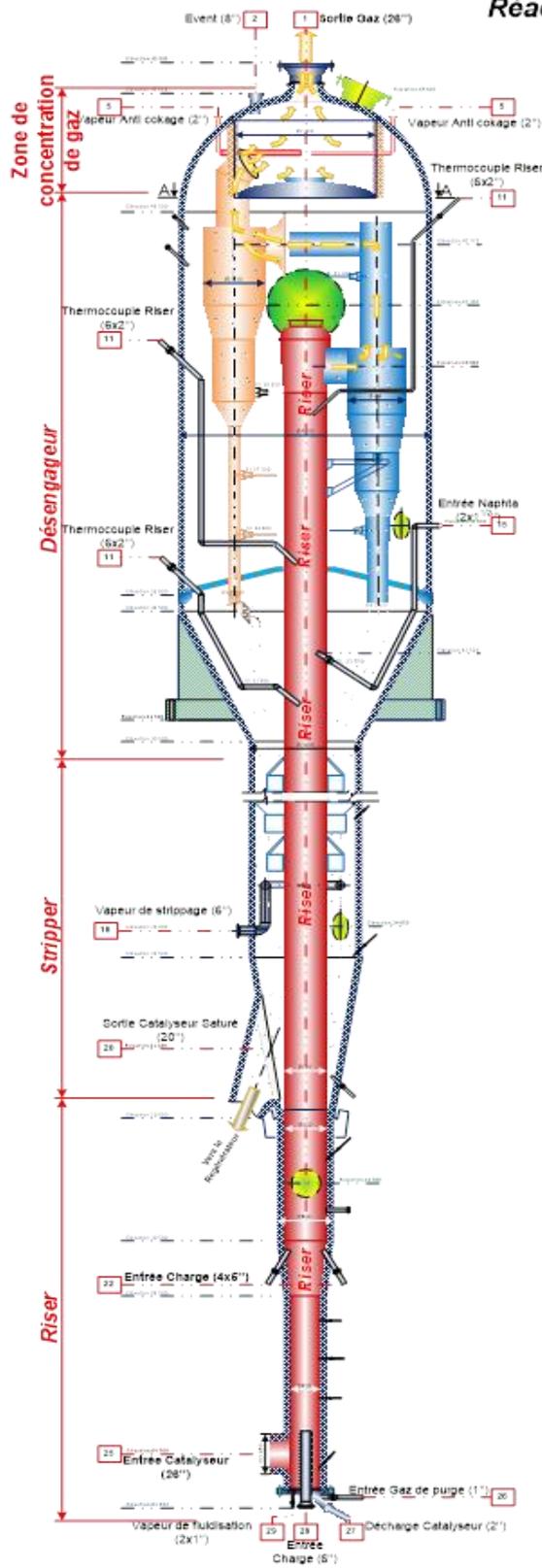


Figure III.2. LE RAECTEUR 203201

### III.3.1.2. DESCRIPTION DU REGENERATEUR R 203102 DE L'UNITE RFCC

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

- Réactiver le catalyseur par la combustion du coke.
- Fournir la chaleur nécessaire pour la réaction de craquage endothermique dans le riser le catalyseur est régénéré, par combustion en lit fluidisé dense. Une fois régénéré, le catalyseur est renvoyé en pied de riser pour un nouveau cycle réactionnel.

Dans le régénérateur, le catalyseur est réactivé par combustion du coke déposé à sa surface en utilisant l'air injecté à la base du régénérateur.

Cette réaction de combustion sert également à maintenir la température du lit entre 650-700°C pour le craquage.

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

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

#### 3.1.2.1. 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 :



#### III.3.1.2.2. La zone diluée :

Les bulles de gaz traversent le lit dense et éjectent les particules de catalyseur dans la zone diluée, la densité du catalyseur est très faible dans cette zone,

Les réactions de combustion du coke y sont négligées, mais il se produit des réactions en phase gazeuse qui oxydent le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

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



#### **III.3.1.2.3. 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 CO<sub>2</sub> dans les cyclones du régénérateur R 203102 peut se produire s'il y a un excès d'oxygène.

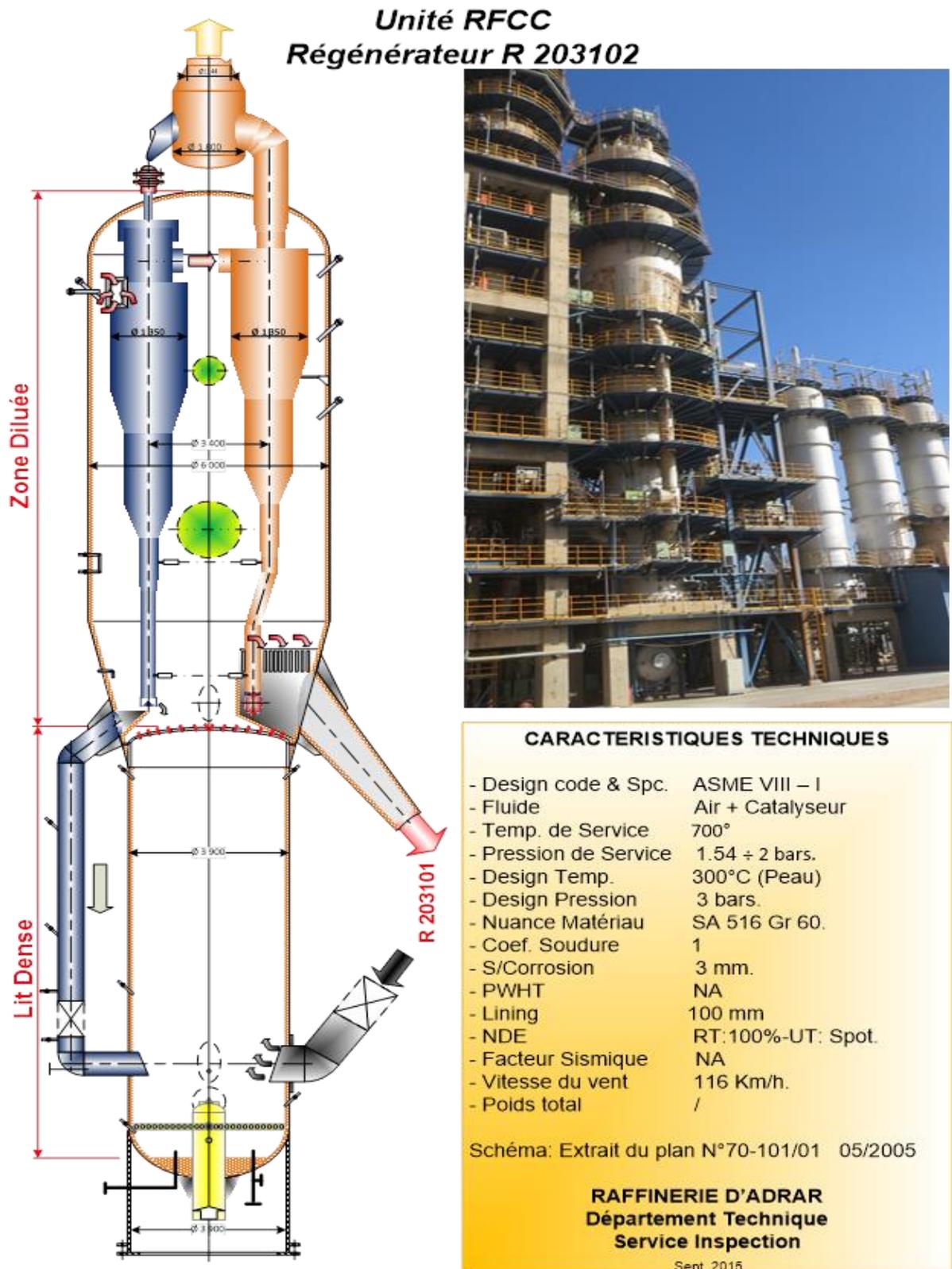


Figure III.3. LE REGENERATEUR 203101

### III.3.2. Section de fractionnement :

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

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

#### III.3.2.1. Vapeurs de tête de la colonne de fractionnement (C203 201) :

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

Finalement le mélange biphasique "liquide + gaz" est recueilli dans le ballon de séparation (D203 203) à la T<sup>0</sup> de 40°C environ.

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

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

#### III.3.2.2. Gasoil Leger L.C.O (light cycle oil):

Ce gasoil est soutiré du 13<sup>ème</sup> et 14<sup>ème</sup> plateau de la colonne de fractionnement (C203201)

##### III.3.2.2.1. Refroidissement du gasoil :

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

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

#### III.3.2.3. Le gaz oil lourd de recyclage H.C.O (Heavy Cycle Oil) :

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

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

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

#### **III.3.2.4. Le produit du fond de la colonne (C203 201) :**

Ce produit de fond appelé "slurry" est aspire par la pompe (P203 207/1.2) et refoulé pour échange de chaleur avec le reflux moyen au niveau de l'échangeur (E203 209) puis avec la vapeur saturée au niveau de l'échangeur (E203 211/1). A la sortie de l'échangeur (E203 211)  $T^{\circ}\text{C} = 280^{\circ}\text{C}$ , le produit « slurry » est divisé en deux parties :

- ❖ Une partie du slurry retourne au niveau de la base de la colonne de fractionnement comme reflux de fond .
- ❖ L'autre partie est filtrée dans le filtre de slurry (séparation des fines particules de catalyseur entraîne par l'effluent) puis refroidie dans le condenseur (E203 212) à  $T^{\circ}\text{C} = 90^{\circ}\text{C}$  ensuite envoyé vers stock comme combustible pour les chaudières.

#### **III.3.2.5. Les reflux de colonne fractionnement :**

##### **III.3.2.5.1. Reflux de tête :**

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

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

##### **III.3.2.5.2. Reflux moyen :**

Il est soutiré à partir du 17<sup>ème</sup> plateau de la colonne de fractionnement (C203 201) par la pompe (P203 205/1.2),

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

### III.3.2.5.3. 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<sup>ère</sup> 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 entraînerait des dépôts de produits lourds polymérisés aboutissant au bouchage des échangeurs durant l'arrêt.

### III.3.3. Section de gestion de catalyseur

Cette section est constituée des silos de stockage de catalyseur, ces silos sont au nombre de trois, un silo est réservé au catalyseur usé et les deux autres pour le catalyseur frais.

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

## III.4. Le Catalyseur du craquage catalytique :

### III.4.1. Historique :

Les premiers catalyseurs solides utilisés pour le craquage sont des argiles naturelles type bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite silicate d'aluminium hydratée refrénant peu de magnésium [2].

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 [3].

**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  $\mu m$  de diamètre ce qui implique une augmentation de la fluidisation et diminution de l'attrition.

**En 1954**, un catalyseur synthétique  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  avec forte teneur en alumine 25-30% avec plus d'activité que le précédent .Production d'autres catalyseurs, mais les problèmes de stabilité et de sélectivité les ont fait abandonner.

**En 1962/1963**, catalyseurs zéolithiques, augmentation de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité thermique.

**En 1984**, nouvelle génération de catalyseurs synthétiques Z.S.M.S: nouvelle zéolithe élaborée par Soconny Mobile Company, plus résistante thermiquement [4].

#### **III.4.2. Catalyseurs zéolithiques :**

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

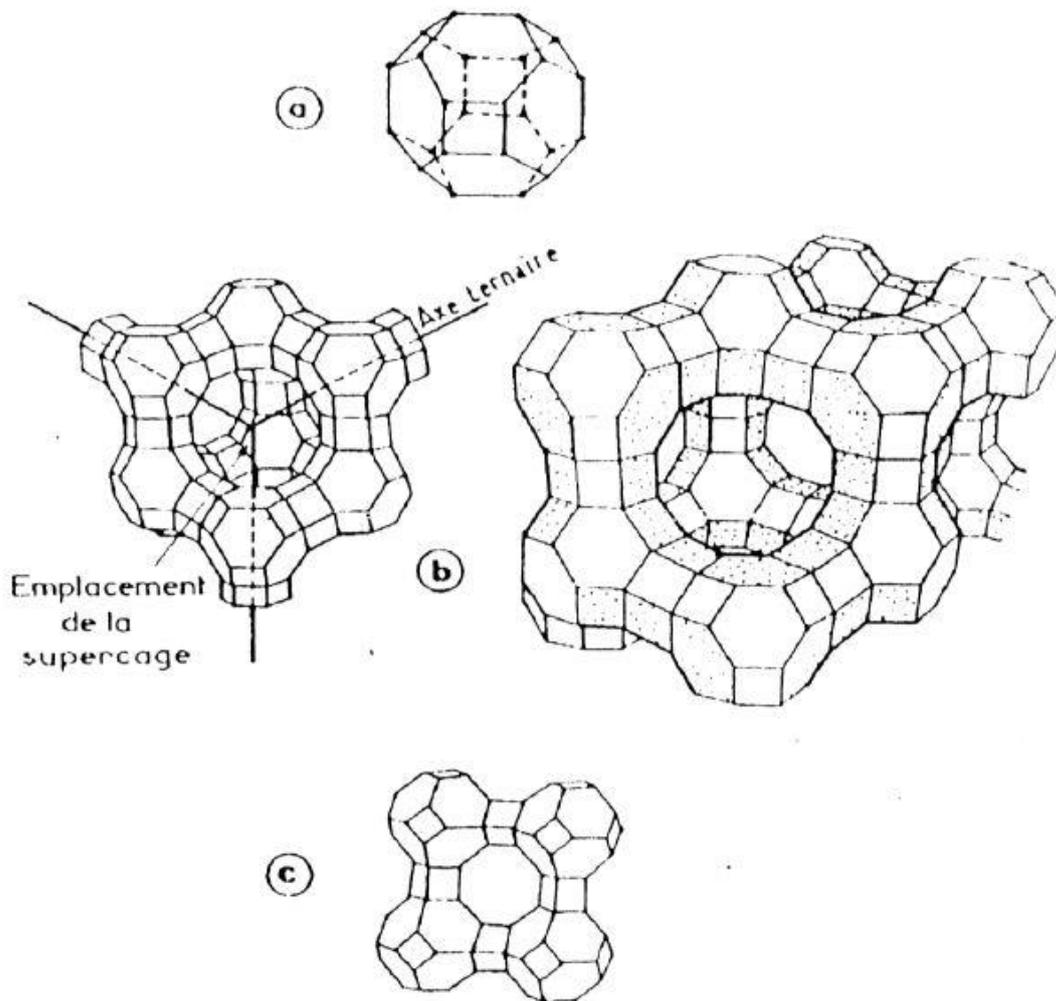
Les zéolithes de nature cristalline sont, de plus caractérisées par une organisation tridimensionnelle à longue distance réalisée par répétition selon des axes privilégiés de motifs structuraux identiques. Ils sont constitués à partir de la cage sodalitique octaèdre tronquée creuse, dont la surface comprend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

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

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

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

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



**Figure III.4.** Structures Chimiques des Zéolithes.

#### III.4.2.1. Propriété de la Zéolithe :

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

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

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

#### III.4.2.2. Modification des Zéolithes :

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

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

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

#### III.4.2.2.1. L'échange des ions :

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

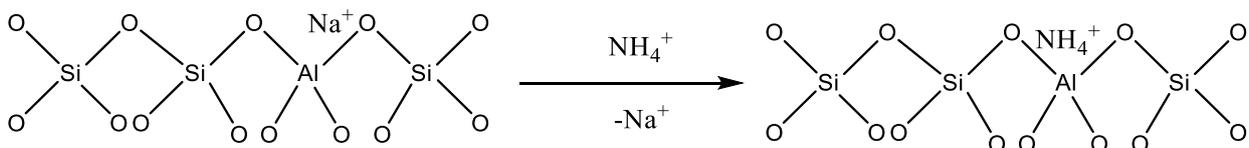
L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs, à savoir :

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

Par ailleurs, plusieurs types d'échanges cationiques peuvent être appliqués aux zéolithes ; on peut réaliser des échanges d'ions par  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$  ou par des cations multivalents.

#### III.4.2.2.2. Echange par des ions ammonium :

Le principe consiste à substituer les ions d'origine zéolithe, qui est généralement des éléments alcalins, par des ions ammonium provenant d'une solution basique d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou d'une solution d'un sel d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ...etc.), ce phénomène est schématisé comme suit [6] :



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

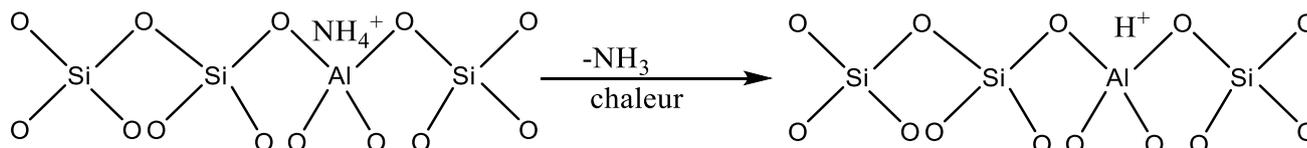
#### III.4.2.3. Forme protonée des zéolithes

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

En effet, l'échange de cations alcalins tels que le sodium, le lithium, le potassium ou autres, par des protons devra être effectué avec des solutions qui doivent être assez acides pour pouvoir déplacer l'équilibre chimique entre acide fort (solution) et acide faible (zéolithe).

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

Un tel échange d'ions n'est d'ailleurs jamais total, d'habitude, la première technique est préférée à la seconde [7]. Dans le procédé de CC la modification des zéolithes est expliquée comme suit :



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

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

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

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

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

Que ce processus est beaucoup moins prononcé dans le cas de tétraèdre aluminique neutralisé par des ions métallique, sodium ou terres rares, il se manifeste essentiellement dans le cas des zéolithes Y contenant des ions décomposables tels que les ions ammonium. Cette différence de comportement est à l'origine des formes Y échangées aux terres rares et de celles dites "ultrastable" ou "U<sub>sy</sub>", qui entre dans la composition des catalyseurs de craquage. [8]

#### III.4.2.4. Acidité de la Zéolithe

L'acidité d'une zéolithe se distingue par :

- ✓ Le nombre ;
- ✓ La nature ;
- ✓ La force ;

- ✓ La distribution des différents sites acides.

De nombreuses corrélations ont été établies entre l'acidité et l'activité catalytique des solides zéolithiques, cependant, il est apparu suffisamment d'exceptions pour tenter d'analyser d'autres facteurs pouvant contribuer de manière significative à l'activité catalytique [9].

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

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

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

Dans le second cas, les acides de Lewis sont définis comme des espèces qui sont capables d'accepter une paire d'électrons pour compléter leur bande de valence et accéder ainsi à la configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire à celle du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique [10].

#### III.4.2.4.1. Sites de Bronsted : (Figure.5)

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

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

Les groupements  $Al-OH$  et  $Si-OH$  sont des sites acides plus faibles [9]. La formation des sites de Bronsted peut être causé par :

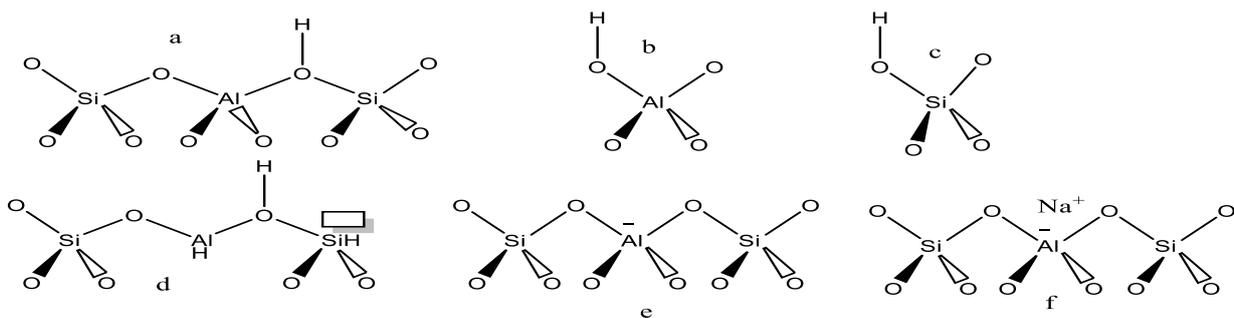
- ✓ L'échange ionique de cations par des ions  $NH_4^+$  suivi d'une calcination pour éliminer  $NH_3$ ,
- ✓ La réduction des cations compensateurs en métal (diminution de leur valence),
- ✓ La rupture d'une liaison dans la structure de la zéolithe d'où la création d'un  $Al-OH$  et d'un  $Si-OH$ .

### III.4.2.4.2. Site de Lewis

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

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

Pour la grande majorité des réactions catalysées par voie acide, on considère que les sites actifs sont les sites acides de Bronsted des zéolithes. Cependant, les centres de Lewis peuvent également jouer un rôle dans l'activité catalytique des zéolithes. En effet, il a déjà été proposé que les sites de Lewis permettent d'augmenter la force acide des sites de Brønsted [11].



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

Sites acides de Bronsted dans les zéolithes :

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

Sites acides de Lewis dans les zéolithes :

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

### III.4.2.5. La zéolithe FAU (Faujasite)

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

Sa composition chimique la plus courante, qui peut présenter quelques variations est la suivante : [12]



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

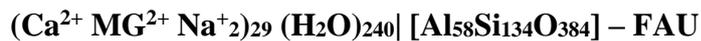


Ou  $n$  : la charge portée par le cation compensateur

$p$  : le nombre d'atomes d'aluminium

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

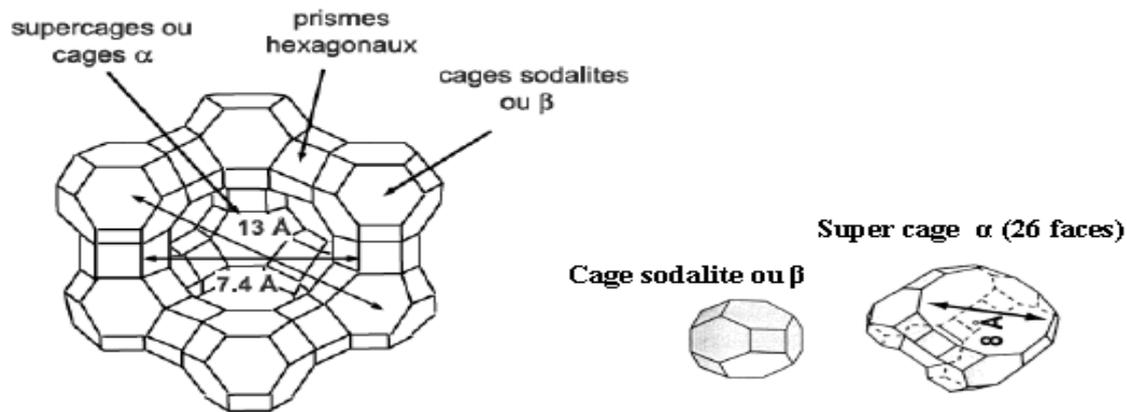
Ou une autre formule générale donnée par :



Les zéolithes "Faujasite" font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevé, de l'ordre respectivement de 800 m<sup>2</sup>/g et de 0,34 cm<sup>3</sup>/g environ [9].

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

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



**Figure. III.8.** Structure de la faujasite.

#### III.4.2.6. 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  $\mu\text{m}$  de diamètre contenant une zéolithe de type FAU (Faujasite) enrobée dans une matrice constituée d'une fraction non zéolithique catalytiquement active, d'un diluant de type kaolinite et d'un liant pour maintenir la cohésion des divers éléments.

Le catalyseur commercial contient environ :

- ✓ 10% ÷ 15% d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- ✓ 85% ÷ 90% de silicate. [13]

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

1. La force ;
2. Le type ;
3. Le nombre ;
4. La distribution des sites acides.

Les essais additionnels peuvent également fournir des informations au sujet de la superficie et de la distribution de pore. Les trois (03) les plus communs sont [12] :

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

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

Nature zéolithes	Composition chimique	d	Densité gr/cm <sup>3</sup>	d.f.a.c. A°	Volume poreux cm <sup>3</sup> /gr
Zéolithe A	Na <sub>12</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub>	27	1,33	4,2	0,20
Faujasite	(Na <sub>2</sub> ,K <sub>2</sub> ,Ca) <sub>29,5</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>59</sub>	235	1.31	8-10	0,35
Zéolithe X	Na <sub>86</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>86</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>106</sub>	264	1,31	8-10	0,36
Zéolithe Y	Na <sub>56</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>56</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>136</sub>	264	1,30	8-10	0,35
Mordonite	Na <sub>8</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>40</sub>	24	1,72	4 à ou 7	0,14

#### III.4.2.7. Type de zéolithe "Y" utilisé dans le FCC [8].

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

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

✓ **HUSY** : Cette zéolithe qui s'équilibre à de très faible densité acide UCS ≤ 24.26 présente une très faible densité acide peu propice au transfert d'hydrogène.

Elle permet de réduire la production de coke et d'améliorer l'indice d'octane de l'essence mais avec des rendements un peu plus faibles en cette dernière.

✓ **REHY** et **REHUSY** : elles ont des propriétés intermédiaires entre les deux précédentes, leur performance sont reliées étroitement à la teneur en terre rares.

✓ **DY** : des traitements chimiques appropriés de la zéolithe HUSY permettent d'éliminer tout ou partie des EFAL ; la zéolithe DY ainsi obtenue présenterait par rapport à la forme HUSY une activité un peu plus élevée et une tendance plus faible à produire du coke.

#### III.4.2.8. Désactivation et régénération des zéolithes

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

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

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

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

Ces quatre (04) modes de désactivation peuvent successivement exister dans le cas de zéolithes tridimensionnelles ne présentant pas de cages pièges (larges cages avec de petites ouvertures).

La régénération des catalyseurs zéolithique est généralement réalisée par simple combustion du coke sous courant d'air chaud.

Le choix des conditions opératoires est particulièrement important pour limiter la dégradation de la structure zéolithique.

### **III.5. Formation de coke**

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

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

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

#### **III.5.1. Nature et formes du coke déposé à l'intérieur du réacteur R 203101.**

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

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

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

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

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

### **III.6. Les Produits finis issus du procédé RFCC**

Le procédé de craquage catalytique RFCC implanté à RA1D convertit en général le résidu de faible valeur en produits de plus de valeur ; un objectif important de la plupart des unités de craquage est de maximiser la conversion de produit lourd issu de l'unité topping en essence et LPG.

Les produits du craquage catalytique sont :

1. GPL: C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>
2. Essences
3. Gasoil (Léger & lourd)
4. Slurry (combustible pour les chaudières).
5. Coke

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

**Chapitre IV :**  
**Étude des paramètres**  
**Et du rendement du CCF**

---

### IV.1.Introduction

Le craquage catalytique est beaucoup plus rapide et sélectif que le craquage thermique. Il permet d'abaisser la sévérité des opérations et donc réduire considérablement les réactions secondaires qui produisent des gaz, du coke et des résidus lourds, au détriment de l'essence.

Par ailleurs, l'essence obtenue est de bien meilleure qualité (stabilité et indice d'octane très supérieurs). Le craquage catalytique s'est donc imposé très rapidement.

Les conditions opératoires utilisées sont choisies dans une zone évidemment favorable à la thermodynamique : température supérieure à 450 °C et pression inférieure à 2-3 bars.

Le catalyseur qui fonctionne dans ces conditions en l'absence d'apport extérieur d'hydrogène se charge rapidement de coke, poison des sites catalytiques, il doit en être débarrassé fréquemment par combustion pour recouvrer son activité.

Les rendements et qualités des produits issus du craquage dépendent évidemment des caractéristiques des charges traitées, des conditions opératoires ( $480^{\circ}\text{C} < T < 550^{\circ}\text{C}$  ;  $1\text{bar} < P < 3\text{bars}$  ; débits de catalyseur et de charge) et du catalyseur.

Un éventail très large de produits est obtenu allant des gaz légers ( $\text{C}_4$ -) aux fractions très lourdes ( $\text{HCO}^2$  :  $350\text{-}550^{\circ}\text{C}$  ; slurry<sup>3</sup> :  $550^{\circ}\text{C}$ ) et même coke.

Le produit habituellement le plus recherché est l'essence dans le rendement moyen est de l'ordre 50% en poids par rapport à la charge [1].

### IV.2.Sévérité de craquage,conversion et les paramètres opératoires

Par définition, la conversion (CONV) d'une charge est le pourcentage de charge converti en coke et en produits plus légers que le LCO (Light Cycle Oil) ou slurry :

$$\text{CONV} = 100 - (\text{LCO} + \text{Slurry})$$

CONV, LCO et Slurry peuvent s'exprimer en %volume ou en % masse.

Pour une charge donnée, l'augmentation de la sévérité de craquage se traduit par une augmentation du taux de conversion de la charge.

La sévérité de craquage est contrôlée par les conditions cinétiques réalisées dans le réacteur, ainsi la sévérité est d'autant plus forte que la circulation du catalyseur, l'activité du catalyseur et la température de réaction sont plus élevées.

L'ajustement à la valeur désirée de la conversion d'une charge est donc réalisé par le réglage des conditions cinétiques et par la manipulation des variables opératoires accessibles à l'opérateur.

Contrairement à beaucoup d'autres procédés pour lesquels l'effet d'un seul paramètre opératoire sur les rendements et qualités des produits peut être isolé, le FCC se distingue par le

fait que le changement d'une seule variable opératoire induit le changement d'une ou plusieurs autres paramètres. C'est la conséquence directe du bilan thermique par lequel l'énergie produite par la combustion du coke est transférée du régénérateur vers le réacteur, ainsi si la température de réaction est augmentée la circulation de catalyseur et la température d'équilibre du régénérateur augmente.

De ce fait les rendements sont influencés par les effets conjugués de l'augmentation simultanée des trois paramètres principales :

- ✓ température de réaction ;
- ✓ circulation du catalyseur ;
- ✓ température de retour du catalyseur régénéré[1].

### IV.3. Caractéristiques de la réaction de craquage catalytique

La réaction de craquage catalytique s'effectue sur la surface du catalyseur, les matières premières doivent réaliser 7 démarches avant de quitter et de devenir des produits.

**Démarche 1 :** les molécules de la matière première gazeuse se diffusent du courant atmosphérique principal à la surface du catalyseur ;

**Démarche 2 :** les molécules de la matière première se diffusent à l'intérieur par canal de pore du catalyseur ;

**Démarche 3 :** les molécules de la matière première près de la surface du catalyseur, étant absorbées par le centre actif de catalyseur, deviennent actives et certaines liaisons de combinaison commencent à devenir branlantes ;

**Démarche 4 :** les molécules de la matière première absorbées effectuent la réaction chimique sur la surface du catalyseur ;

**Démarche 5 :** les molécules du produit se détachent de la surface de catalyseur ;

**Démarche 6 :** les molécules du produit se diffusent à l'extérieur par canal de pore du catalyseur ;

**Démarche 7 :** les molécules du produit se diffusent dans le courant d'air principal.

Selon le processus de la réaction de craquage catalytique, les molécules de la matière première ne peuvent effectuer la réaction chimique que lorsqu'elles sont absorbées par le centre actif de catalyseur, alors le résultat de réaction de diverses molécules d'hydrocarbure dans la matière première ne dépend pas seulement de la vitesse de réaction, mais plus de la capacité d'absorption.

Evidemment, l'ordre de rangement des capacités d'absorption et des vitesses de réaction chimique pour les hydrocarbures sont différents.

La quantité de diverses molécules d'hydrocarbure qui sont absorbées sur la surface du catalyseur concerne entre autres la capacité d'absorption, également la quantité de divers hydrocarbures que la matière première contient ;

Si la matière première contient plus de carbone aromatique surtout de carbone aromatique à cycle fusé et de carbone aromatique à cycle unique de chaîne latérale d'alkyle unique de petite molécule (inférieur à C<sub>9</sub>), elles auront la capacité d'absorption la plus forte mais la vitesse de réaction chimique la plus lente si bien qu'elles restent longtemps et difficiles à détacher sur la surface du catalyseur voire même se condense en coke qui fait perdre l'activité du catalyseur.

#### **V.4. Les facteurs principaux influençant la réaction, la régénération et le fractionnement**

##### **IV.4.1. paramètres influençant la réaction**

###### **IV.4.1.1. Nature du pétrole brut**

La nature du pétrole brut est la condition la plus importante dans les conditions d'opération. On doit d'abord savoir la nature du pétrole brut pour choisir le catalyseur, faire le plan de production et choisir les conditions d'opération.

Dans la production on exige que la matière première soit relativement stable, en même temps dans le traitement de plusieurs matières premières à nature différente, il faut bien les mélanger dans le bac à matière première ou dans le tuyau avant de les transmettre dans le dispositif.

D'ailleurs, il ne faut pas d'oublier d'enlever l'eau dans le bac pour éviter de transmettre l'eau dans le réacteur lors du remplacement du bac, il pourrait abruptement réduire la température de réaction et la tension de réaction pourrait rapidement augmenter avec la vaporisation de l'eau. Cela pourrait causer un accident grave en cas critique.

###### **IV.4.1.2. Catégorie du catalyseur**

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

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

Le choix de catalyseur doit tenir compte de la nature de la charge et de l'objectif visé par le raffineur. Si on choisit une zéolite de type HUSY à une faible activité de matrice donc on va minimiser la production de coke avec l'inconvénient d'avoir à accepter une conversion insuffisante des fractions les plus lourdes.

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

#### **IV.4.1.3. Temps de réaction**

On prend généralement 2-4 seconds pour les dispositifs industriels, le temps de réactions est variant dans la production mais ne peut pas être réglé arbitrairement au cours de la production, il est déterminé par le volume de tube de relevage (diamètre et longueur).

La quantité d'alimentation de matière, le changement de taux de transformation causé par d'autres conditions, tout cela peut provoquer le changement du temps de réaction.

Si le temps de réaction est court, le taux de transformation sera bas et le ratio de recyclage augmente.

Si le temps de réaction est long, le taux de transformation augmente cependant le temps de réaction est trop long donc le taux de transformation trop haut si bien que le taux d'acquisition d'essence et de gasoil descend.

#### **IV.4.1.4. Température de réaction**

La température est le paramètre principal dans la production et le plus sensible envers le taux de production et la qualité des produits, On prend généralement une température entre 500-530°C pour effectuer l'opération.

Si la température de réaction élevée, le craquage devient rapide (on aura mauvaise craquage catalytique) et le taux de transformation devient haut. Donc les gaz sec augmentent et l'essence diminue et le taux de production de coke baisse.

Si la température est basse, la quantité de gaz sec et le rendement en coke augmente et on aura faible quantité des autres produits.

#### **IV.4.1.5. Température de préchauffage**

La température de préchauffage a une certaine influence sur l'effet de la pulvérisation de l'alimentation et de l'influence sur le rendement et qualité des produits.

Avec un bon effet de pulvérisation, le rendement du coke et du gaz descendra et le rendement de l'huile légère augmentera.

Avec un mauvais effet de pulvérisation, le rendement du coke augmentera.

#### **IV.4.1.6. rapport catalyseur huile**

C'est le ratio entre le volume de circulation du catalyseur et celui de l'alimentation globale du réacteur.

$R = \text{volume de circulation de catalyseur (tonne/heure)} / \text{alimentation globale (tonne/heure)}$

Pour le craquage du mazout le rapport est en général de 6 à 8.

Le rapport catalyseur -huile réagit sur la température de réaction.

Avec l'augmentation de rapport catalyseur huile la température de réaction s'élève, le coefficient de transformation s'élève, le rendement du coke s'élève et l'indice d'octane augmente.

Avec la diminution de rapport on aura un mauvais craquage catalytique et le taux de transformation diminue.

#### **IV.4.1.7. Activité de catalyseur**

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

Si l'activisme équilibré du catalyseur est plus haute, le coefficient de transformation augmentera.

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

#### **IV.4.1.8. Pression de réaction**

En générale la pression est à peine supérieure à la pression atmosphérique.

L'augmentation de la pression de réaction rend sensiblement élevé le rendement du coke et le rendement du gaz sec s'élève également, et le rendement de l'essence descend mais pas sensiblement.

#### **IV.4.1.9. Vapeur pulvérisée**

Le vapeur pulvérisée joue un rôle très important dans l'alimentation de la matière de réaction et il peut également réduire les pressions partielles pour huile et gaz pour éviter que le catalyseur ne se bruler pas rapidement.

En cas de l'interruption de la matière première, la vapeur pulvérisée peut éviter le bouchage de la tuyère.

### **IV.4.2. paramètres influençant la réaction de régénération**

#### **IV.4.2.1. Température de régénération**

La température de régénération est en général à 580-600°C, pour la régénération complète il peut être opéré à 680-700°C

L'augmentation de la température de régénération peut largement augmenter la vitesse de combustion (régénération).

#### **IV.4.2.2. Pression partielle d'oxygène**

Elle est le produit obtenu par la pression de régénération et la densité moléculaire d'oxygène dans le gaz brûlé régénéré.

Donc si la pression de régénération ou le contenu d'oxygène dans le gaz brûlé augmente la vitesse de combustion augmente.

#### **IV.4.3. Paramètres influençant le fractionnement**

##### **IV.4.3.1. Profondeur du milieu réactionnel**

Dans l'opération de production le changement de la profondeur **du milieu réactionnel** peut directement influencer le niveau hydrométrique de la colonne de fractionnement et du bac d'huile de recyclage et donc influencer rendement du dispositif et la qualité du produit.

##### **IV.4.3.2. Volume de traitement de dispositif**

L'augmentation ou la réduction du volume de traitement du dispositif peut provoquer le changement de niveau hydrométrique en bas de la colonne de fractionnement et influencer l'équilibre de matière, l'équilibre thermique et la profondeur de réaction de toute la colonne, il faut donc assurer que l'augmentation ou la descente du volume de traitement du dispositif sera stable pour éviter la grande variation du niveau hydrométrique qui influence la qualité du produit et la sécurité du dispositif.

##### **IV.4.3.3. Catalyseur**

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

On doit donc régler à temps la dose du catalyseur selon le changement de la nature du catalyseur et de la matière première pour assurer la qualité du produit.

#### **IV.5. Trois équilibres à respecter dans le procédé.**

Balance carbone (coke produit dans le réacteur est brûlé dans le régénérateur).

Le coke généré dans la réaction doit complètement se brûler dans le régénérateur pour assurer que le contenu de carbone sur le catalyseur de régénération pourra satisfaire aux exigences de paramètres.

Balance thermique (chaleur générée par combustion du coke au régénérateur absorbée au réacteur pour vaporiser et craquer l'alimentation)

C'est l'équilibre entre le besoin et l'alimentation de la chaleur dans la réaction.

Balance de pression (assure la circulation du catalyseur entre réacteur et régénérateur)

L'équilibre de pression est la clé pour maintenir la circulation normale du catalyseur et assurer le fractionnement en sécurité et en stabilité du dispositif.

#### IV.6. Bilan Matière de l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar. (Année 2016)

**Tableau IV.1.** Bilan Matière de l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar. (Année 2016)

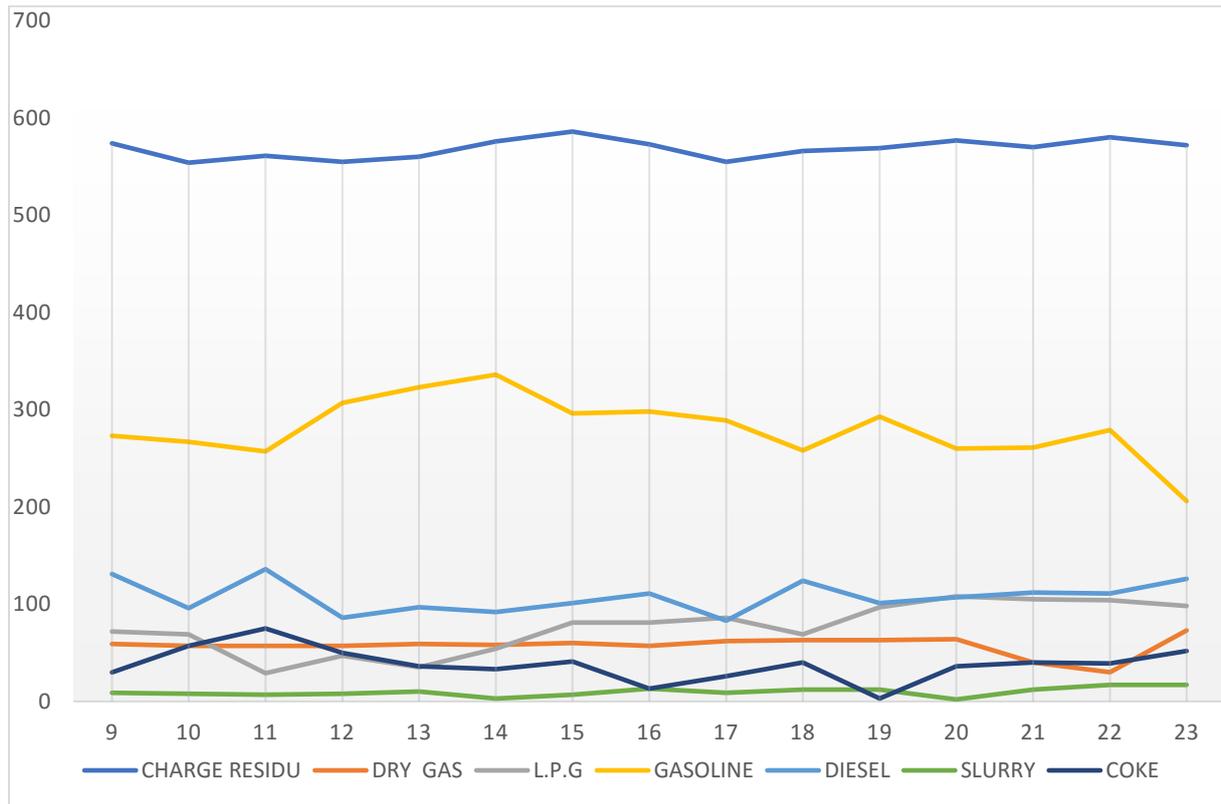
Item	Description	Value		
		Poids %	Kg/h	.....x10 <sup>4</sup> t/an
<b>Charge</b>				
	BRA (résidu)	100	30200	26.46
<b>Produits Finis</b>				
1	Dry gas	3.3	996.6	0.9
2	GPL	12.25	3699.5	3.24
3	Essences	42.00	12684	11.10
4	Diesel (LCO)	25.91	7824.82	6.85
5	Slurry	6.84	2065.68	1.81
6	Coke	9.3	2808.6	2.46
7	Pertes	0.4	120.8	0.1
	Total	100.0	30200	26.46

#### IV.7. Rendement et qualités de charge et des produits

Le rendement et qualités dépendent avant tout de la qualité de l'alimentation et ensuite de la sévérité de craquage traduite par le paramètre appelé conversion.

**IV.7.1. Rendement de charge résidu et de produits finis de l'unité RFCC d'Adrar****Tableau IV.2.** Rendement de l'unité de craquage catalytique RFCC d'Adrar (Année 2017).

<b>Charge et produits (T/J) (mai 2017)</b>	<b>Charge résidu (BRA)</b>	<b>Dry gas</b>	<b>L.P.G</b>	<b>Gasoline</b>	<b>Diesel</b>	<b>Slurry</b>	<b>Coke</b>
<b>9</b>	574	59	72	273	131	9	30
<b>10</b>	554	57	69	267	96	8	57
<b>11</b>	561	57	29	257	136	7	75
<b>12</b>	555	57	47	307	86	8	50
<b>13</b>	560	59	35	323	97	10	36
<b>14</b>	576	58	54	336	92	3	33
<b>15</b>	586	60	81	296	101	7	41
<b>16</b>	573	57	81	298	111	13	13
<b>17</b>	555	62	86	289	83	9	26
<b>18</b>	566	63	69	258	124	12	40
<b>19</b>	569	63	97	293	101	12	3
<b>20</b>	577	64	108	260	107	2	36
<b>21</b>	570	40	105	261	112	12	40
<b>22</b>	580	30	104	279	111	17	39
<b>23</b>	572	73	98	206	126	17	52



**Figure IV.1.** Variation de rendement de charge et produits de l'unité RFCC pendant 15 jours

### Interprétation et Discussion :

Dans cette courte période On constate que la conversion atteint son maximum pour la charge résidu à une valeur de 586 T/J.

La plus faible conversion est obtenue avec la charge résidu est de valeur 554 T/J.

Le rendement optimal en essence est de 58 % de charge résidu à une valeur de 298 T/J alors que le rendement le plus faible est de 36% de charge résidu.

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

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

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

Le rendement en gasoil est diminué en raison d'une composition chimique de la charge qui pourrait avoir des cycles alkylés. Ces alkyles se détachent des structures et se comportent comme des paraffines ou des oléfines ainsi que le but de l'unité est d'orienter le craquage vers la production maximum d'essence (50%) et des GPL.

### IV.7.2. Les analyses de laboratoire de RA1D

**Tableau IV.3.** Les analyses de laboratoire de RA1D

produits	Types d'Analyses	Raisons des Analyses
<b>Catalyseur</b>	La microcavité	Déterminé l'activité du catalyseur
	Granulométrie	Dimensionnement des particules de catalyseur
	Détermination la teneur de Carbone dans le catalyseur	pour s'assurer que le catalyseur est bien régénérer
<b>Charge</b>	Densité	pour définir les différents groupes de la charge.
	Distillation	pour déterminer les différents éléments dans la charge
<b>Diesel (LCO)</b>	Point d'écoulement	pour déterminer la fluidité suffisante minimal et maximal.
	Densité	on mesure la densité pour calcule l'indice de cétane
	Distillation	pour la séparation des différentes phases de produit
<b>Slury</b>	Densité	Pour confirmer qu'il y a un fractionnement
	Particules solides dans le slurry	Pour mesure les quantités des dépôts

### IV.7.3. Qualités de charge et des produits

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

#### IV.7.3.1. Natures principales de la matière première

La charge de FCC se caractérise par un certain nombre de propriétés qui conditionnent le rendement, la vitesse de désactivation du catalyseur et les conditions opératoires.

**Tableau IV.4.** Natures principales de la matière première.

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

**IV.7.3.2. Indices de la qualité d'essence normale**

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

**Tableau IV.5.** Indices de la qualité d'essence normale 22 mai 2017.

Propriétés	Spécifications	Résultats
Densité 15/4	0.710-0.765	<b>0.7446</b>
Tension de vapeur (Bar)	0.800 Max	<b>0.650</b>
Doctor test	Négatif	<b>Négatif</b>
Nombre d'octane recherche (RON)	89 Min	<b>91</b>
Teneur en soufre (%Poids)	0.01 Max	<b>0.003</b>

**IV.7.3.3. Indices de la qualité de diesel**

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

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

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

**Tableau IV.6.** Indices de la qualité de diesel 22 mai 2017

Propriétés	Spécifications	Résultats
Densité 15/4 (g/cm <sup>3</sup> )	0.81-0.86	0.834
Couleur	2.5 Max	1.9
Point d'éclair (°C)	55 Min	59
Point d'écoulement(°C)	-12 Min	-18
Teneur en soufre (%Poids)	0.15 Max	0.09
Indice de cétane	20 Min	25
Viscosité à 20°C (mm <sup>2</sup> /S)	9 Max	3.4

#### IV.8. Influence de propriétés de charge sur les rendements

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

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

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

Certaines propriétés caractérisent le degré de la pollution de la charge, elles influencent le bilan thermique et la stabilité du catalyseur. C'est le carbone résiduel qui est l'indice principal de la présence de résidu.

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

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

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

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

Une forte viscosité et un point final de distillation trop élevé expliquent la formation d'un coke parasite additionnel qui entraîne l'augmentation de la température du régénérateur et la diminution de la conversion [1].

# **Conclusion générale**

---

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

Le craquage catalytique en lit fluidisé (RFCC) est un procédé de raffinage qui a pour but de transformer, en présence d'un catalyseur, les coupes lourdes à longues chaînes d'hydrocarbures en coupes légères pour être utilisées dans la fabrication du carburant.

La technologie du craquage catalytique type RFCC produit des rendements supérieurs en essence (environ 50% de la charge résidu), leur indice d'octane est élevé conforme aux spécifications commerciales, en outre des coupes gazeuses  $C_3$  et  $C_4$  riches en oléfines permettant de produire les composants d'essence à haute qualité, ainsi des coupes gazole recyclé dans la charge pour améliorer les rendements.

L'objectif visé par notre travail est d'étudier les paramètres et les rendements de l'unité RFCC.

A l'issue de cette étude, on peut conclure :

- ✓ Le rendement et les qualités des produits finis sont influencés par plusieurs facteurs particulièrement dans la section réactionnelle, en outre influencés par les propriétés de la charge et par la structure du catalyseur.
- ✓ La conversion de la charge BRA, les sélectivités et les rendements des diverses coupes de produits montrent une forte relation entre la nature de catalyseur et la distribution des produits.
- ✓ Le contrôle des variables que soit indépendantes manipulables directement par l'opérateur comme la température de réaction ou dépendantes qui ne sont pas directement accessibles à l'opérateur mais qui sont néanmoins ajustables au moyen des variables indépendantes comme la température de régénérateur, le maintien du rendement et de la qualité de charge et des produits.

Pour terminer ce modeste travail nous recommandons pour la suite de la recherche l'étude sur les paramètres qui influencent la production au niveau de ce procédé (RFCC) qui n'est pas tout à fait maîtrisable.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

---

## **Introduction générale**

- [1] J.P. Wauquier et autres, Le raffinage du Pétrole, tome 2 : Procédés de séparation, Edition Technip, Paris 1998, p.1.
- [2] J.P. Wauquier et autres, Le raffinage du Pétrole, tom 1 : Pétrole brut, Produits pétrolière, Schémas de fabrication, Edition Technip, Paris 1994.
- [3] Ibid., p.374.
- [4] J.P. Wauquier et autres, op.cit., p.p.378-379.
- [5] Karima Karroumi, Projet professionnel de fin de formation Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé : Optimisation de la quantité du gasoil RFCC recyclé dans le brut (raffinerie d'Adrar), Ecole de Boumerdès,2016.

## **Chapitre I . Description de la raffinerie d'Adrar**

- [1] Présentation de la Raffineries de Sbaa (SORALCHIN)

## **Chapitre II . Généralité sur le craquage catalytique**

- [1] G. Lefebvre, chimie des hydrocarbures, Edition Technip, Paris 1978, p.131.
- [2] J.P. Wauquier et autres, Le raffinage du Pétrole, tom 1 : Pétrole brut, Produits pétrolière, Schémas de fabrication, Edition Technip, Paris 1994, p.378.
- [3] D. Decroocq et autres, Le craquage catalytique des coupes lourdes, Edition technip, Paris 1978.
- [4] M. SITTING: «Catalytic cracking technic in review petroleum refin ». Vol 31 N° 09, Sept 1952. Gulf publishing company publication.
- [5] G. Lefebvre, op.cit., p.132.
- [6] J.C. Guibet, Carburants et moteurs, tome 1 : Technologie, Energie, Environnement, Edition Technip, paris 1997, p.93.
- [7] J.M. Stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, volume 3, organisation internationale du travail, Genève 2002.
- [8] J.C. Guibet, op.cit., p.p.93-96.
- [9] P. Leprince et autres, Le raffinage du Pétrole, tome 3 : procédés de transformation, Edition technip, Paris 1998, p.175.
- [10] A. Amosvidan: Oil and gas journal special, p.p. 4-47 Mai 1992.

- [11] J.M. Stellman, op.cit.
- [12] J.P. Wauquier et autres, op.cit., p.p.392-399.
- [13] J.C. Guibet, op.cit., p.98.
- [14] P. Wuither, Raffinage et génie chimique, tome 1, Edition Technip, Paris 1972.
- [15] A. Azouz, Cinétique chimique, Edition Berti, Alger 1978.
- [16] J.C. Guibet, op.cit., p.96.
- [17] N. Rouag, simulation du réacteur de craquage catalytique du gasoil, mémoire magister, université de Boumerdes 2005.
- [18] J.P. Wauquier et autres, tome 1, op.cit., p.392.
- [19] ibidem.
- [20] M. Sitting, Catalytic cracking technic in review petroleum refin, Vol 31 N° 09, Sept 1952. Gulf publishing company publication.
- [21] S.E. Chitour, Raffinage du pétrole, Tome 1, Edition. O.P.U, Alger 1983.
- [22] R.C. Hansford, Physical chemistry of hydrocarbons, Vol II, pp. 230-231 Academic press I.N.C.N.Y.1953.
- [23] D. Decroocq et autres, op.cit.
- [24] S. Otmani, valorisation des charges lourdes coumpoundées par le craquage catalytique, mémoire magister, université de Boumerdes 2005
- [25] R. J. Hengstebeck, Petroleum processing principals and application, Department standard oil company (INDIANA).
- [26] Jeanne Mager Stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 3,2002.
- [27] HAMDOUN Abdelkarim, valorisation des fractions lourdes par craquage catalytque sue des catalyseurs naturels (bentonite) et zéolithiques(HY), mémoire de magister
- [28] Klaus Weissermel,Hans-Jürgen Arpe, Chimie organique industrielle, traduction de la 3eme édition anglaise par Philippe rt Brigitte Zahner
- [29] [ M. L. A. Gonc,alves et al, Effect of zeolite, kaolin and alumina during cracking of heavy petroleum residue evaluated by thermogravimetry. J Therm Anal Calorim 972515-519,2009.
- [30] M. SITTING: «Catalytic cracking technic in review petroleum refin ». Vol 31 N° 09, Sept 1952. Gulf publishing company publication.
- [31] b.ahmed laloui.craquage catalytique.mémoir master,université de skikda 2016.
- [32] J. F. LEPAGE : « Catalyse de contact ». Édition technip, Paris 1971.
- [33] M.L. OCELLI: « Metal contaminant effet on the properties of silicorich fluid cracking catalytist ». Applied catalysis 28 pp 143-160. 1986.
- [34] M. GUISET.C. CANAFF : « La désactivation par cokage des catalyseurs

Zéolithiques ». Société française de chimie, fiche N° 26.

[35] J.HUI : « Les réacteurs catalytiques à lit fixe ». Chimie et industrie génie chimique.

Vol 99, N° 8, Avril 1968.

[36] J.O. NRIAGU: « Sulfure in the environment ». Part II ecological impact,

edition john wiley and sons N.Y, 1978.

### **Chapitre III. Description du CCF**

[1] document consulte de SONATRACH

[2] C. R JAHNIG, H.C. MARTIN, D.L. CAMPBELL: « Heterogeneous catalysis ».

A.C.S Symposium Series N°: 222 pp 106-112 (1983).

[3] R.J. HENGSTEBECK: « Petroleum processing principals and application »

Department standard oil company (INDIANA).

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

[5] A. GORMAN, M. GRAND, V. FORNES & CO: « Interaction of zeolite alumin with matrix silico in catalytic cracking catalysis ». Applied catalysis N°66, pp. 45-57 (1990).

[6] R.I. Gorte, Handbook of Porous Solids voll, Wiley-VCH, 2002.

[7] Vania Santos, Caractérisation Et Modification De L'acidité Résiduelle Des Zéolithes Cationiques. Thèse de doctorat de L'université de Poitiers, 2008.

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

[9] Abdelkrim Hamdoun, Mémoire de magister : Valorisation des poids lourdes par craquage catalytique sur des catalyseurs naturels, université de boumerdes, 2012.

[10] Elisabeth Gachard, Synthèse sous rayonnement gamma et caractérisation d'agrégats d'argent dans la zéolithe Y, Doctorat de l'université de Bordeaux I, 1996.

[11] Atias LA, Tonetto G, de Lasa H. Catalytic conversion of 1,2,4-trimethyl- benzene in the CREC riser simulator: an heterogeneous model with adsorption and reaction phenomena. Ind.

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

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

### **Chapitre IV. Étude des paramètres Et du rendement du CCF**

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

# **Annexe**

---

## Annexe A :

### Détermination de certaines grandeurs physiques des charges :

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

L'indice d'octane est une propriété essentielle des carburants auto. Il caractérise l'aptitude du carburant à brûler correctement dans un moteur à allumage commandé.

Pour un moteur donné, l'apparition d'un fonctionnement anormal lié au carburant se traduit par un bruit métallique appelé cliquetis et par un échauffement du moteur.

La détermination de l'indice d'octane est obtenue avec un moteur d'essai monocylindrique(CFR) dans lequel le carburant de référence est mélange d'isooctane de n-heptane.

- L'isooctane (2,2, 4-triméthylpentane): pas détonant  $NO=100$ .
- n-heptane : très détonant  $NO=0$ .

On dira qu'une essence à un  $NO=X$  si ce moteur elle se comporte au point de vue détonation comme un mélange étalon composé de X% volumique et de (100-X%) de n-heptane.

#### 2) Point d'éclair

Le point d'éclair également appelé point de flash est la température à laquelle il faut Porter un produit pétrolier liquide pour qu'il émette dans des conditions normalisées, des vapeurs en quantité suffisante pour que celle-ci puissent s'enflammer en présence d'une flamme.

Cette température ne doit toutefois pas être confondue avec la température d'auto inflammation du produit qui est la température à laquelle le produit s'enflamme spontanément dans l'air.

#### 3) Indice de cétane

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

#### 4) La viscosité

La propriété essentielle intervenant dans les problèmes d'écoulement et de pompabilité des liquides est la viscosité. La viscosité est la résistance qu'opposent, les molécules d'un liquide

quelconque, à une force tendant à les déplacer. La viscosité d'un corps diminue quand la température augmente, par conséquent, la viscosité doit, toujours être donnée, avec une température.

### **5) Point d'écoulement**

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

### **6) La densité :**

La densité mesurée à la température  $t$ , est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon au poids du même volume d'eau pris à  $4\text{ C}^\circ$ , elle est notée  $d_t$ .

La densité standard se mesure à  $20\text{ C}^\circ$  et on convient de la calculer par la formule suivante :

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

Ou :

$a$  - est un coefficient dépendant de la densité du produit. Les anglos- saxons utilisent pour mesurer la densité la specific – gravity (spgr) qu'ils définissent pour deux températures standards identiques soit :  $60\text{F}$

**Annex B:****Tableau.1.** Propriété de brut d'OTRA

Analyse		Unité	résultat
API°			38.97
Densité (20C°)		g/cm <sup>3</sup>	0.8260
Viscosité (20C°)		mm <sup>2</sup> /s	9.226
Viscosité (40C°)		mm <sup>2</sup> /s	7.218
Point de congélation		°C	-26
Carbone résiduel		W%	1.43
Soufre		W%	0.1
Nitrogen		W%	0.1
Eau		W%	0
Point flash		°C	<30
Acidité		mg KOH/g	<0.02
Salinité		mgNaCl/l	7.6
Colloïde		W%	6.0
Concentration en Paraffine		W%	2.2
Contenu en métal	Fe	µg/g	1.2
	Ni	µg/g	1.3
	Cu	µg/g	0.1
	V	µg/g	2.5
	Pb	µg/g	<0.1
	Ca	µg/g	4.2

**Tableau.2.** Propriété de Brut de Hassi iletou :

Analyse		Unité	Résultat
API°			42.80
Densité (20C°)		g/cm <sup>3</sup>	0.8078
Viscosité (20C°)		mm <sup>2</sup> /s	11.77
Viscosité (40C°)		mm <sup>2</sup> /s	7.44
Point de congélation		°C	-24
Carbone résiduel		w%	4.69
Soufre		µg/g	662
Nitrogène		µg/g	513
Eau		W%	Trace
Point flash		°C	<30
Acidité		mgKOH/g	<0.02*
Salinité		mgNaCl/l	50
Colloïde		W%	8.5
Concentration en paraffine		W%	4.4
Contenu en métal	Fe	µg/g	2.8
	Ni	µg/g	2.1
	Cu	µg/g	<0.1
	V	µg/g	1.1
	Pb	µg/g	0.1
	Ca	µg/g	1.2

**Tableau .3.** Paramètres opératoires du système réaction-régénérateur

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

**Tableau.4.** Paramètres opératoires du système fractionnement

<b>Désignation des paramètres</b>	<b>Valeurs</b>
Pression en tête de colonne de fractionnement, en MPa	0.20
Température en tête de colonne de fractionnement, en °C	110
Température en bas de colonne de fractionnement, en °C	350

## المخلص

يعتبر التّكسير التّحفيزي أكثر الطّرق استخداماً في مجال تكرير النفط، والتي يتمّ بموجِبها تحويل مواد هيدروكربونيّة ثقيلة درجة غليانها مرتفعة (تتجاوز 200 درجة مئوية) إلى مواد خفيفة غنيّة بالهيدروكربونات والعطريّات وفق تفاعلات سريعة انتقائيّة، وغايّة في التّعقيد.

تتم هذه العمليّة في درجة حرارة تتجاوز 500 درجة مئوية وتحت ضغط أعلى قليلاً من الضّغط الجوّي بوجود عامل محفّز عموماً (الزيروليت Y)، والمتمثّل دوره في توجيه عمليّة التّكسير إلى إنتاج أقصى ما يمكن من البنزين بمعامل أوكتان مرتفع. تتعلّق نسب ونوعيات المنتجات المستخرجة بواسطة التّكسير التّحفيزي بخصائص المادّة الخام المُعالجّة، معايير التّشغيل والعنصر المُحفّز.

**الكلمات المفتاحية:** العامل المحفّز، التّكسير التّحفيزي، الهيدروكربونات، التّكرير.

## Résumé

Le craquage catalytique est le procédé le plus employé dans l'industrie du raffinage de pétrole, permet de convertir certaines coupes lourdes dont la température d'ébullition est élevée (au-delà de 200 °C) en fractions plus légères riches en hydrocarbures ramifiés et aromatiques par des réactions, plus rapides, sélectives et très complexes.

Il s'effectue à une température supérieure à 500 °C et sous pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique en présence d'un catalyseur généralement (zéolithe Y), leur rôle est d'orienter le craquage vers la production maximum d'essence à haut indice d'octane.

Les rendements et qualités des produits issus du craquage dépendent des propriétés de charge traitées, des paramètres opératoires et du catalyseur.

**Mots clés :** Craquage catalytique, Hydrocarbure, Raffinage, Catalyseur.

## Abstract

Catalytic cracking is the most widely used process in the petroleum refining industry, enables us to convert certain heavy cuts with high boiling temperatures (above 200 °C) to lighter fractions rich in branched hydrocarbons and Aromatics by more rapid, selective and very complex reactions.

This process is carried out at a temperature above 500 °C and at a pressure slightly higher than the atmospheric pressure in the presence of a catalyst generally (zeolite Y). Their role is to orient the cracking towards the maximum production of high gasoline Octane number.

The yields and qualities of the cracked products depend on the processed load properties, the operating parameters and the catalyst.

**Keywords:** Catalytic cracking, Hydrocarbons, Refining, Catalyst.