

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Ecole Supérieure des Sciences Appliquées d'Alger



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
المدرسة العليا في العلوم التطبيقية بالجزائر

Département du second cycle

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Procédés Organiques

Thème :

Optimisation des paramètres par simulation de l'unité de traitement de gaz

Présenté par : RIGHI Kheira Manel

Et par : ADEL Sara

Encadré (e) par : BERKACHE Kamel

Co-encadré(e) par : BENAMARA Hocine

Soutenu le : 24/06/2023

Devant le jury composé de :

Mr. KHERFI Hamza	MCA	ESSA-Alger	President
Mme. BOUDERDARA Nabila	MCB	ESSA-Alger	Examinatrice
Mr. BERKACHE Kamel	MCA	ESSA-Alger	Encadreur
Mr. BENAMARA Hocine	Ingénieur	SONATRACH	Co-Encadreur

Binôme N° : 14PO/PFE/2023

Résumé

Le craquage catalytique est le procédé du raffinage le plus important et le plus employé pour la valorisation des fractions Lourdes en produits de valeur ajoutées élevées. Notre étude vise à apporter des recommandations précises sur les paramètres de fonctionnement de la section gaz-concentration de l'unité de craquage catalytique à la raffinerie d'Alger, en utilisant les capacités du simulateur HYSYS. Ces résultats nous permettront d'optimiser le processus de séparation du gaz acide, contribuant ainsi à l'amélioration globale des opérations de raffinage et à l'obtention de produits de haute qualité.

Mots clés : craquage catalytique, section gaz-concentration, HYSYS, gaz acide.

ملخص

الكسر الحفزي هو عملية تكرير الأكثر أهمية واستخدامًا لتحويل الكسور الثقيلة إلى منتجات ذات قيمة مضافة عالية. تهدف دراستنا إلى تقديم توصيات دقيقة بشأن معاملات تشغيل قسم تركيز الغاز في وحدة الكسر الحفزي في مصفاة الجزائر، باستخدام قدرات محاكي HYSYS. ستمكننا هذه النتائج من تحسين عملية فصل الغاز الحمضي، مما يساهم في تحسين العمليات الكلية لتكرير النفط والحصول على منتجات عالية الجودة.

الكلمات المفتاحية : الكسر الحفزي، تشغيل قسم تركيز الغاز، HYSYS، الغاز الحمضي

Abstract

Catalytic cracking is the most important and widely used refining process for converting heavy fractions into high-value added products. Our study aims to provide precise recommendations on the operating parameters of the gas-concentration section in the catalytic cracking unit at the Algerian refinery, using the capabilities of the HYSYS simulator. These results will allow us to optimize the acid gas separation process, thereby contributing to overall refining operations improvement and the production of high-quality products.

Key words: Catalytic cracking, gas-concentration section, HYSYS, acid gas

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier le Bon Dieu, pour le courage et la patience qu'il nous a offerts, afin de réaliser ce travail.

Je remercie aussi les membres de jury Qui nous avons l'honneur d'accepter le jugement de mon travail.

Nos profondes gratitudees à Mr. BERKACHE Kamel, pour son honorable encadrement et pour les conseils judicieux.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à M. BENAMARA Hocine, notre Co-encadreur et chef département au sein de la Raffinerie d'Alger.

Nous tenons également à exprimer notre sincère gratitude au président du jury et l'examinatrice, Mr. KHERFI Hamza et Mme. BOUDERDARA Nabila, pour leurs précieux commentaires et leurs critiques constructives, qui ont grandement amélioré la qualité globale de ce projet ainsi que le temps qu'ils ont consacré à étudier ce travail.

Nos derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

Grâce à Allah le tout puissant qui m'a donnée le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail.

Je dédie ce travail :

A ma chère maman

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous m'avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A mon cher papa

Qui a fait preuve d'une patience, d'une compréhension et d'un encouragement exceptionnels, et sa chaleur paternelle a toujours été et continuera d'être une grande source de réconfort pour moi. Sa présence bienveillante a été un pilier de stabilité dans ma vie.

A mes chères sœurs MANEL et SABRINA

A mes tantes et mes oncles, mon grand-mère et grand-père

et tout ma famille ADEL et KHERROUBI.

A tous mes amies sans exception.

SARA

Dédicace

A ma chère et tendre mère

A celle qui a tout souffert, sans me faire souffrir, qu'elle trouve dans ce mémoire le témoignage de ma reconnaissance et de mon affection pour tous les sacrifices, l'extrême amour et la bonté qu'elle m'a offert pour me voir réussir. Que dieu la protège et nous préserve le bonheur et la santé.

A ma chère grande mère

Je dédie ce travail à ma très chère grande mère, qui pense à moi toujours, que je sois présente à ses côtés ou absente. Son amour et son soutien inconditionnels ont été une source inépuisable de motivation et de réconfort tout au long de ma vie.

A mon père

Qui m'a donné le plein appui pour l'achèvement de mes études.

A tous Mes frères DAHMANE, ABDELMALEK et FARES.

A ma très chère amie NESRINE.

A toute la famille sans exception.

A tous mes amis : de la vie, les études, le travail et toute personne qui m'a aidée de loin ou de près.

KHIERA MANEL

Table des matières

Résumé	ii
Remerciements	iii
Table des matières	vi
Liste des tableaux	x
Liste des figures.....	xi
Introduction	1
Chapitre 1 Généralités.....	2
1.1 Présentation de la Raffinerie d'Alger.....	2
1.1.1 Situation géographique de la Raffinerie	2
1.1.2 Description de la Raffinerie	4
1.1.3 Capacité de production	5
1.2 Description du procédé de l'unité RFCC	5
1.2.1 Section de réaction-régénération.....	5
1.2.2 Section de fractionnement.....	6
1.2.3 Section gaz concentration	8
Chapitre 2 Craquage catalytique	11
2.1 Introduction	11
2.2 Historique	11
2.3 Le craquage thermique	12
2.4 Définition du craquage catalytique	13
2.5 Mécanisme réactionnel.....	15

2.5.1	Craquage	15
2.5.2	Isomérisation et B scission.....	16
2.6	Principales familles Hydrocarbures de craquage et leur réaction	17
2.6.1	Craquage Paraffines	18
2.6.2	Craquage des Naphtènes	18
2.6.3	Craquage des oléfines	19
2.6.4	Le craquage des aromatiques	19
2.7	Procédés de craquage catalytique.....	20
2.7.1	Craquage catalytique sur lit fluidisé	21
2.7.2	Craquage catalytique sur lit mobile	21
2.7.3	Craquage catalytique sur lit mobile selon TCC	22
2.8	Catalyseurs de craquage	22
2.8.1	Définition de catalyseur	22
2.8.2	Caractéristiques de catalyseur.....	22
2.8.3	Catalyseur zeolithique.....	24
2.9	Variables opératoires.....	25
2.9.1	Conversion	25
2.9.2	Pression	26
2.9.3	Température	26
2.9.4	Vitesse spatiale.....	26
2.9.5	Charge	27
2.10	Définitions de produits	29
2.10.1	Définition du Gasoline (essence)	29
2.10.2	Définition du GPL.....	29
2.10.3	Gaz sec (dry gaz)	30
2.10.4	Définition du LCO (Light Cycle Oil)	30
2.10.5	Heavy cycle oil (HCO)	31
2.10.6	Résidu atmosphérique.....	31
2.10.7	Gaz acide.....	32

Chapitre 3 Absorption.....	33
3.1 Introduction	33
3.2 Paramètres	33
3.2.1 Surface de contact.....	33
3.2.2 Temps de contact	34
3.2.3 Température	34
3.2.4 Réaction chimique	34
3.3 Types d'absorption	35
3.3.1 Absorption physique.....	35
3.3.2 Absorption chimique.....	35
3.4 Types de colonne.....	36
3.4.1 Colonnes à plateaux	36
3.4.2 Colonne à garnissage	45
Chapitre 4 Simulation et résultat	48
4.1 Problématique.....	48
4.2 Simulation et logiciel HYSYS	49
4.2.1 Définition de la simulation.....	49
4.2.2 Présentation de logiciel HYSYS.....	50
4.2.3 Choix du modèle thermodynamique.....	51
4.2.4 Procédure de la simulation.....	51
4.3 Validation du modèle	56
4.4 Simulation du cas actuel.....	59
4.4.1 Composition de la charge.....	59
4.4.2 Composition actuelle des produits	61
4.4.3 Paramètres actuels des produits	62
4.5 Analyse des entrainements	62
4.5.1 Analyse de l'entraînement de l'éthylène et l'éthane dans la gasoline instable.....	62
4.6 Optimisation des paramètres de l'absorbeur	63
4.6.1 Optimisation de la température dans le premier absorbeur	63

4.6.2	Optimisation de la température et le débit dans le deuxième absorbeur.....	64
Conclusion.....		68
Bibliographie		70

Liste des tableaux

Tableau 1: Historique du craquage catalytique.....	12
Tableau 2: Comparaison entre les deux types de craquage	14
Tableau 3: mode de scission des ions carbonium en C8 β seission	17
Tableau 4: résumé des réactions des hydrocarbures en CC.....	20
Tableau 5: Les résultats de la composition du dry gas	56
Tableau 6: Les résultats de la composition du gasoline instable	57
Tableau 7: Les résultats de la composition du LCO.....	58
Tableau 8: Les résultats des paramètres du Dry gas.....	59
Tableau 9: Les résultats des paramètres du gasoline instable.....	59
Tableau 10: Les résultats des paramètres du LCO.....	59
Tableau 11: composition de la charge actuelle dans le premier et le deuxième absorbeur	60

Liste des figures

Figure 1: Vue aérienne avec Google Earth présentant l'emplacement de la raffinerie d'Alger .	3
Figure 2 : schéma représente la section de réaction-régénération.	6
Figure 3 : schéma représente la section de fractionnement.	8
Figure 4 : schéma représente la section gaz concentration	10
Figure 5 : Exemple d'une colonne à courant croisé.....	36
Figure 6: Régimes d'écoulement sur un plateau.....	38
Figure 7 : Différents arrangements de distribution des phases dans les colonnes à garnissage - Source : Chemical Engineer's Resource [34]	47
Figure 8: Teneur d'éthylène et d'éthane en gazoline instable en sortie.....	62
Figure 9: Teneur de propène en dry gaz	63
Figure 10: Teneur d'éthylène en fonction de la température du gaz acide.	64
Figure 11: Teneur de propène en fonction du débit de LCO à 22°C	65
Figure 12: Teneur de propène en fonction du débit de LCO à 34°C	65
Figure 13: Teneur de propène en fonction du débit de LCO à 40°C	66
Figure 14: Teneur de propène en fonction du débit de LCO à 40°C	67

Introduction

Le raffinage du pétrole est une industrie essentielle qui transforme le pétrole brut en différents produits énergétiques et non énergétiques. Le processus de raffinage implique une série d'opérations de traitement physique et chimique pour séparer, convertir et purifier les différentes fractions d'hydrocarbures présentes dans le pétrole brut. Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures qui comprend différentes fractions, allant des gaz légers tels que le méthane et l'éthane, aux hydrocarbures liquides tels que l'essence, le diesel, le kérosène, et finalement aux fractions plus lourdes comme le fioul lourd, les lubrifiants, les paraffines et les bitumes.

Pour satisfaire les besoins du marché en produits pétroliers, il est nécessaire de transformer les coupes lourdes de distillation en fractions plus légères. Le craquage catalytique, ou FCC, est un procédé qui vise à produire des produits pétroliers plus légers, tels que les oléfines légères (C3-C4) et l'essence. Il est largement utilisé dans l'industrie du raffinage, et la plupart des raffineries possèdent leur propre unité de craquage catalytique. Ce procédé fonctionne également avec un catalyseur et se caractérise par une réaction de craquage des grosses molécules d'hydrocarbures en molécules plus légères. L'objectif principal est de maximiser le rendement en essence, qui reste une demande prépondérante sur le marché.

Dans le cadre de cette étude visant à améliorer la compréhension de cette procédure, nous avons effectué un stage pratique au sein de la section gaz-concentration de l'unité de craquage catalytique, à la raffinerie d'Alger. Dans ce processus, nous utilisons l'absorption pour traiter le gaz acide en utilisant d'abord de la gazoline dans le premier absorbeur, puis du LCO dans le second. L'objectif de cette étude est de réaliser une séparation efficace entre les composés légers et lourds afin d'obtenir une excellente qualité de produits. Cela implique de réduire la teneur en propène dans le gaz sec, ce qui contribue à améliorer la qualité du produit final.

Chapitre 1

Généralités

1.1 Présentation de la Raffinerie d'Alger

En Algérie, l'industrie de raffinage est née avec la découverte et la production du pétrole brut de Hassi-Messaoud. La première unité fut construite sur les lieux même de la découverte qui a été orientée vers la satisfaction des besoins excessifs des sociétés opérantes dans le cadre de la recherche et l'exploitation de brut. Aussitôt l'indépendance acquise, l'Algérie s'est attachée à l'idée d'accéder au développement économique en avantageant la mise en place d'une industrie pétrolière par la transformation systématique de ses hydrocarbures.

1.1.1 Situation géographique de la Raffinerie

La raffinerie d'Alger est située à Sidi Rcine sur la commune de Baraki à 20 km à l'est d'Alger et se trouve à une altitude de 20 m.

Le site de la raffinerie d'Alger occupe une superficie totale de 182 hectares (bâti et clôturé 96 Hectares) et est délimitée :

- Au Nord-Ouest par le dépôt NAFTAL GPL et le centre vrac
- Au Nord par la commune d'El Harrach
- Au Sud par les habitations de Baraki
- Au Sud Est par la Direction Générale de SONATRACH/ACTIVITÉ LRP/Pôle

Raffinage et le siège de Sonatrach/TRC

- Au Nord, Nord-Ouest, Sud-Ouest et Est par des terrains agricoles.

La raffinerie d'Alger est liée au port pétrolier par une nappe de pipes d'une longueur de 14 km. Cette nappe est essentiellement souterraine. Néanmoins elle présente quelques portions aériennes :

- A l'intérieur de dépôts à accès réglementé (2 portions aériennes)
- A proximité d'habitations et d'infrastructures de transport pour la traversée de cours d'eau notamment (3 portions aériennes).

Le port pétrolier se trouve dans l'enceinte du port d'Alger du côté Est, appelé aussi Quai 37.



Figure 1: Vue aérienne avec Google Earth présentant l'emplacement de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger contient des installations qui se composent d'unités de production et d'installation générale à savoir :

a) Unités de productions

- Distillation atmosphérique
- Reforming catalytique
- Gaz Plant
- Craquage catalytique

b) Installations générales

- Centrale thermoélectrique pour la production des utilités (électricité, vapeur, air, eau traitée).
- Un parc de stockage pour les produits finis et semi-finis.
- Des ateliers d'entretien (mécanique, tuyauterie chaudronnerie, électricité contrôle et instrumentation).
- Un laboratoire de contrôle de qualité des produits (pour la conformité).

1.1.2 Description de la Raffinerie

La Raffinerie d'Alger fut créé en décembre 1959 suite à la découverte du pétrole au sud algérien en septembre 1959, le chantier fut ouvert en janvier 1960, le démarrage de la raffinerie n'a eu lieu que le 19 janvier 1964 par un groupe de compagnies étrangères. Le coût de construction est estimé à 210 millions dinars dont 170 millions par les installations et 40 millions de frais établis et autres. Avant 1971, l'alimentation de la raffinerie était par tankers du pétrole de Bejaia au port pétrolier d'Alger, en suite par pipe de 26 pouces, jusqu'au parc de stockage.

Un piquage a eu lieu à Beni Mansour à partir de pipe reliant Hassi-Messaoud - Bejaia, un oléoduc de 18 pouces d'une longueur de 131 Km jusqu' à la raffinerie avec un débit de 500 m³/h, ce pipe qui a été refait en 20 pouces avec un débit atteignant jusqu'à 800 m³/h. En ce qui concerne le choix de la région algéroise, elle se présente comme un pôle futur de développement industriel. En plus, elle a l'avantage d'être le plus grand centre de consommation avec une part de 40% à 50% de la demande intérieur. Il apparait clairement que la production à partir de la raffinerie d'Alger sera moins coûteuse que celle venant des autres raffineries.

La Raffinerie, sur le plan quantitatif, veut continuer à assurer la couverture des besoins en produits de première nécessité comme l'essence, gasoil, GPL,...etc., ainsi que les produits qui servent de base pour l'industrie pétrochimique. Sur le plan qualitatif, un programme est mis en place, qui consiste en la suppression du plomb des essences avec une réduction

actuelle de 0.4 g/l depuis le premier janvier 1999, jusqu'à 0.15 g/l à partir du premier janvier 2002 et la suppression totale du plomb prochainement [1].

1.1.3 Capacité de production

Le but primordial de la raffinerie est de continuer à assurer la couverture des besoins en produits de première nécessité, ainsi que les divers produits pour l'industrie pétrolière.

La raffinerie a une gamme variée de produits qui répondent aux normes nationales et internationales qui sont :

- Butane et propane commerciaux ;
- Naphta (30% essence SR+70% solvant total) ;
- Essences normale et super ;
- Jet (Kérosène) ;
- Gas-oil ;
- Fuel lourd.

Au démarrage de la raffinerie la capacité de production est de 1800 tonnes/an et par la suite a atteint le plafond en 1991 avec 3 millions de tonnes/an, et dernièrement est de 2 700000 tonnes/an [1].

1.2 Description du procédé de l'unité RFCC

La structure de l'unité FCC comprend trois sections principales : la section catalytique où se déroulent les réactions de craquage et la régénération du catalyseur, la section de fractionnement qui sépare les produits du craquage, et la section de traitement (unité gaz concentration) qui traite tous les produits de la section de fractionnement. Le procédé de craquage catalytique, appelé RFCC (Residue Fluid Catalytic Cracking), est constitué des sections suivantes :

1.2.1 Section de réaction-régénération

La section de réaction-régénération est la partie la plus importante du procédé RFCC. Elle se compose essentiellement d'un réacteur et d'un régénérateur où circule continuellement le

catalyseur en état de fluidisation. Cette circulation définit le vecteur énergétique assurant la vaporisation de la charge dans le réacteur et la réaction endothermique de craquage catalytique.

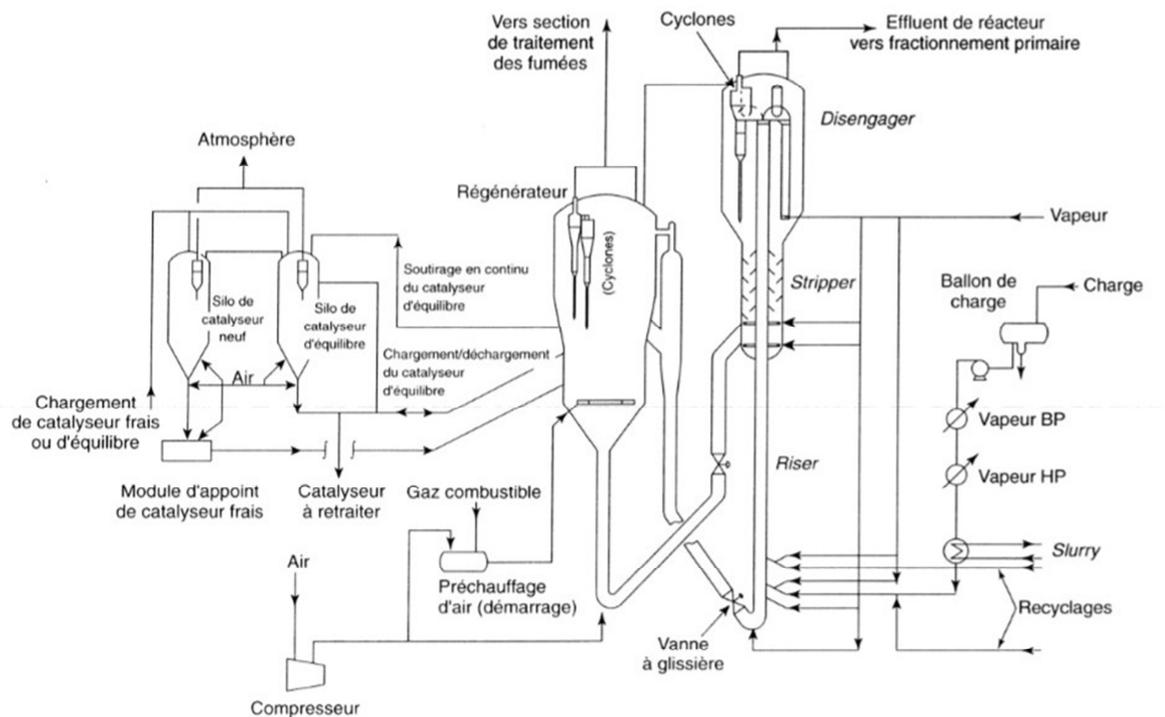


Figure 2 : Schéma représentant la section de réaction-régénération.

Le procédé RFCC (Résidu Fluidisé du Craquage Catalytique) en lit fluidisé se caractérise par un fonctionnement rapide et efficace, basé sur l'équilibre thermique permanent entre le réacteur et le régénérateur. L'énergie nécessaire à cet équilibre provient de la combustion du coke déposé sur le catalyseur dans le Riser du régénérateur. Cette combustion désactive progressivement le catalyseur en le déposant.

L'équilibre énergétique global du procédé et les besoins thermiques de l'unité sont fournis par le four (F203101) placé au-dessous du régénérateur (R203102) [2].

1.2.2 Section de fractionnement

Les produits de la réaction au sein du réacteur alimentent la colonne de pré-fractionnement, où ils sont vaporisés et surchauffés. Des reflux sont réalisés à différents niveaux de la colonne

afin de faciliter la séparation des produits légers et lourds. La colonne principale de fractionnement reçoit en entrée les effluents du réacteur sous forme vapeur. Ces vapeurs, introduites dans la partie inférieure de la colonne, sont désurchauffées par circulation d'un Slurry (résidu lourd des produits de craquage catalytique utilisé comme fioul) refroidi dans des échangeurs de chaleur.

La colonne comporte deux soutirages latéraux équipés chacun d'un stripper à vapeur : LCO (Light Cycle Oil) et HCO (Heavy Cycle Oil). HCO et Slurry sont mélangés pour former une base de fuel lourd. Deux reflux circulants permettent d'évacuer la chaleur aux niveaux de ces deux soutirages.

Les vapeurs de tête sont partiellement condensées. Une partie des condensats est envoyée en reflux dans la colonne principale. Les gaz issus du ballon de tête sont comprimés à l'aide du compresseur de gaz craqués. Ils constituent avec les condensats du ballon l'alimentation de la section séparation des gaz et des essences. Le fractionnement des effluents de craquage permet la production de fractions légères, intermédiaires et lourdes, séparées par reflux de chaleur à différents étages de la colonne principale. L'ensemble alimente ensuite la séparation des gaz et des essences.

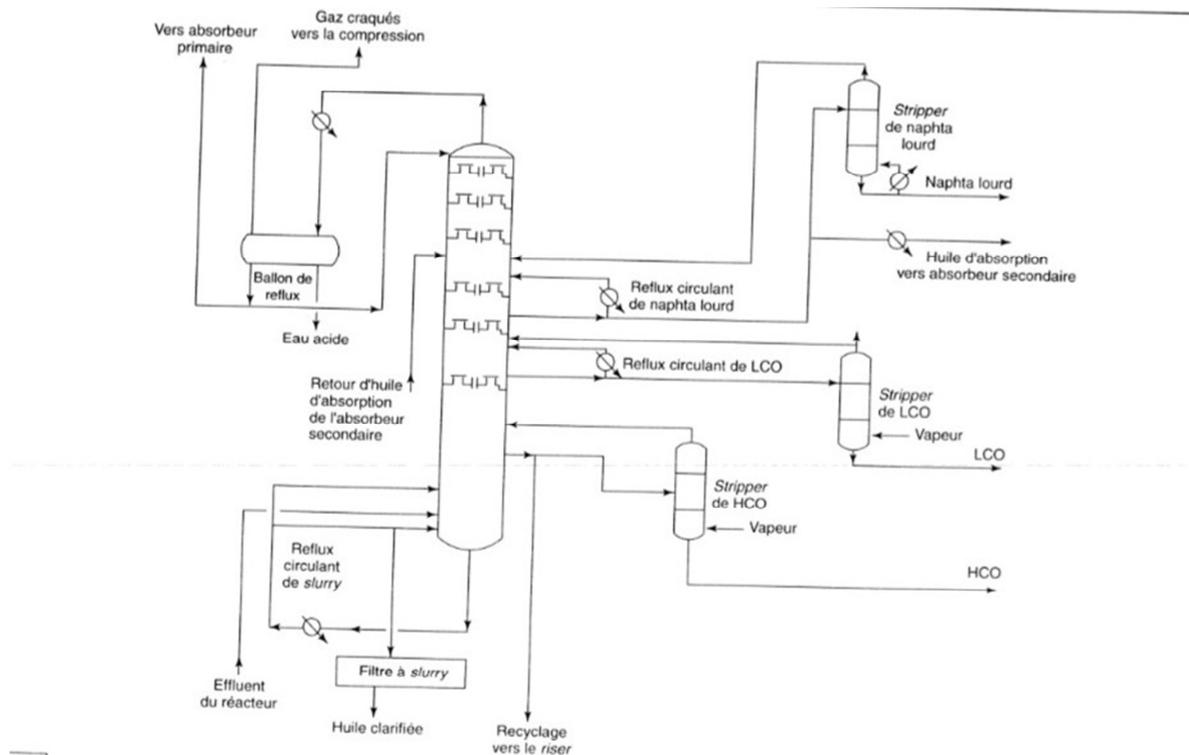


Figure 3 : Schéma représentant la section de fractionnement.

1.2.3 Section gaz concentration

Cette section est consacrée au traitement des gaz incondensables provenant du ballon accumulateur de tête de la colonne principale 530-D-022. Elle vise à récupérer le butane, le propane ainsi que la plus grande quantité possible d'hydrocarbures contenus dans ces gaz, qui proviennent d'autres sections ou unités.

En premier lieu, les gaz incondensables sont aspirés et comprimés en deux étapes à l'aide d'un compresseur 530-K-041 dans le ballon d'aspiration 530-D-041. Les gaz comprimés sont ensuite refroidis puis envoyés dans le ballon receveur haute pression 530-D-043.

Dans ce ballon à haute pression, les gaz subissent une séparation en fonction de la masse moléculaire des composés. Les composés les plus légers sont envoyés en tête de ballon sous forme de vapeur dans l'absorbeur 530-C-041 tandis que les composés les plus lourds sont condensés au fond du ballon et envoyés dans le déstripeur 530-C-043.

Les vapeurs envoyées dans l'absorbeur 530-C-041 sont mélangées à de l'essence non stabilisée issue de la colonne principale. Ce mélange permet l'absorption des traces d'hydrocarbures lourds encore présentes dans les vapeurs. Le fond de l'absorbeur est ensuite recirculé dans le circuit des vapeurs pour récupérer les hydrocarbures absorbés. La tête de l'absorbeur est envoyée dans un absorbeur éponge 530-C-042 permettant de récupérer les dernières traces d'hydrocarbures avant traitement aux amines.

Les vapeurs traitées issues de la tête de l'absorbeur éponge 530-C-042 sont accumulées dans le ballon 530-D-044 puis envoyées à l'unité de traitement aux amines. Les hydrocarbures récupérés au fond de l'absorbeur éponge rejoignent la ligne de circulation du LCO issu de la colonne principale après réchauffement.

Des systèmes de recirculation et de refroidissement assurent l'équilibre thermique des absorbeurs 530-C-041 et 530-C-042. Ce procédé de traitement permet de récupérer la majorité des hydrocarbures présents dans les gaz incondensables avant leur épuration par amines.

Les hydrocarbures récupérés à l'aide du ballon haute pression 530-D-043 sont chauffés dans l'échangeur 530-E-049 par les essences débutanisées issues du débutaniseur 530-C-044 puis subissent un stripping à la vapeur d'eau dans le stripper 530-C-043. Un réchauffage de rebouclage effectué à l'aide de deux rebouilleurs alimentés par de la LCO de la section de colonne principale et de l'essence débutanisée assure l'équilibre thermique de la colonne et optimise le stripage.

Les vapeurs issues du stripping sont injectées en amont du ballon 530-D-043 dans les incondensables tandis que les hydrocarbures strippés sont réchauffés dans l'échangeur 530-E-052 avant de rejoindre le débutaniseur 530-C-044. Le débutaniseur permet de séparer le butane et le propane du reste des hydrocarbures. Les essences débutanisées rejoignent ainsi l'unité de désulfuration afin d'y retirer les traces de soufre résiduelles puis sont envoyées dans la section de mélange pour produire les essences commerciales.

Le mélange de propane, de butane et de gaz légers issus de la tête du débutaniseur sont quant à eux accumulés dans le ballon 530-D-045, puis envoyés dans l'unité MEROX permettant de supprimer le soufre présent dans le mélange. Une partie des gaz condensés en fond du ballon 530-D-045 est également envoyée comme reflux dans le débutaniseur.[3]

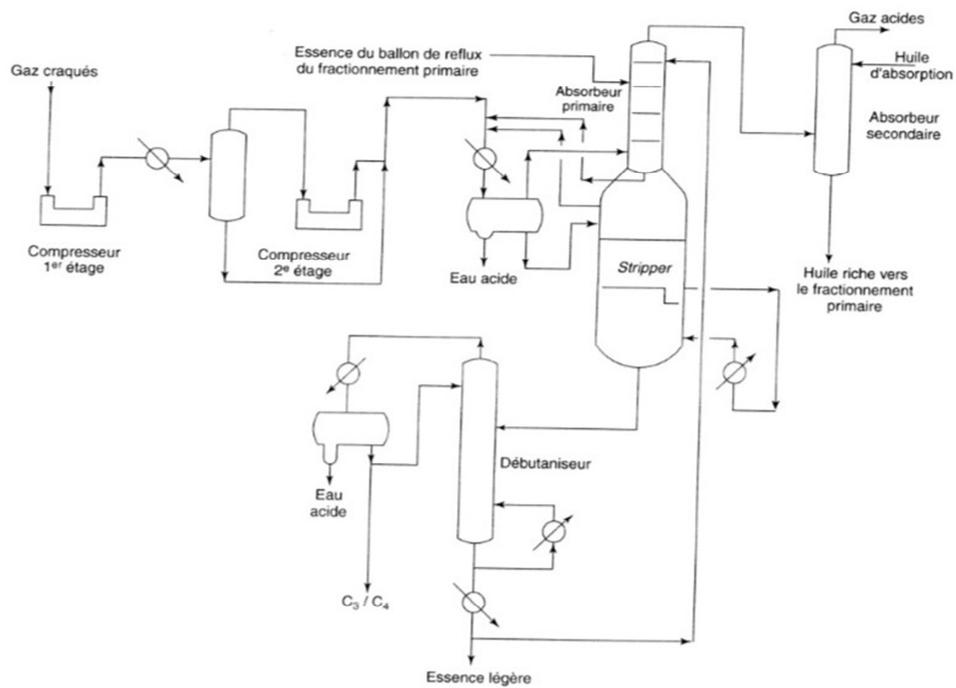


Figure 4 : Schéma représentant la section gaz concentration.

Chapitre 2

Craquage catalytique

2.1 Introduction

L'industrie du raffinage se concentre sur l'utilisation de procédés visant à améliorer et valoriser les fractions lourdes et les résidus pétroliers afin de produire une quantité maximale de gasoil et d'essence de haute qualité, répondant ainsi à la demande mondiale croissante en carburants. Parmi ces procédés, on peut mentionner le craquage catalytique.

Le craquage catalytique est le principal procédé de raffinage utilisé pour convertir les fractions lourdes en produits à plus forte valeur. Initialement réalisé de manière thermique, le craquage catalytique a largement remplacé le craquage thermique. En effet, il permet de produire de l'essence à indice d'octane plus élevé, des carburants moins lourds et des gaz légers. De plus, les gaz légers issus du craquage catalytique contiennent davantage d'oléfines que ceux produits par le craquage thermique. Ce procédé de conversion peut être appliqué à diverses sources d'alimentation, telles que le distillat sous vide, le résidu atmosphérique désasphalté, le distillat du visbracking, le résidu de l'hydrocraquage, ainsi que leurs mélanges [4].

2.2 Historique

Les premières expériences pour réduire la masse moléculaire des fractions lourdes datent de 1912 [5]. Mais l'étude réalisée par l'ingénieur français Eugene Houdry a abouti en 1936 à un procédé industriel qui porte son nom dont la première unité a été construite aux USA par la "Houdry Process Corporation", il s'agit d'un procédé à lit fixe qui utilisait un catalyseur

naturel traité, mais l'évolution ne s'arrête pas à ce stade tant que la demande en essence de bonne qualité et en grande quantité et la valorisation des fractions lourdes ne cessent d'augmenter. Les 70 dernières années ont enregistré une avancée substantielle dans le développement des procédés catalytiques.[6] Ceci a comporté non seulement des avancées rapides dans le volet physicochimique des catalyseurs mais également technologique (conception des réacteurs, lits catalytiques à savoir « fixe, mobile, ou fluidisé » et innovation de nouveaux catalyseurs et tout cela nous a permis d'avoir des améliorations très importantes en termes d'efficacité et de rendement des produits désirés) [7].

Tableau 1: Historique du craquage catalytique

Année	Procédé	Réacteur	Catalyseur	Forme du catalyseur
1920	McAfee		AlCl ₃	Granuleuse
1936	Houdry	Lit fixe	Naturel	Granuleuse traitée à l'acide
1940	Suspensoïdes	Phase liquide	Naturel	Poudre décolorée
1942	FCC	Lit fluidisé	Naturel	Poudre traitée à l'acide « bien filtrée »
1942	FCC	Lit fluidisé	Synthétique SiO ₂ Al ₂ O	Terre
1945	TCC houdry flow	Lit mobile	Naturel	Granules traitées à l'acide
1946	FCC	Lit fluidisé	Synthétique SiO ₂ Al ₂ O	Microsphères
1965	FCC	Lit fluidisé	X, Y Zéolithes	Microsphères

Le craquage catalytique et le craquage thermique sont deux procédés distincts utilisés dans l'industrie du raffinage pour convertir les fractions lourdes du pétrole en produits de valeur plus élevée.

2.3 Le craquage thermique

Le craquage thermique est le processus par lequel les composés d'hydrocarbures se décomposent sous l'effet de températures élevées (>350 °C, >662°F), ce qui entraîne la

conversion des composés à masse moléculaire élevée (ayant une température d'ébullition supérieure à celle de l'essence) en produits à faible masse moléculaire. Les réactions de craquage impliquent la rupture des liaisons carbone-carbone et sont favorisées thermodynamiquement par la haute température [8]. L'ingénieur russe Vladimir Choukhov a découvert la première méthode de craquage thermique, connue sous le nom de procédé de craquage de Choukhov, le 27 novembre 1891 dans l'Empire russe.

2.4 Définition du craquage catalytique

Le craquage catalytique est un procédé de raffinage du pétrole qui consiste en la décomposition thermique contrôlée des hydrocarbures en présence d'un catalyseur. Contrairement au craquage thermique qui produit une gamme plus large de produits, le craquage catalytique produit des produits plus ciblés, tels que des carburants liquides légers tels que l'essence, qui sont plus riches en paraffines ramifiées, en cycloparaffines et en composés aromatiques.

Le craquage catalytique a plusieurs avantages par rapport au craquage thermique, notamment une meilleure qualité des produits, une plus grande sélectivité et une meilleure efficacité de conversion. En outre, le craquage catalytique produit en effet une quantité maximale de butène et de butane plutôt que d'éthylène et d'éthane, qui sont des composés plus simples et moins utiles pour la production de carburants et d'autres produits pétrochimiques [9].

Le craquage catalytique est le procédé le plus largement utilisé dans l'industrie du raffinage du pétrole pour convertir les fractions à point d'ébullition élevé en produits à point d'ébullition bas, tels que l'essence et le gasoil.

Comparé au procédé thermique, le craquage catalytique présente de nombreux avantages. L'essence produite par ce procédé a un indice d'octane plus élevé et contient des paraffines ramifiées et des aromatiques. Ces composés ont une meilleure stabilité chimique et un indice d'octane supérieur par rapport aux mono-oléfines et dioléfines présentes en plus grande quantité dans l'essence produite par craquage thermique.

De plus, le craquage catalytique produit une quantité significative de gaz méthane (CH₄), d'éthane (C₂H₆) et d'éthylène (C₂H₄), qui peuvent être utilisés dans l'industrie pétrochimique. Le procédé permet également de transformer les composés soufrés de manière à réduire la teneur en soufre de l'essence produite par rapport à celle produite par craquage thermique.

En termes de rendement, le craquage catalytique produit moins de résidus et davantage de produits de valeur, notamment du gasoil. Ce procédé offre une grande flexibilité, permettant la production d'essence (pour automobiles et avions) ainsi qu'une variation dans la production de gasoil pour répondre aux fluctuations du marché de l'essence [8].

Tableau 2: Comparaison entre les deux types de craquage

CRAQUAGE THERMIQUE	CRAQUAGE CATALYTIQUE
<ul style="list-style-type: none"> • Aucun catalyseur • une température plus élevée • Une pression plus élevée qu'au craquage catalytique (7 à 70 bars) • Mécanismes libres de réaction radicalaire • Efficacité thermique modérée • Pas de régénération de catalyseur • Rendements modéré d'essence et d'autres distillats. • Le rendement en gaz dépend de la charge • Sélectivité faible à modérée de produit • Production d'alcane mais le rendement dépend de la charge • Indice d'octane bas. • Quelques alcanes ont des branchements • Rendement faible à modéré d'oléfines en C₄ • Rendements faible à modéré des composés aromatiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Emploie un catalyseur • Une température modérée • Une pression relativement basse (1,2 à 3,5 bars) • Plus flexible en termes de gamme de produits • Mécanismes ioniques de réaction • Efficacité thermique élevée • Bonne intégration du craquage et de la régénération • Rendements élevés d'essence et d'autres distillats • Bas rendements en gaz • Sélectivité élevée de produit • Bas rendements de n-alcane • Indice d'octane élevé de l'essence produite • Chaîne ramifié et rendement élevé d'oléfines en C₄ • Rendements élevés en composés aromatiques

Le choix d'adopter le craquage catalytique plutôt que le procédé thermique n'est pas le fruit du hasard, mais repose sur l'efficacité du premier. Le craquage catalytique opère à des conditions moins sévères en termes de pression et de température, tout en fournissant des

produits de haute qualité, une réduction des résidus et un gaz riche en composés C3 et C4 qui peuvent être facilement polymérisés en essence.

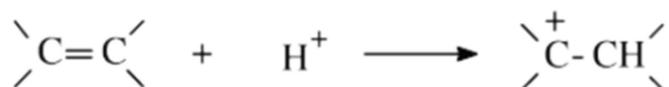
En conclusion, les fractions pétrolières lourdes, qui ne peuvent pas être traitées par distillation atmosphérique, présentent généralement un point d'ébullition supérieur à 350°C et une densité inférieure à 20 °API. Ces fractions lourdes ont une complexité structurale qui augmente avec le point d'ébullition, le poids moléculaire, la densité, la viscosité, l'indice de réfraction (aromaticité) et la polarité (présence d'hétéroatomes et de métaux) [10].

2.5 Mécanisme réactionnel

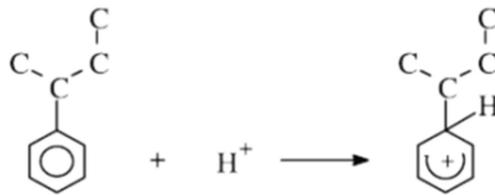
2.5.1 Craquage

Les essences de craquage catalytique, et en particulier leurs parties légères, contiennent beaucoup de structures isomérisées aussi bien oléfiniques que paraffiniques, tandis que leurs fractions lourdes sont fortement aromatiques. Les butanes, produits en grande quantité, sont également isomérisés dans de fortes proportions et la teneur en oléfines de la coupe C-C est importante. On trouve très peu de dioléfiniques et de structures polycycliques compliquées et les produits liquides lourds sont en faible quantité. 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'un ion positif, dit ion carbonium. Ce mode de rupture demande une énergie considérable et il ne peut se produire qu'en présence des donneurs de protons H⁺ que sont les centres actifs du catalyseur [2].

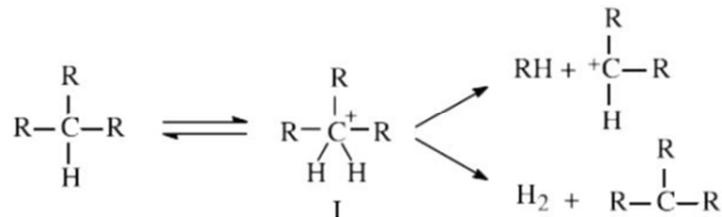
La formation de carbocations est la première étape d'une réaction de craquage. Les réactifs basiques du type alcène et aromatique s'absorbent sur les sites protoniques sous la forme d'ions carbénium.



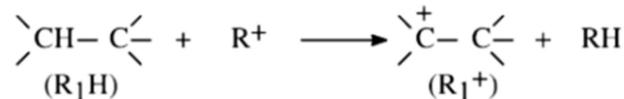
Ou d'ions arénium



Pour les alcanes et naphènes saturés, la protonation est plus difficile mais c'est possible sur les zéolithes acides

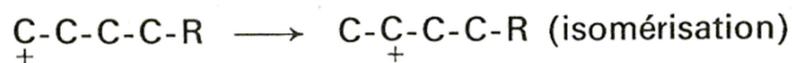


Les alcanes étant activés par transfert d'ion hydruure à des ions carbénium existant dans le milieu R⁺ (provenant par exemple des réactions 1 et 2) [11].



2.5.2 Isomérisation et B scission

Après la formation d'un ion carbonium, l'étape suivante est l'isomérisation de l'ion Carbonium alkylé en position normale instantanément pour venir en position secondaire.



La stabilité des ions carbonium formés dépend beaucoup de leur nature primaire, secondaire ou tertiaire (III > II > I). Ainsi en phase gaz, l'enthalpie de formation de c-c-c-c⁺(ion carbénium primaire I) est de 138 kJ.mol⁻¹, celle de c-c-c⁺-c (1) de 67 kJ mol⁻¹, celle de (ion carbénium tertiaire) (II) étant nulle.

Le craquage des ions carbonium se produit en β de la charge positive. Pour les ions carbonium contenant 8 atomes de carbone ou plus, quatre principaux modes de scission appelés A, B1, B2 et C, selon la nature des ions carboniums impliqués peuvent se produire. Plus les carbocations impliqués sont substitués, donc stables, plus la vitesse de craquage est

grande. Ainsi à 200 °C, le craquage de type A d'un décène est 50 fois plus rapide que les craquages de type B1 et B2, eux-mêmes 200 fois plus rapides que le craquage de type C. les craquages de type : D (III→I), E (II→I), F (I→I) qui font intervenir des carbocations primaires sont très lents et ne jouent de rôle que dans le craquage des alcènes légers. Notons par ailleurs qu'à 200 C, l'isomérisation de type A est à environ 5 fois plus rapide que l'isomérisation de type B [12].

Tableau 3: mode de scission des ions carbonium en C8 β scission

Types	Ions impliquées	Exemples
A	III→III	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}^+-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}^+-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} + \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$
B ₁	II→III	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}^+-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}^+-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} + \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
B ₂	III→II	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}^+-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} + \text{C}-\text{C}^+-\text{C}-\text{C}$
C	II→II	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}^+-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} \longrightarrow \text{C}-\text{C}^+-\text{C} + \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$

2.6 Principales familles Hydrocarbures de craquage et leur réaction

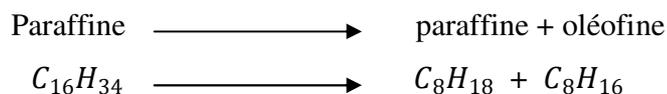
Les principales familles d'hydrocarbures utilisées dans le craquage Catalytique sont : des paraffines; oléfines; aromatiques et les naphènes qu'on peut détailler comme suit:

2.6.1 Craquage Paraffines

Le craquage de la paraffine est une réaction de décomposition thermique des molécules de paraffine en fragments plus petits. Cette réaction est souvent réalisée à des températures de 500 C° en présence d'un catalyseur, tel que le Silice-Alumine-Zircone. En général, les molécules de paraffine de masse moléculaire plus élevée ont des liaisons carbone-carbone plus faibles et sont donc plus faciles à craquer que les molécules de masse moléculaire plus basse.

Les iso paraffines se craquent plus vite que les paraffine normale à 550 °C est sur le même type de catalyseur.

Les paraffines ont des qualités variables. Le craquage des normales paraffines conduit la plupart du temps aux oléfines et aux paraffines et donne des rendements en essence très légère [13].



2.6.2 Craquage des Naphtènes

Lorsque les naphènes sont soumis à une réaction de craquage, ils se cassent en fragments plus petits, tels que des paraffines et des oléfines, plutôt que de subir une déshydrogénation en composés aromatiques. Cela est dû à la structure cyclique des naphènes, qui est moins favorable à la formation de liaisons aromatiques que les composés à chaîne ouverte.

La réaction de craquage des naphènes peut être catalysée par des matériaux tels que les alumino-silicates, qui fournissent un environnement réactif pour la rupture des liaisons carbone-carbone dans l'anneau et dans la chaîne latérale. Cependant, il est important de noter que la température peut avoir un effet significatif sur la nature de la réaction de craquage des naphènes. À des températures inférieures à 540°C (1000°F), la déshydrogénation des naphènes peut être considérable, ce qui conduit à une augmentation de la production d'essence à indice d'octane plus élevé.

Les naphènes produisent relativement peu de gaz et donnent d'excellents rendements en essence [13].

2.6.3 Craquage des oléfines

Le processus de craquage catalytique des hydrocarbures oléfiniques est en effet plus efficace que celui des hydrocarbures paraffiniques correspondants, car les oléfines ont une double liaison carbone-carbone qui est plus réactive que la liaison simple carbone-carbone des paraffines. L'ajout d'un proton à une molécule d'oléfine forme un carbocation qui peut subir une réaction de craquage pour produire des produits plus légers. . Le procédé de CC des oléfines engendre parfois les naphènes et les aromatiques. Dans le type de craquage on utilise différentes réactions [13] :

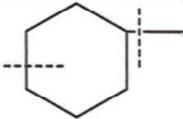
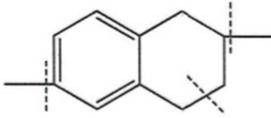
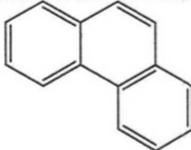
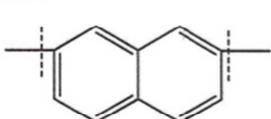
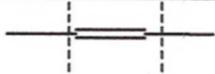
- Rupture de liaison carbone-carbone : (décomposition)
Oléfines \rightarrow oléfines1 + oléfines
(Le temps de réaction d'oléfine > le temps de réaction du paraffine)
- Isomérisation :
(Normal oléfine \rightarrow iso-oléfine)
Déplacement du double liaison
- Polymérisation :
Saturation, aromatisation et formation du carbone .

2.6.4 Le craquage des aromatiques

Les noyaux aromatiques sont en effet très stables et résistants aux réactions chimiques, ce qui est dû à leur structure électronique particulière [8]. Les chaînes latérales qui sont attachées aux noyaux aromatiques peuvent subir différentes réactions chimiques, mais la réaction prédominante pour les composés aromatiques avec de longues chaînes alkyles est la division propre à la fin des chaînes latérales sans casser les noyaux aromatiques. Cette réaction est appelée réaction de coupure de chaîne, et elle est souvent utilisée pour synthétiser des composés aromatiques alkylés.

Remarque : Le noyau ne peut pas être craqué malgré la présence du catalyseur.

Tableau 4: résumé des réactions des hydrocarbures en CC

Hydrocarbure	Structure chimique	Nature réaction prédominante	Principaux produits obtenue
Paraffines (normal et iso)		Rupture de la chaîne HC en divers points, les ruptures en bout de la chaîne sont favorisées	Paraffines et oléfine ramifiées, comprennent au moins 3 atomes de carbone
Naphtène		Rupture de cycle et de chaîne latérale	Oléfines et paraffines, un peu d'aromatiques
Naphtène aromatique		Ouverture de cycle naphténiq, rupture des chaînes latérales aux niveaux des cycles aromatiques	Paraffines, et oléfines, et aromatiques
Aromatique sans chaîne latérale		Craquage négligeable	Coke
Aromatique avec chaîne latérale		Ruptures des chaînes latérales au niveau des cycles aromatique	Oléfines, et aromatiques
Oléfines		Rupture de la chaîne HC en divers points	Oléfines ramifié, un peu de paraffines

2.7 Procédés de craquage catalytique

Tous les procédés de craquage catalytique comportent trois (03) fonctions de base:

Réaction : la charge hydrocarbure réagit avec le catalyseur et est fragmentée en différents types d'hydrocarbures;

Régénération : le catalyseur est réactivé par combustion du coke;

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

Les procédés de craquage catalytique sont très souples; on peut ajuster les paramètres de marche en fonction de l'évolution de la demande. Il existe actuellement trois types de base de procédés de craquage catalytique:

Craquage catalytique sur lit fluidisé (Fluid Catalytic Cracking FCC) ,

Craquage catalytique sur lit mobile,

Craquage catalytique sur lit mobile selon le procédé TCC (Thermo for Catalytic Cracking).

2.7.1 Craquage catalytique sur lit fluidisé

Les installations de craquage catalytique sur lit fluidisé se composent d'une partie catalytique (comprenant une colonne montante appelée Rizer, un réacteur et un régénérateur) et d'une partie de fractionnement, qui fonctionnent en synergie pour former une unité de traitement intégrée. Dans cette unité FCC, un catalyseur sous forme de poudre fine est maintenu en suspension dans de la vapeur d'hydrocarbures ou un gaz qui agit comme milieu de fluidisation. Le processus de craquage se déroule dans la colonne montante (Rizer), où le mélange de catalyseur et de gaz hydrocarbures s'écoule vers le réacteur.

2.7.2 Craquage catalytique sur lit mobile

Le procédé de craquage catalytique sur lit mobile est similaire au craquage catalytique sur lit fluidisé, à l'exception que le catalyseur est présenté sous forme de pastilles plutôt que de poudre fine. Ces pastilles sont acheminées vers l'unité à l'aide d'un convoyeur ou d'un transporteur pneumatique, puis descendues par gravité dans une trémie située au-dessus de l'unité. Elles passent ensuite successivement par le réacteur et le régénérateur. Le régénérateur et la trémie sont isolés du réacteur grâce à la vapeur d'étanchéité. Les produits issus du craquage sont séparés en gaz de recyclage, hydrocarbures, hydrocarbures clarifiés, distillats, naphta et gaz humides.

2.7.3 Craquage catalytique sur lit mobile selon TCC

Dans ce procédé de craquage, la charge d'hydrocarbures préchauffée s'écoule naturellement vers le réacteur sous l'effet de la gravité. Les vapeurs produites lors du craquage sont ensuite séparées du catalyseur et dirigées vers une colonne de fractionnement. Le catalyseur usé est régénéré, refroidi et réutilisé, tandis que les gaz provenant du régénérateur sont acheminés vers une chaudière alimentée en monoxyde de carbone, permettant ainsi la récupération de chaleur. Ce processus de récupération de chaleur contribue à optimiser l'efficacité énergétique de l'unité de craquage catalytique [13].

2.8 Catalyseurs de craquage

Les catalyseurs sont d'une importance capitale dans le processus de raffinage du pétrole, jouant un rôle clé dans la recherche de solutions répondant aux objectifs de l'industrie pétrolière pour l'avenir. Les différentes techniques utilisées dans le raffinage du pétrole font appel à une variété de catalyseurs, notamment les catalyseurs hétérogènes, qui englobent les principales catégories de solides acides, métaux, sulfures, solides bifonctionnels et oxydes. En somme, les catalyseurs sont essentiels pour atteindre les objectifs de l'industrie du raffinage du pétrole en matière d'efficacité et de durabilité [14].

2.8.1 Définition de catalyseur

Une substance peut accélérer une réaction chimique sans être incluse dans le produit final et sans subir de changement structurel. Ces substances sont appelées catalyseurs et leur simple présence peut accélérer les réactions sans y participer. Lorsqu'un catalyseur est présent, la vitesse de transformation des réactifs augmente et l'énergie d'activation diminue, ce qui caractérise la réaction [14].

2.8.2 Caractéristiques de catalyseur

2.8.2.1 Caractéristiques fondamentales d'un catalyseur

2.8.2.1.1 Sélectivité

Désigne la capacité du catalyseur à favoriser la transformation des réactifs vers le produit souhaité parmi les différents produits potentiels qui pourraient se former. Une haute sélectivité permet d'obtenir un rendement élevé dans le produit désiré tout en minimisant les réactions secondaires.

2.8.2.1.2 Activité

L'activité d'un catalyseur correspond à la mesure de la vitesse de transformation des réactifs dans des conditions opératoires spécifiques. Une activité élevée se traduit par une vitesse de réaction élevée, ce qui permet de minimiser la quantité de catalyseur utilisé et/ou de travailler dans des conditions opératoires moins sévères, telles qu'une température relativement basse.

2.8.2.1.3 Stabilité

La stabilité caractérise l'évolution dans le temps de la performance du catalyseur (c'est-à-dire l'activité, la sélectivité) lorsque les conditions opératoires et la charge sont stables. Ce sont principalement les polymères ou les dépôts de coke qui affectent la stabilité, car ils réduisent la surface de contact du métal. Les traces de métal présentes dans la charge ont également un effet négatif sur la stabilité.

2.8.2.2 Caractéristiques intrinsèques

L'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur sont des résultats attribuables à deux principales catégories de propriétés intrinsèques.

2.8.2.2.1 Propriétés structurales

La qualité des sites dispersés sur la surface active est cruciale pour l'activité catalytique. Elle est déterminée par les caractéristiques de la phase active disponible, telles que la structure, la composition chimique locale et les défauts. Ces caractéristiques jouent un rôle majeur dans la détermination des propriétés intrinsèques des sites accessibles, telles que leur nature, leur force, leur densité et leur stabilité

2.8.2.2.2 Propriétés texturales

Les propriétés texturales jouent un rôle important dans la régulation des possibilités d'accès des réactifs aux sites actifs par diffusion, ainsi que dans la possibilité d'évacuation par diffusion des produits de réaction vers l'extérieur. La texture du catalyseur dépend de diverses caractéristiques, telles que la surface spécifique totale, la surface spécifique active (exprimée en pourcentage d'accessibilité pour les métaux dispersés), le volume accessible des pores, les dimensions et la distribution en taille des pores, ainsi que l'interconnectivité du réseau poreux [5].

2.8.3 Catalyseur zeolithique

Il s'agit d'un solide acide qui se présente sous forme d'une poudre constituée de microsphères dont le diamètre moyen est de l'ordre de 60 à 70 μm avec une distribution en taille s'étalant essentiellement entre 20 et 100 μm . Cette poudre est obtenue par atomisation d'une suspension aqueuse (ou slurry) du mélange des divers constituants solides du catalyseur sous forme finement divisée, les composants des catalyseurs peuvent être classés comme suit [5] :

2.8.3.1 Composant actif

La zéolithe Y sous sa forme acide, utilisée en craquage catalytique, résulte du traitement de la zéolithe sodique obtenue par synthèse hydrothermale. Les cations sodium sont échangés soit par des cations de terres rares trivalents (RE^{3+}), soit par des protons (via des cations NH_4^+), soit par les deux. Des atomes d'aluminium sont extraits de la charpente zéolithique et remplacés par des atomes de silicium.

La structure poreuse de la zéolithe de type FAU comprend de larges supercages (cages sodalite β) de 13 Å de diamètre, reliées entre elles par des ouvertures circulaires de 7,4 Å de diamètre. Contrairement aux cages sodalite α et aux prismes hexagonaux, dont les ouvertures sont étroites, ces supercages sont accessibles à de nombreuses molécules organiques.

La surface externe des cristallites de zéolithe est négligeable devant la surface des pores (moins de 2 %), de sorte que l'essentiel des réactions a lieu sur les sites acides à l'intérieur des supercages. Ces dernières peuvent donc être considérées comme de véritables microréacteurs.

Il faut toutefois noter que les sites externes, de même que ceux de la matrice, peuvent jouer un rôle important dans la conversion des molécules les plus lourdes de la charge, celles-ci ne pouvant accéder aux sites internes [15].

2.8.3.2 Matrices

Les matrices ont pour rôle de favoriser la conversion des résidus, augmentant ainsi l'activité globale du catalyseur. Elles doivent présenter une certaine tolérance vis-à-vis du nickel, du vanadium et des composés azotés et, dans la mesure du possible, favoriser les effets de désulfuration (DESOX). Elles doivent également avoir des propriétés de liaison.

- a) **Matrice active** : La matrice active est une alumine de nature acide, bien que moins acide que la zéolithe. Les aluminés présentent par ailleurs des pores beaucoup plus larges que les zéolithes, favorisant ainsi le précraquage des molécules les plus lourdes.
- b) **Matrice inerte** : La matrice inerte est une argile, telle que le kaolin, utilisée pour conférer des propriétés physiques au catalyseur.
- c) **Matrice synthétique** : La matrice synthétique est en fait un liant permettant de maintenir tous les autres composants liés ensemble dans le catalyseur final.

2.8.3.3 Additifs divers

Les additifs divers sont des ingrédients ajoutés au catalyseur pour remplir une fonction spécifique, par exemple des pièges pour capter les composés de vanadium [16].

2.9 Variables opératoires

2.9.1 Conversion

La conversion de craquage catalytique est une mesure de la quantité d'hydrocarbures lourds transformés en produits légers tels que l'essence et le gaz par le biais d'une réaction chimique accélérée par le catalyseur. Cette mesure peut être effectuée en mesurant la disparition de

l'hydrocarbure lourd au fil du temps ou en mesurant la quantité d'essence et de gaz produits. La conversion corrigée prend en compte la quantité d'essence dans l'alimentation

2.9.2 Pression

En général, la pression est légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Selon les formules précédentes, une augmentation de la pression favorise la conversion. Cependant, cette augmentation a pour effet de réduire le caractère oléfinique des produits légers tels que la fraction légère de l'essence contenant du C3 et C4, ce qui entraîne une légère baisse du nombre d'octanes de l'essence et une augmentation de la production de coke. Si de la vapeur d'eau (ou un gaz inerte) est injectée dans le réacteur, la conversion diminue. De plus, il est important de noter que la vapeur d'eau diminue de manière permanente l'activité du catalyseur.

2.9.3 Température

La température, généralement comprise entre 425 et 540°C, exerce une influence accélératrice sur la vitesse des réactions la constante K, varie avec la température selon une loi similaire à la loi d'Arrhenius. Une augmentation de la température est favorable à la conversion. Cette augmentation entraîne également une augmentation de la quantité de gaz et de leur caractère oléfinique, ainsi qu'une légère augmentation du nombre d'octanes de l'essence. Si la température du réacteur est augmentée et que la conversion reste constante, le rendement en essence diminue au profit du rendement en gaz, tandis que le rendement en coke diminue également.

2.9.4 Vitesse spatiale

La vitesse spatiale, également appelée V.V.H, est définie comme le rapport entre le débit volumique de la charge et le volume du catalyseur. Lorsque le débit de la charge augmente, la vitesse spatiale augmente également, ce qui entraîne une diminution du temps de contact et une réduction du degré de conversion [2].

2.9.5 Charge

La caractérisation de l'alimentation est en effet un processus important pour déterminer les propriétés physiques et chimiques d'un aliment.

Ces propriétés peuvent avoir une influence significative sur la performance du processus et les rendements en produits [17].

Les matières premières pour le craquage catalytique est : le Résidu atmosphérique. Il est important de connaître la répartition des atomes de carbone entre les composés saturés et aromatiques, ainsi que leur combinaison naphténiq ou aromatique, car cela peut affecter les propriétés et la performance des produits pétroliers. En ce qui concerne les contaminants du catalyseur, la présence d'azote peut en effet augmenter la formation de coke. Le coke est un dépôt solide qui se forme sur les catalyseurs pendant le processus de raffinage, et cela peut affecter la performance du catalyseur et la qualité des produits. En effet, les bruts lourds et les résidus sont connus pour contenir des composés organiques de soufre et d'azote, ainsi que des composés organométalliques tels que le vanadium et le nickel. La présence de ces composés peut causer plusieurs problèmes lors des réactions de craquage catalytique, par exemple ils peuvent empoisonner les catalyseurs, entraînant une diminution de leur activité. La production de coke et d'hydrogène excessifs est un résultat des réactions de déshydrogénation catalysées par ces métaux contaminant sur des catalyseurs d'équilibre [18]. Chaque type d'hydrocarbure a une réactivité différente dans les conditions de craquage catalytique. La réactivité, ou la "craquabilité", dépend de la composition et de la structure moléculaire de l'hydrocarbure [19].

Les normales paraffines sont plus difficiles à craquer que les isoparaffines et des naphténes. La réaction, les taux et les produits de craquage des paraffines sont déterminés par la taille et la structure moléculaires. Les naphténes et les isoparaffines tendent à être craqués aux taux à peu près identiques, mais les distributions de produit sont bien différentes.

L'essence est d'une meilleure qualité que celle de craquage des paraffines et contient des quantités appréciables de composés aromatiques résultant de la déshydrogénation des noyaux naphthéniques [20].

Le résultat net du craquage catalytique des hydrocarbures aromatiques est les rendements modérés de gaz et d'essence, de grandes quantités des aromatiques Cycle stock (Partie d'effluent de craquage catalytique non convertie en naphta et produits plus légers généralement bouillant au-dessus 220 °C), et de rendements élevés de coke.

La qualité générale de la matière première peut être indiquée par un facteur de caractérisation, le facteur de caractérisation = (MABP) / spécifique gravity 60°F/60°F Ou MABP est le point d'ébullition moyen en degré Rankine ($^{\circ}R = ^{\circ}F + 460$) [17].

La densité de l'alimentation est une propriété importante qui influe directement sur les rendements du processus de raffinage. la baisse de la densité est l'évidence d'un contenu élevé d'hydrogène et du potentiel de l'alimentation pour être aisément converti en produits de valeur ajoutée élevée tels que l'essence et les gaz liquéfiés; en revanche, la densité élevée est l'évidence de haute aromaticité, de résistance de l'alimentation au craquage et de son potentiel de produire les aromatiques lourds tels que LCO, HCO et slurry, les mêmes rapports sont trouvés lorsque l'alimentation est caractérisée par l'essai de point d'aniline qui mesure son aromaticité [5].

La teneur en carbone Conradson est souvent utilisée pour évaluer la quantité d'asphaltenes dans un échantillon de pétrole brut. Les asphaltenes sont des composés lourds qui sont souvent associés à des métaux tels que le nickel et le vanadium. Par conséquent, une augmentation de la teneur en carbone Conradson peut indiquer une augmentation de la teneur en asphaltenes ainsi que des métaux associés [21].

Le craquage catalytique convertit en général un gas-oil 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 gas-oil en essence et LPG. Les produits du craquage catalytique sont

1-Gaz sec: qui peut être du l'hydrogène, méthane, éthane, éthylène et du sulfure d'hydrogène(H₂S)[21]

2-LPG du C3 et de C4

3-Essence

4-Gasoil

5-LCO

6-HCO

7-slurry

8-Coke

2.10 Définitions de produits

2.10.1 Définition du Gasoline (essence)

La Gasoline est classée selon les indices d'octane (conventionnelle, oxygénée et reformulée) en trois catégories : ordinaire, super et premium.

Gasoline ordinaire : ayant un indice d'octane, c'est-à-dire une note, supérieur ou égal à 85 et inférieur à 88.

Gasoline super : ayant un indice d'octane supérieur ou égal à 88 et inférieur ou égal à 90.

Gasoline premium : ayant un indice d'octane supérieur à 90.

La gasoline premium et ordinaire sont utilisées en fonction de l'indice d'octane requis. De plus, la gasoline aviation, qui est un mélange complexe d'hydrocarbures relativement volatils, est mélangée à des additifs pour former un carburant adapté aux moteurs d'avion [22].

2.10.2 Définition du GPL

Le gaz du pétrole liquéfié (GPL) est un mélange gazeux principalement composé de butane et de propane. À température ambiante et à la pression atmosphérique, ces composés sont des gaz, mais ils peuvent être liquéfiés sous des pressions relativement basses (entre 4 et 18 atmosphères) par rapport aux autres équipements, ce qui permet de les stocker et de les transporter plus facilement que les gaz non condensables tels que le méthane et l'éthane, qui nécessitent des pressions beaucoup plus élevées pour être liquéfiés.

La capacité du GPL à être stocké sous forme liquide dans un volume réduit présente un avantage majeur en termes de densité énergétique. Cela signifie qu'une quantité importante d'énergie peut être stockée dans un réservoir relativement petit. Par conséquent, le GPL est largement utilisé comme carburant pour les véhicules, les appareils de chauffage, les cuisinières, les sécheuses, etc.

En raison de sa commodité de stockage et de transport, le GPL est devenu une alternative populaire aux carburants traditionnels tels que l'essence et le diesel, en particulier dans les endroits où les infrastructures de distribution de gaz naturel ne sont pas bien développées [23].

2.10.3 Gaz sec (dry gaz)

Un gaz sec ne forme pas une phase liquide dans les conditions de production c'est-à-dire que les points représentant les conditions dans les réservoirs et en surface se trouvent tous les deux en dehors du domaine biphasique.

Au cours de la production d'un tel gaz, il ne se forme jamais de phase liquide, ceci reste vrai lorsque la pression dans le réservoir décroît avec le temps. Pendant l'exploitation du gisement, cette situation implique un domaine biphasique relativement étroit. Le gaz doit être concentré en méthane et contenir peu d'hydrocarbures plus lourds que lui [24].

2.10.4 Définition du LCO (Light Cycle Oil)

Le Light Cycle Oil (LCO) est un produit de la plage d'ébullition du diesel provenant des unités de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC). Cependant, le LCO est un composant médiocre pour la préparation du carburant diesel sans un traitement supplémentaire. Le raffinage du pétrole est un processus industriel qui comprend la séparation, la conversion et la finition. Une raffinerie axée sur le craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) utilise une unité de craquage catalytique en lit fluidisé comme principale unité de conversion. Le FCC est responsable de la production d'essence, de GPL et de Light Cycle Oil (LCO).

Le diesel est le carburant le plus important utilisé dans les automobiles en raison de son rendement élevé. La demande mondiale de diesel augmente plus que celle de l'essence, mais

de nombreuses anciennes raffineries ont optimisé leur installation pour produire davantage d'essence que de diesel. Le Light Cycle Oil est le matériau de la plage d'ébullition du diesel, qui est produit en plus du gaz et de l'essence dans le FCC. Le LCO est traité dans l'unité d'hydrotraitement du diesel (DHT) pour produire un diesel à faible teneur en soufre respectueux de l'environnement.

La production de LCO est augmentée dans le FCC en utilisant un mode de conversion moyenne plutôt que le mode de conversion faible traditionnel. Le mode de conversion faible entraînerait une perte de production de gaz, une détérioration de l'indice d'octane de l'essence et une augmentation de la production de la boue d'huile à faible valeur. Avec la technique de conversion moyenne, à la fois la qualité et la quantité de gaz sont maintenues et l'indice d'octane de l'essence s'améliore. Le mode de conversion moyenne réduit également la quantité de boue d'huile à faible valeur. La boue d'huile (slurry oil) contient du matériau de la plage d'ébullition du LCO ; par conséquent, une tour de stripping de boue d'huile séparée est utilisée pour récupérer le LCO de la boue d'huile [25]

2.10.5 Heavy cycle oil (HCO)

L'huile lourde de cycle (HCO) est un produit non converti issu de processus de raffinage ou de conversion du pétrole brut. Elle est généralement considérée comme ayant une faible valeur car elle ne répond pas aux spécifications des produits finaux souhaités, tels que l'essence ou le diesel.

L'HCO se distingue par sa composition, avec des teneurs relativement élevées en aromatiques et en soufre. Les aromatiques sont des composés chimiques présents dans le pétrole qui peuvent être difficiles à traiter et qui peuvent avoir des effets indésirables sur l'environnement lorsqu'ils sont brûlés. Le soufre, quant à lui, est un contaminant indésirable dans les produits pétroliers, car il peut provoquer des émissions polluantes lorsqu'il est brûlé.

2.10.6 Résidu atmosphérique

Le résidu atmosphérique, également connu sous le nom de résidu de distillation atmosphérique ou fond de colonne, est le produit final obtenu après la distillation

atmosphérique du pétrole brut. Il s'agit de la fraction la plus lourde et la moins volatile du pétrole brut, qui ne s'évapore pas facilement à des températures ambiantes.

Le résidu atmosphérique est composé principalement de composés lourds tels que les hydrocarbures à haute masse moléculaire, les asphaltènes, les résines, les métaux lourds et autres impuretés. Il a une viscosité élevée et est généralement épais et noir en apparence.

2.10.7 Gaz acide

Le gaz acide, est un sous-produit généré lors du processus de craquage catalytique. Le craquage catalytique est une technique de conversion du pétrole brut ou de ses fractions lourdes en produits pétroliers plus légers et plus précieux, tels que l'essence et le diesel.

Lors du craquage catalytique, le pétrole brut est chauffé à des températures élevées en présence d'un catalyseur, ce qui provoque la rupture des grandes molécules d'hydrocarbures en molécules plus petites et plus légères. Ce processus génère différents produits, dont le gaz acide.

Le gaz acide est principalement composé de composés acides tels que le sulfure d'hydrogène H_2S , ainsi que d'autres composés organiques acides. Ces acides sont formés à partir des impuretés présentes dans le pétrole brut et peuvent également être produits par des réactions chimiques complexes pendant le craquage catalytique.

Chapitre 3

Absorption

3.1 Introduction

Dans l'industrie chimique un procédé de fabrication peut être décomposé en une succession d'opérations qui constituent ses étapes clés. On distingue généralement le (ou les) réacteurs qui sont constitués par des enceintes dans lesquelles se déroulent les réactions chimiques, et les opérations de séparations qui sont destinées à séparer et purifier les constituants d'un mélange.

L'absorption est l'une des méthodes les plus fréquemment utilisées, de plus dans un certain nombre de cas le processus d'absorption est accompagné d'une réaction chimique en phase liquide.

3.2 Paramètres

Pour améliorer l'efficacité de l'opération, il est possible de modifier certains paramètres qui influencent la diffusion, tels que la température, la surface de contact gaz/liquide et le temps de contact.

3.2.1 Surface de contact

En augmentant la zone de contact entre le gaz et le liquide, les échanges entre les deux phases sont accrus. Il est donc crucial d'avoir une grande aire interfaciale (ou aire spécifique) pour un contacteur gaz/liquide.

3.2.2 Temps de contact

Le temps de séjour des phases en contact, aussi appelé temps de contact, doit être suffisamment long pour que les polluants présents dans la phase gazeuse aient le temps de migrer vers la phase liquide, où ils sont absorbés.

Le temps de contact requis est directement proportionnel au taux d'épuration, c'est-à-dire à la quantité de polluants à transférer de la phase gazeuse vers la phase liquide. Il constitue donc un paramètre de dimensionnement de l'absorbeur, appareil dans lequel s'effectue le contact entre les phases gazeuse et liquide

Plus le temps de contact est long, plus le transfert de matière entre les phases est important et plus le taux d'épuration est élevé. Le temps de contact optimal résulte donc d'un compromis technico-économique.

3.2.3 Température

Comme la solubilité augmente avec la diminution de la température, il est préférable de travailler à des températures minimales pour maximiser la solubilité. Cependant, il est important de considérer que l'absorption est un processus exothermique et que la chaleur générée doit être dissipée.

3.2.4 Réaction chimique

L'incorporation d'un réactif dans la solution de lavage vise à accomplir deux objectifs distincts : d'une part, éliminer les polluants présents dans la phase liquide afin d'améliorer le transfert des polluants vers la solution de lavage, et d'autre part, régénérer en permanence la solution de lavage pour en prolonger la durée de vie. De cette façon, l'approche permet non seulement d'optimiser l'efficacité du nettoyage, mais aussi de minimiser les coûts et les efforts liés à la gestion et au renouvellement de la solution de lavage [26].

3.3 Types d'absorption

3.3.1 Absorption physique

C'est une dissolution physico-chimique faisant appel aux phénomènes de solubilité gaz-liquide sans qu'il y ait aucune transformation chimique des constituants. Le processus d'absorption physique est préféré quand [27] :

- le mélange de gaz d'alimentation et le constituant à absorber sont présents en grande quantité, à pression élevée ;
- la fraction de gaz non absorbée doit présenter une très grande pureté ;
- un ou plusieurs constituants absorbés sélectivement doivent être obtenus soit sous forme enrichie, soit sous forme pure ;
- le soluté doit faire l'objet d'une opération de synthèse ultérieure

3.3.2 Absorption chimique

Elle correspond à la dissolution d'un soluté dans un liquide avec formation d'un composé chimique plus ou moins stable. L'absorption présente certaines analogies, en ce qui concerne la nature des processus et de l'appareillage utilisé, avec d'autres opérations de transfert de matière telles que les extractions et la distillation. L'absorption par réaction chimique est adoptée si [28] :

- la récupération du solvant n'exige pas une grande quantité d'énergie ;
- les constituants devant être séparés sont fortement acides et subissent une réaction thermique réversible avec le solvant ;

3.4 Types de colonne

3.4.1 Colonnes à plateaux

Les colonnes à plateaux ont été initialement conçues pour la distillation, mais elles peuvent également être utilisées comme absorbeurs. Bien que les plateaux avec déversoirs soient particulièrement adaptés à l'absorption, tous les types de plateaux peuvent être utilisés. Les plateaux constituent les éléments actifs de la colonne et sont conçus pour disperser la phase gazeuse dans le liquide en utilisant la pression de cette dernière. Les dispositifs de dispersion divisent la vapeur en jets indépendants, ce qui permet d'augmenter la surface de contact avec le liquide. Dans les colonnes à plateaux, le mouvement de la phase liquide s'effectue toujours de haut en bas. Globalement, les plateaux peuvent être classés en deux catégories principales, à l'exception de certains dispositifs :

Les plateaux à courants croisés avec trop plein

Les plateaux à contre-courant sans trop-plein [29].

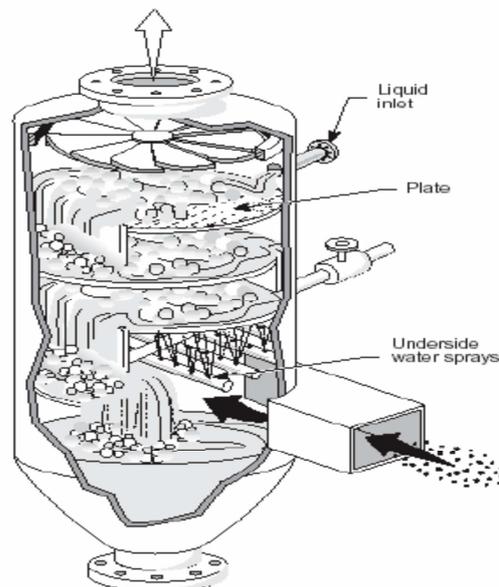


Figure 5 : Exemple d'une colonne à courant croisé

3.4.1.1 Plateaux à courants croisés avec trop plein

3.4.1.1.1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des colonnes à plateaux à courants croisés consiste en la circulation ascendante de la phase gazeuse à travers le liquide, qui se déplace horizontalement sur le plateau. Le plateau est équipé d'un barrage de sortie qui retient une couche de liquide sur la surface. Cette couche de liquide s'écoule ensuite par gravité d'un plateau à l'autre par une conduite, appelée trop-plein

La perte de charge qui se produit sur un plateau résulte de plusieurs facteurs, tels que :

- la perte de charge du gaz au travers des trous du plateau,
- la hauteur de liquide sur le plateau,
- l'aération du liquide.

Cette perte de charge est environ deux fois la hauteur de liquide sur le plateau, ce qui correspond à une hauteur d'environ 100 mm [7].

3.4.1.1.2 Principe de fonctionnement d'un plateau

En ajustant le débit de liquide à l'entrée de la colonne et en augmentant progressivement le débit de gaz, il est possible d'observer les différents régimes de fonctionnement de ce type de colonnes. En effet :

- lorsque le débit de gaz est faible, le plateau ne se remplit pas car il n'y a pas de mélange entre le gaz et le liquide. Dans ce cas, le liquide passe à travers certains orifices tandis que le gaz passe par les autres.
- Au régime de pulsation, le plateau se remplit jusqu'à un certain niveau avant de se vider à nouveau.

- Au régime de bulles, la phase gazeuse se disperse en bulles dans la phase liquide continue et la couche de liquide est peu agitée.
- En régime normal, le plateau fonctionne en mode bulles, mais avec des bulles plus fines et un mélange plus turbulent. Il y a une possibilité de formation d'une couche de mousse à la surface du liquide..
- Le régime de gouttes est observé lorsque la vitesse du gaz est élevée et que le débit de liquide est faible. Dans ce régime, les phases gazeuse et liquide sont inversées, c'est-à-dire que la phase gazeuse devient continue tandis que la phase liquide s'écoule en forme de gouttes.

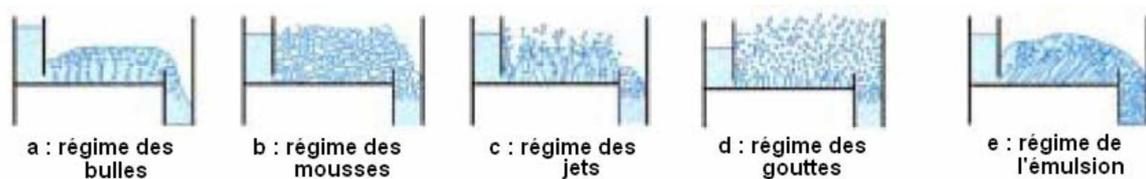


Figure 6: Régimes d'écoulement sur un plateau

Le déversoir a pour fonction de maintenir un niveau de liquide stable sur le plateau, et il peut être doté d'un barrage de sortie pour empêcher la formation de mousse et de projections. Les trop-pleins peuvent avoir des formes diverses, telles que rectangulaires, circulaires, en forme de segment, de haricot ou oblongues, en fonction des facilités d'installation ou de fabrication. Pour réguler l'écoulement du liquide sur le plateau, un barrage est placé à l'entrée, ce qui est particulièrement important pour les colonnes de petite taille équipées de trop-pleins circulaires ou oblongues.

3.4.1.2 Différents types de plateaux à courants croisés

Il existe différents types de plateaux qui varient selon les producteurs. Le choix du plateau dépend principalement du débit du liquide, de la souplesse d'utilisation souhaitée et du coût de l'installation. Les principaux types de plateaux sont : Plateaux perforés ; à calottes ; à soupapes ; à tunnels et a fentes.

A. Plateaux à calottes

Description

Le plateau à calottes est constitué d'une plaque perforée, chaque trou étant muni d'une cheminée, celle-ci sert à guider une calotte dont la fixation est assurée par une tige et un contre-écrou. Différentes formes de calottes ont été imaginées et conduisent à des efficacités de contact plus ou moins bonnes.

Principe de fonctionnement

Le gaz arrive par le bas, passe par la cheminée, puis change de direction et sort par la fente de la calotte. Le niveau du liquide est compris entre la sortie de la fente et le sommet de la cheminée. Pour augmenter le temps de séjour du liquide sur le plateau, on augmente la hauteur de la cheminée. Le gaz sortant de la fente barbotte dans la couche de liquide et crée une émulsion dans laquelle se produit l'échange de matière.

Domaine d'application

Les plateaux à calottes classiques sont les plus anciens et sont, en raison de leur coût, de moins en moins utilisés dans l'industrie. Toutefois ils sont encore recommandés dans des cas particuliers : - fonctionnement à très faible débit ; - distillation sous vide moyen ; - temps de séjour important sur le plateau, nécessité par une réaction chimique lente.

Avantages/inconvénients

Les plateaux à calottes diminuent le risque de drainage et offrent un bon mélange des phases gaz et liquide. Le temps de contact du gaz avec le liquide est supérieur à celui des autres plateaux.

Ces plateaux ont une efficacité quasiment identique à celle des plateaux à soupapes, mais en cas d'augmentation du débit de gaz, ils s'engorgent plus facilement que les plateaux à

soupapes. Pour les régimes de fonctionnement proches de l'engorgement, leur efficacité est moindre que celle des autres types de plateaux.

Pour des débits de gaz importants, les gouttes du liquide ascendantes inondent les calottes. Pour passer, le gaz est obligé de pousser le liquide par les petites fentes, ce qui augmente la perte de charge.

En raison d'une construction assez complexe, le coût de ces plateaux est élevé. Le fonctionnement de ces calottes est sensible au risque de bouchage qui peut être provoqué par des phénomènes de corrosion[30].

B. Plateaux perforés

Description : La surface de ces plateaux est perforée de nombreux petits trous. L'épaisseur d'un plateau dépend de la résistance mécanique nécessaire au bon fonctionnement de la colonne (masse du liquide, force de gravité). Elle n'a pas d'influence sur les pertes de pression, mais elle joue un rôle sur la dispersion de la phase gaz. Généralement l'épaisseur des plateaux perforés est proportionnelle au diamètre des trous.

Principe de fonctionnement

Le fonctionnement de ce type de plateaux est basé sur la différence de pression de part et d'autre d'un plateau. Cette différence de pression permet de maintenir le liquide sur le plateau et elle permet le passage du gaz par les trous du plateau. Les bulles résultant du passage du gaz dans le liquide prennent naissance dès la surface du plateau. Celles-ci barbotent dans le liquide, formant ainsi un brouillard constitué de petites gouttes.

Avantages/inconvénients

Les principaux avantages de ce type de plateaux sont les suivants :

- leur faible coût ;
- leur simplicité ;

- les bulles prennent naissance dès la surface du plateau, la même efficacité d'absorption sera obtenue avec moins de hauteur de liquide que sur le plateau à calottes ;
- la perte de charge est diminuée car le gaz passe directement dans le liquide ;
- le débit admissible du gaz est plus élevé que dans le cas des plateaux à calottes.

Cependant ils présentent quelques inconvénients :

- Un manque de souplesse : aux faibles débits de gaz, le liquide peut s'écouler à travers les trous ce qui diminue l'efficacité de ce type de plateau.
- Une sensibilité aux défauts de planéité : tous les plateaux doivent être placés horizontalement car une inclinaison peut créer un phénomène de pleurage dans les zones inférieures de la colonne.
- Il faut que la phase gaz arrive à vitesse constante et de façon homogène sur l'ensemble de la surface du plateau afin de maintenir une couche de mousse stable [30].

C. Plateaux à soupapes

Description

Selon les constructeurs, il existe plusieurs types de plateaux à soupapes :

- les plateaux avec les soupapes « Float-Valve » constitués de rectangles de tôle pliée et emboutie ;
- les soupapes circulaires des plateaux « Flexitray » constitués de disques emboutis, retenus chacun par un étrier soudé ou agrafé sur le plateau ;
- les plateaux à soupapes étagées : il s'agit de soupapes superposées, munies de pieds de hauteurs différentes et qui se lèvent successivement sous la poussée du gaz.

Actuellement, les plateaux à soupapes les plus utilisés sont les plateaux à soupapes circulaires munis de pattes repliées qui limitent la levée au-dessus du plateau. Le plus commercialisé est une variante dans laquelle des orifices du plateau sont emboutis d'une forme de Venturi pour réduire la perte de charge à l'entrée.

Principe de fonctionnement

Le gaz s'écoulant dans la colonne passe par les trous du plateau perforé en poussant les soupapes qui couvrent les orifices. La soupape monte ou descend selon le flux du gaz.

Le taux d'ouverture dépend donc du débit du gaz et de la masse de la soupape. Dans son mouvement vertical la soupape est limitée par les conduites attachées au plateau.

Avantages/inconvénients

Ils ont quasiment les mêmes régimes de fonctionnement que les plateaux perforés et sont exempts du risque de drainage.

Les avantages des colonnes à soupapes sont les suivants :

- Ces plateaux acceptent de grandes vitesses de vapeur
- le débit du gaz qui provoque l'engorgement d'un plateau à soupape est plus grand que celui d'un plateau à calottes de même diamètre.
- L'efficacité des plateaux à soupapes est constante dans un large domaine ; le débit minimal du gaz est égal au flux qui permet d'éviter le drainage du liquide par les soupapes qui ne sont pas étanches ;
- Un faible coût.

Les plateaux à soupapes présentent quelques inconvénients qui limitent leur emploi :

- Les plateaux de ce type présentent une forte perte de charge en cas des faibles débits de gaz, car la section initiale de passage est faible et la pression du gaz doit monter pour équilibrer la masse de la soupape.
- Le plateau à soupapes n'est pas étanche et il se vide à l'arrêt. Son emploi n'est donc pas recommandé lorsque la colonne fonctionne par campagnes, avec des arrêts répétés [30].

D. Plateaux à tunnels

Description

On peut distinguer deux types de plateaux à tunnels :

- plateaux où le liquide circule perpendiculairement aux tunnels

La phase gaz arrive par les nombreuses cheminées circulaires comprenant un espace pour le passage du liquide, le tunnel est surélevé par rapport au plateau.

- plateaux où le liquide circule parallèlement aux tunnels

Dans ce cas les cheminées sont longues et rectangulaires. Elles ne gênent pas l'écoulement du liquide.

Principe de fonctionnement

Le fonctionnement des plateaux à tunnels est semblable aux plateaux à calottes. On peut considérer le tunnel comme une calotte longue, leur construction est plus simple.

Domaine d'application

Dans le cas où la surface des éléments de barbotage peut être plus faible, on peut remplacer les calottes rondes par les calottes longues rectangulaires.

Avantages/inconvénients

Ils ne peuvent atteindre l'efficacité des plateaux à calottes.

Dans certains régimes caractérisés par un faible débit de gaz et un fort débit du liquide, on observe l'arrêt du barbotage dans certains canaux des tunnels longitudinaux.

E. Plateaux à fente

Ils dérivent des plateaux perforés. Une petite plaque est positionnée au-dessus de chaque orifice. Cette construction permet d'augmenter le taux de mélange entre les phases : un écoulement plus turbulent et la composition horizontale du mouvement de la phase gaz assurent un meilleur contact avec le liquide [30].

3.4.1.3 Avantages et inconvénients des plateaux à courants croisés

Les plateaux à courants croisés sont plus souvent utilisés que les plateaux à contrecourant, car l'efficacité de transfert de la matière est meilleure et ils ont une plus grande échelle de fonctionnement. Ils peuvent fonctionner avec des débits de liquide très faibles. Un des inconvénients de ce type de colonnes est la réduction de la surface de contact, de la surface d'échange entre les deux phases qui est due à la présence des trop-pleins. Les trop-pleins doivent en effet être suffisamment grands pour assurer un bon écoulement du liquide des plateaux supérieurs aux plateaux inférieurs. De plus, du gaz peut passer par ces trop-pleins [30].

3.4.1.4 Plateaux à contre-courant

Les plateaux à contre-courant se composent de deux zones distinctes : une zone avec des orifices permettant l'écoulement du gaz et du liquide, ainsi qu'une zone périphérique. À la différence des plateaux à courants croisés, ces plateaux ne sont pas équipés d'un trop-plein. Les organes de barbotage sont exclusivement constitués de trous et de fentes pour faciliter l'ascension de la phase gazeuse et la descente du liquide. Généralement, les colonnes à contre-courant sont dotées de plateaux perforés sans déversoir ou de turbogrids [29].

3.4.1.5 Types de plateaux à contre-courant

A. Plateaux perforés

Sans déversoir dans le cas des plateaux perforés sans déversoirs, les trous sont plus grands que dans les plateaux avec déversoir, car le liquide passe par les mêmes orifices que le gaz.

B. Plateaux Turbogrid

Ce type de plateau a été inventé par Shell. Son principe, est le suivant : des barreaux égaux, parallèles et équidistants, de section rectangulaire forment un plancher ajouré horizontal. Ce plateau a le gros avantage de pouvoir être construit en matériau quelconque. Il ne peut fonctionner que dans une zone étroite de débits. Son fonctionnement est semblable à celui des plateaux perforés sans déversoir.

Avantages/inconvénients des plateaux à contre-courant :

Les avantages des plateaux à contre-courant sont leur faible coût, leur simplicité et leur résistance à l'encrassement. La faible rétention du liquide est également un avantage pour les opérations discontinues. Leur principal inconvénient est leur manque de souplesse [31].

3.4.1.6 Avantage et les inconvénients des colonnes a plateaux

- Les colonnes à plateaux sont équipées de plateaux pouvant recevoir un serpentín et un échangeur de chaleur permettant de récupérer l'essentiel de l'énergie libérée pendant l'absorption.

- Ces colonnes offrent une efficacité d'absorption élevée grâce à leur importante surface d'échange liquide-gaz, malgré une rétention moyenne du liquide.
- Elles sont plus économiques que les colonnes à garnissage pour les procédés exigeant de forts débits liquides, du fait de leur compacité.
- En présence de particules dans le liquide, il est préférable d'adopter des plateaux perforés, faciles à nettoyer.
- Ces colonnes sont recommandées lorsque le transfert de matière est limité par la résistance à l'écoulement du liquide.
- Pour les milieux corrosifs, les plateaux sont construits dans des métaux onéreux mais résistants à la corrosion.
- L'échangeur de chaleur et le serpentin permettent de valoriser la majeure partie de l'énergie dégagée pendant l'absorption [32].

3.4.2 Colonne à garnissage

Les colonnes à garnissage sont des équipements utilisés pour effectuer des opérations de contact gaz-liquide, Leur fonctionnement est basé sur le contact intime entre les deux phases, qui est favorisé par la présence d'un garnissage dans la colonne. la disposition du garnissage peut être aléatoire ou ordonnée, Le liquide est distribué à partir d'un plateau situé en haut de la colonne, appelé le plateau de distribution. Ce plateau est équipé d'un système de distribution qui permet de répartir le liquide uniformément sur toute la surface du garnissage. Le liquide s'écoule ensuite par gravité le long du garnissage, formant un film mince qui est en contact avec le gaz circulant en sens inverse. Le gaz circule généralement à contre-courant du liquide, quoique des réalisations à co-courant ou à courants croisés soient utilisées.

les garnissages peuvent être fabriqués à partir de différents matériaux en fonction des exigences de l'application et des propriétés des fluides à traiter tel que le métal, céramique, verre, graphite, ou matière plastique [33].

3.4.2.1 Description des types des colonnes

3.4.2.1.1 Colonnes à contre-courant

Les colonnes à contre-courant sont les plus utilisées.

3.4.2.1.1.1 Principe de fonctionnement

Le gaz circule à contre-courant du liquide dans la colonne à garnissage. Cela signifie que le gaz est introduit par le bas de la colonne et traverse le garnissage en remontant vers le haut, tandis que le liquide ruisselle par gravité en sens inverse. Ce type d'écoulement est en effet celui qui présente l'efficacité théorique la plus importante en termes de transfert de matière et d'énergie entre les deux phases, car il permet un contact prolongé entre le gaz et le liquide sur toute la hauteur de la colonne [34].

3.4.2.1.1.2 Avantages et inconvénients

Contrairement aux deux autres types de colonne à garnissage (co-courant et courants croisés), la concentration de polluant dans l'absorbant ne peut pas devenir la même que dans le gaz. Les colonnes à contre-courant ne sont pas adaptées aux procédés au cours desquels les variations des débits de liquide et de gaz sont grandes. Il peut se produire un engorgement si le débit du liquide ou celui du gaz est trop important.

3.4.2.1.2 Colonnes à co-courant

3.4.2.1.2.1 Principe de fonctionnement

L'utilisation d'un écoulement à co-courant dans une colonne à garnissage permet de faire passer les deux phases (liquide et gaz) à travers le garnissage en même temps, en les faisant descendre de la tête de colonne vers la base de l'absorbeur.[34]

3.4.2.1.2.2 Avantages et inconvénients

Les pertes de charge sont plus petites car les deux phases s'écoulent dans la même direction. L'inconvénient de ce type de colonne est que son efficacité est relativement faible. Elle est en effet limitée par la diminution de la force motrice du gaz et du liquide au fur et à mesure que les deux flux (liquide et gaz) descendent dans la colonne.

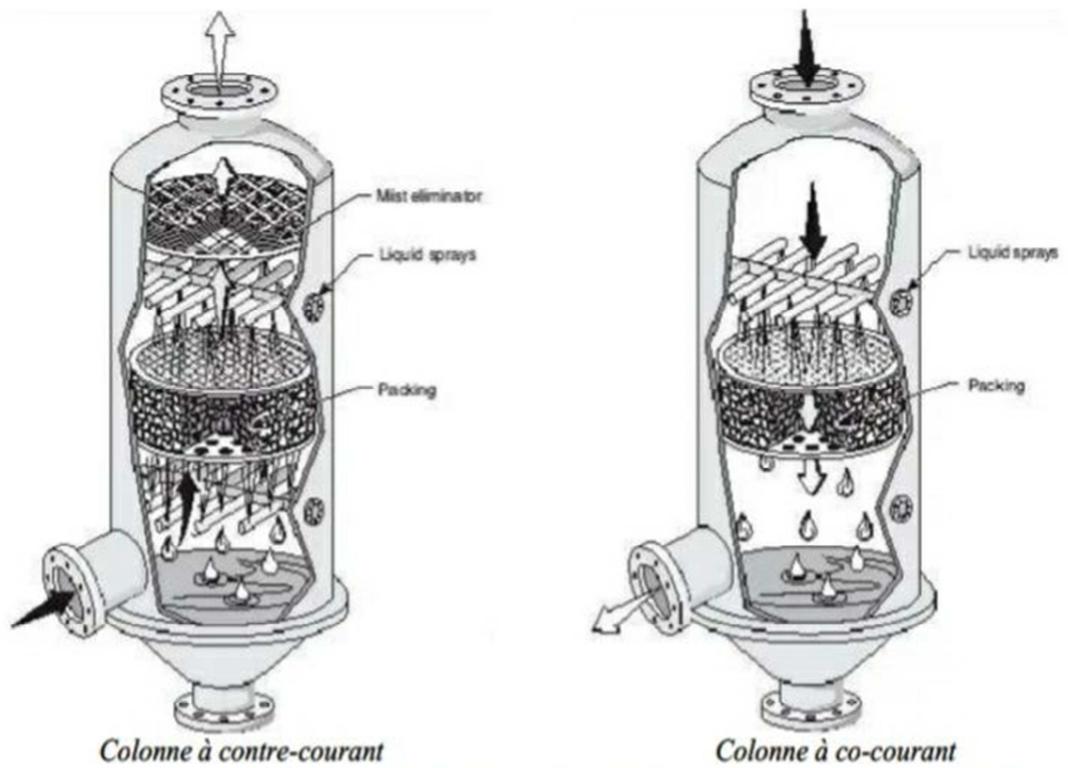


Figure 7 : Différents arrangements de distribution des phases dans les colonnes à garnissage -
Source : Chemical Engineer's Resource [34]

Chapitre 4

Simulation et résultat

4.1 Problématique

La RFCC de la raffinerie d'Alger est conçue pour traiter des fractions pétrolières lourdes, afin de les convertir en produits plus légers, tels que des gaz de pétrole liquéfiés (GPL), de l'essence, du diesel et du fioul lourd. Le procédé choisit dans cette unité est le traitement de gaz acide par absorption physique en utilisant deux absorbeurs. L'objectif de cette section est d'éliminer les gaz légers tels que le méthane, l'éthane et l'éthylène dans le but de traiter le gaz acide, afin de produire du GPL.

Pour atteindre l'objectif ; l'unité fonctionne avec des paramètres bien définis tel que : débit, température et composition de la charge (gaz acide). La variation climatique a un impact sur la température de la charge, ce qui altère le rendement des colonnes d'absorption. Par conséquent, il y aura une augmentation de l'entraînement des gaz légers vers la gazoline et des composés lourds vers le dry gaz.

Cela exige la redéfinition des nouveaux paramètres adaptés avec les nouvelles conditions d'exploitation qui présente l'objectif principal de notre travail. Dans le but d'optimiser ce processus, nous utilisons le simulateur de procédés HYSYS qui nous permet de modéliser et d'optimiser les paramètres. Pour y parvenir, nous procédons de la manière suivante :

- Simulation de l'unité cas design.
- Simulation de l'unité cas actuel.
- Optimisation de l'unité cas actuel.

-Résultats et interprétations

-Conclusion

4.2 Simulation et logiciel HYSYS

4.2.1 Définition de la simulation

La simulation est une méthode puissante pour étudier le comportement des systèmes physiques ou des processus. Elle permet d'utiliser un modèle mathématique pour générer une représentation du système réel et ainsi obtenir un aperçu précis de son fonctionnement.

L'un des avantages majeurs de la simulation est qu'elle permet de comprendre le comportement d'un système complexe, souvent caractérisé par de multiples variables interactives. Alors que l'expérience réelle peut être coûteuse, dangereuse ou difficilement réalisable, la simulation offre une alternative pratique. Elle permet d'explorer différentes conditions, de manipuler les paramètres et d'observer les résultats sans avoir à intervenir directement sur le système réel.

La simulation est particulièrement utile lorsque le modèle mathématique du système est bien établi et peut être validé avec des données expérimentales. En ajustant les paramètres du modèle, il est possible d'analyser et de prédire le comportement du système dans différentes situations. Cela peut être extrêmement bénéfique pour prendre des décisions éclairées, optimiser des processus, prévoir des performances ou résoudre des problèmes potentiels.

Les simulateurs disponibles pour concevoir de nouvelles unités et pour optimiser les procédés industriels sont : ASPEN PLUS, ChemCAD-III, HYSIM, PRO-II et HYSYS.

Les différentes tâches qu'un simulateur de procédés devrait effectuer sont :

- la résolution des bilans matière et d'énergie.
- l'optimisation du procédé.
- le dimensionnement des équipements.

4.2.2 Présentation de logiciel HYSYS

HYSYS est un logiciel de simulation des procédés de génie chimique développé par la société canadienne HYPROTECH, qui fait maintenant partie de la société Aspen Technology. HYSYS offre des fonctionnalités avancées pour la modélisation et la simulation de divers procédés chimiques et de génie chimique pour l'optimisation et l'analyse des procédés, et il permet de modéliser des systèmes complexes et de simuler leur comportement en utilisant des modèles mathématiques.

HYSYS est capable de traiter une large gamme de problèmes liés aux procédés chimiques, allant des séparations bi et tri-phases simples à la compression, à la distillation et à la transformation chimique. Il dispose d'une bibliothèque complète de modèles de composants et de propriétés thermodynamiques, qui permettent de simuler avec précision les caractéristiques des substances impliquées dans les procédés.

Il permet également de modéliser des procédés en utilisant des équations d'équilibre de phase, des équations de réaction chimique, des modèles de transfert de chaleur et de masse, ainsi que d'autres fonctionnalités avancées. Il fournit des outils graphiques conviviaux pour la construction des modèles, l'analyse des résultats et la visualisation des données de simulation.

Ces corps sont regroupés en plusieurs familles :

- Hydrocarbures : paraffines normales et iso paraffines, oléfines, naphtènes, aromatiques...
- Hydrocarbures oxygénés, azotés et sulfurés (amine, alcools, aldéhydes ,nitriles ,mercaptans...
- Halogènes
- Solides (soufre)
- Divers (O₂, N₂, CO₂, H₂O, HCL...)
- Corps hypothétiques (purs, complexes, solides)

HYSYS demande pour définir ces corps de remplir un tableau de valeurs à utiliser lors de calculs. Aussi, il permet de caractériser les mélanges d'hydrocarbures complexes en utilisant

des données normalisées et des propriétés physiques. Il génère ensuite des pseudo corps représentant ces mélanges, basés sur leurs points d'ébullition normaux, et utilise les propriétés physiques déjà stockées dans la banque de données pour la simulation du procédé [35].

4.2.3 Choix du modèle thermodynamique

Les modèles thermodynamiques sont nécessaires pour le calcul des propriétés physiques, chimique et énergétique des fluides.

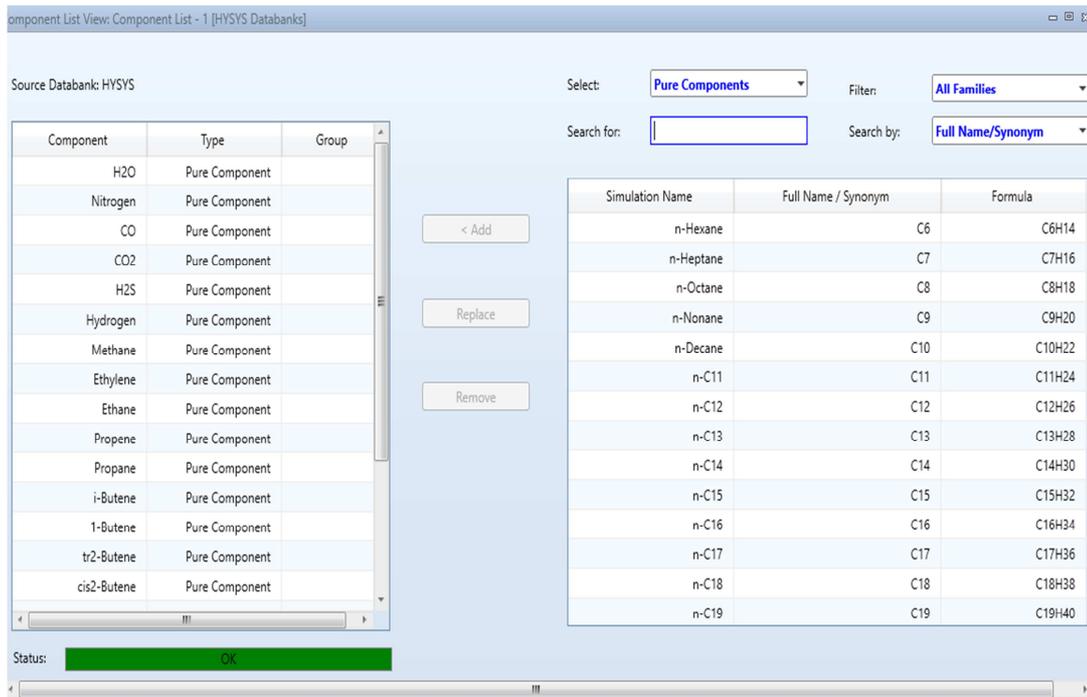
Le modèle thermodynamique est utilisé pour calculer les propriétés de mélange (masse volumique, facteur de compressibilité, enthalpie....) ; ainsi que pour calculer l'équilibre des phases dans les courants (Stream), et dans les unités des séparations.

Pour les procédés de traitement de gaz, Le modèle "Peng-Robinson" est recommandé dans ce cas, car il contient les formules thermodynamiques et les corrélations développées pour les propriétés de ce système.

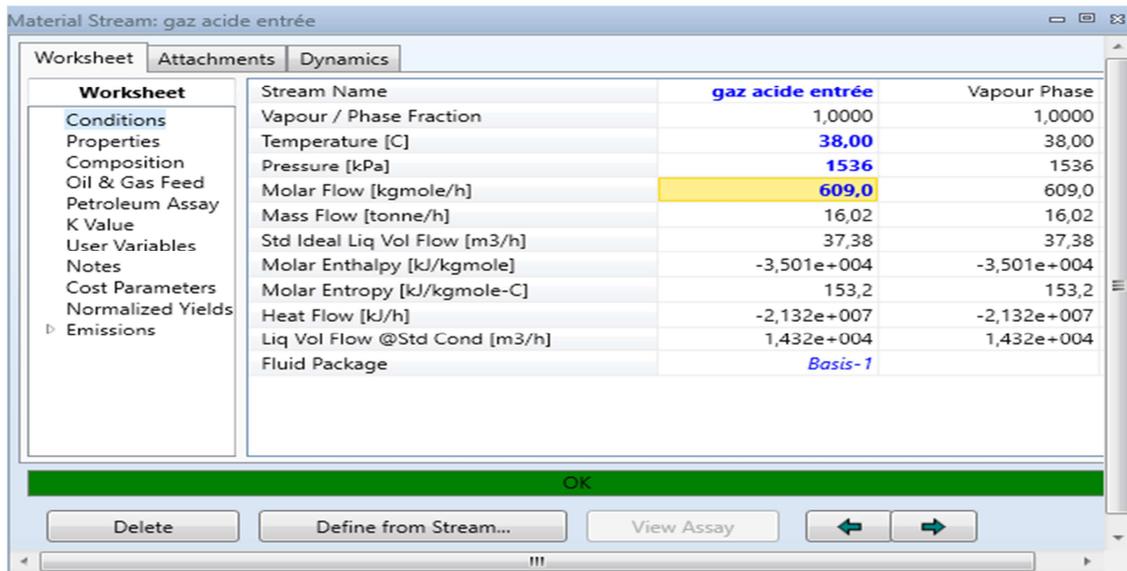
4.2.4 Procédure de la simulation

La colonne C041 est une colonne d'absorption primaire équipée de 40 plateaux. Dans cette colonne, le gaz se diffuse vers le haut tandis que la phase liquide, constituée de gazoline stable et instable, s'écoule vers le bas. Une deuxième colonne d'absorption, équipée de garnissage, est utilisée pour traiter le gaz provenant de la colonne C041. Dans cette colonne, le gaz monte tandis que le liquide de circulation (LCO) s'écoule vers le bas après avoir été préalablement refroidi dans les échangeurs E045 et E046.

Pour commencer, on choisit les composants du fluide et leurs compositions :



La simulation des deux absorbeurs requiert l'utilisation des données suivantes : les paramètres d'entrée nécessaires pour régler l'alimentation, y compris la composition, le débit, la température et la pression de la charge. La Figure illustre les interfaces de contrôle de ces paramètres



Design de la colonne primaire et secondaire : diamètre, hauteur, type d'absorbeur et nombre total de plateaux

The left screenshot shows the 'Internals' tab of the Aspen Plus software. It displays a table with the following data:

Start Stage	End Stage	Mode	Internals Type	Tray/Pack Type	Number of Passes	Number of Downcomers	Packing Vendor	Packing Material	Packing Dimension	Tray Spacing / Section Packed Height [m]	Diameter [m]
10	10	Interactive Sizing	Packed	PALL			RASCHIG	CERAMIC	35-MM	3.200	1.800

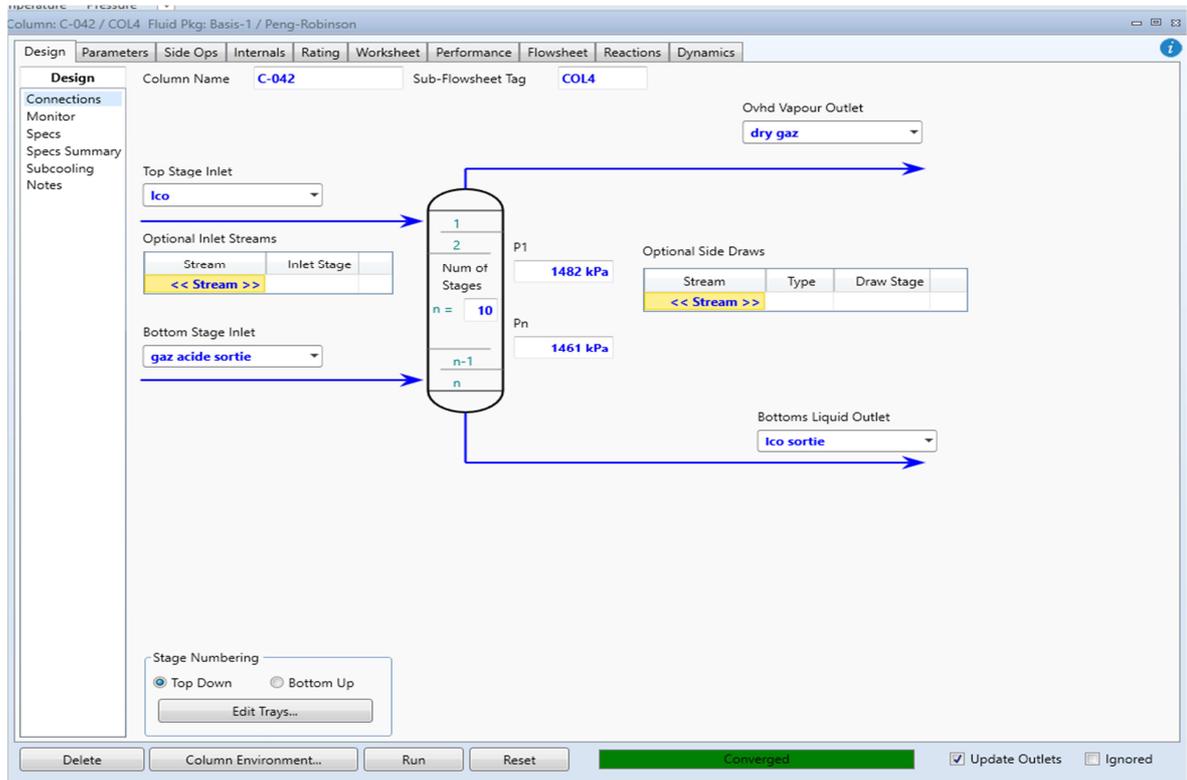
The right screenshot shows the 'Design/Rating' tab. It displays a similar table with the following data:

Start Stage	End Stage	Mode	Internals Type	Tray/Pack Type	Number of Passes	Number of Downcomers	Packing Vendor	Packing Material	Packing Dimension	Tray Spacing / Section Packed Height [m]	Diameter [m]
10	10	Interactive Sizing	Trayed	Sieve	1						

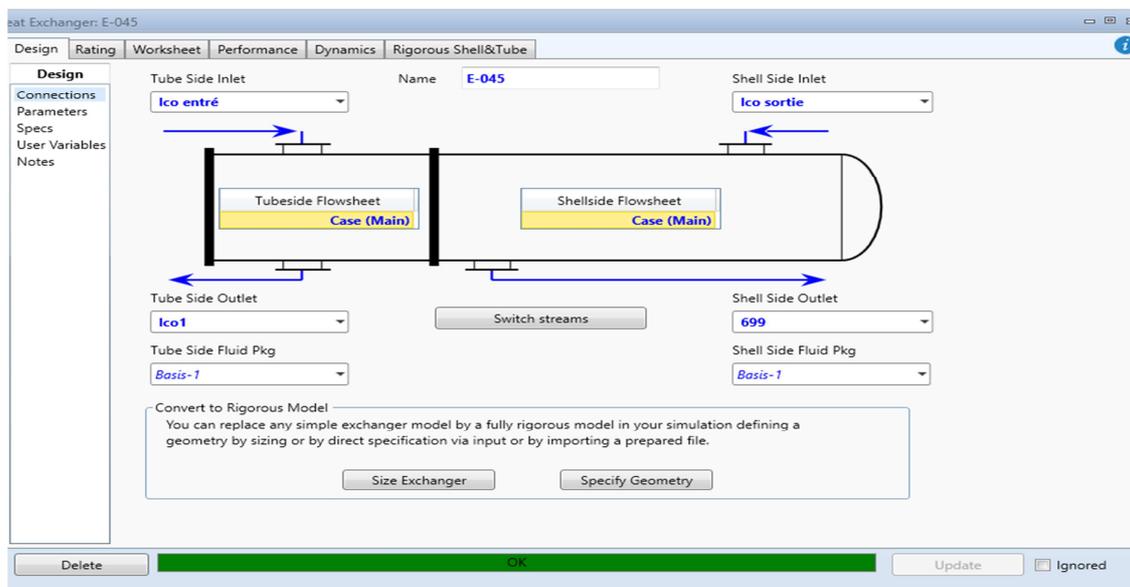
Position du plateau d'alimentation de colonne primaire :

The screenshot shows the 'Design' tab of the Aspen Plus software. The column name is 'C-041' and the sub-flowsheet tag is 'COL1'. The column has 40 stages, with the feed stage at stage 32. The top stage inlet is 'gazoline stable' and the bottom stage inlet is 'gaz acide entré'. The top vapour outlet is 'gaz acide sortie' and the bottom liquid outlet is 'Tu-P-044'. The column pressure is 1507 kPa at the top and 1573 kPa at the bottom. The stage numbering is set to 'Bottom Up'.

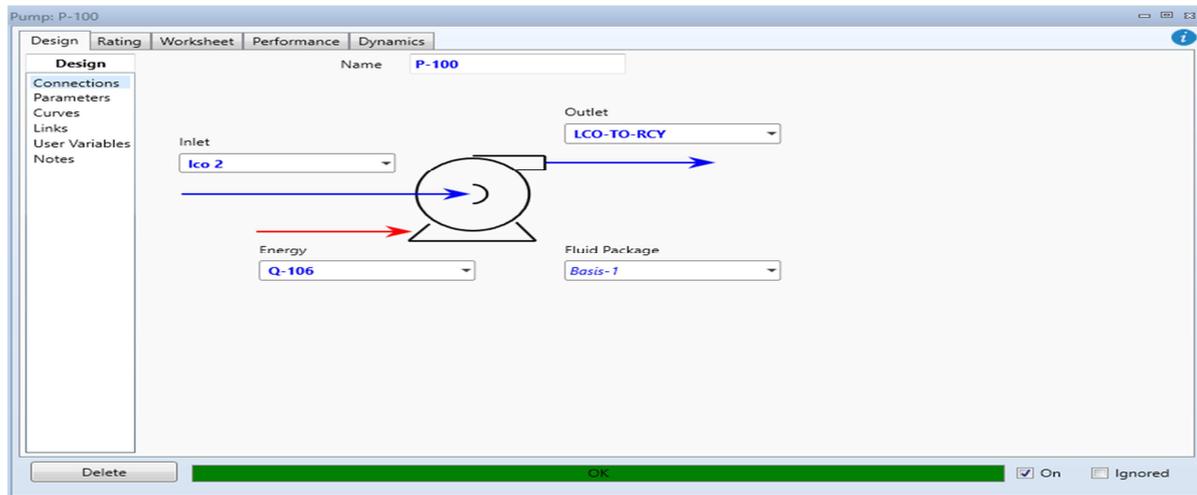
Position d'alimentation de colonne secondaire :



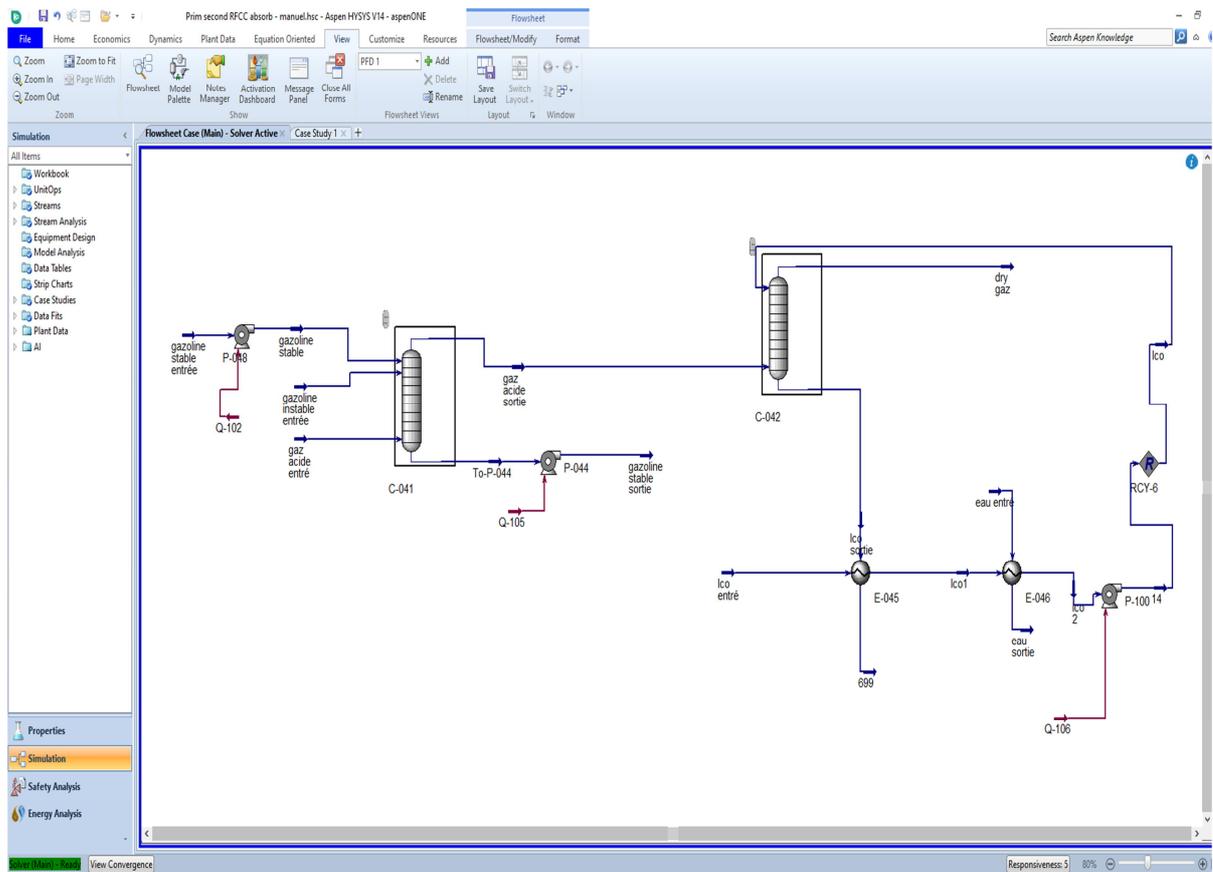
Insertion de l'alimentation de deux échangeurs



Insertion de l'alimentation de pompe :



Après avoir insérer les paramètres et les équipements on aura le modèle de simulation suivant :



4.3 Validation du modèle

Afin d'obtenir des résultats fiables dans notre étude pour le cas actuel de notre unité, on doit valider en premier lieu le modèle choisit. En comparant les résultats trouvés de notre modèle du cas design avec les résultats existants (manuel) ; en tenant compte la marge d'erreur ne doit pas dépasser 5%.

Tableau 5: Les résultats de la composition du dry gas

composition	Fraction molaire % manuel	Fraction molaire % design	L'erreur
H ₂ O	0,0063	0,0070	0,0007
Nitrogen	0,1233	0,1177	0,0056
CO	0,0047	0,0050	0,0003
CO ₂	0,0191	0,0235	0,0044
H ₂ S	0,0142	0,0188	0,0046
Hydrogen	0,3124	0,2971	0,0153
Methane	0,2595	0,2527	0,0068
Ethylene	0,1216	0,1282	0,0066
Ethane	0,1233	0,1290	0,0057
Propene	0,0082	0,0082	0
Propane	0,0018	0,0015	0,0003
i-Butene	0,0004	0,0006	0,0002
1-Butene	0,0003	0,0005	0,0002
tr2-Butene	0,0004	0,0003	0,0001
cis2-Butene	0,0003	0,0002	0,0001
i-Butane	0,0009	0,0009	0
n-Butane	0,0003	0,0003	0
n-Pentane	0	0	0
i-Pentane	0,0005	0,0004	0,0001
1-Pentene	0,0006	0,0005	0,0001
c6+ prod*	0,0007	0,0008	0,0001

Tableau 6: Les résultats de la composition du gazoline instable

composition	Fraction molaire % manuel	Fraction molaire % design	L'erreur
H ₂ O	0,0012	0,0014	0,0002
Nitrogen	0,0019	0,0018	0,0001
CO	0,0003	0,0003	0
CO ₂	0,0054	0,0042	0,0012
H ₂ S	0,0145	0,0135	0,001
Hydrogen	0,0021	0,0023	0,0002
Methane	0,0142	0,0131	0,0011
Ethylene	0,0304	0,0285	0,0019
Ethane	0,0493	0,0448	0,0045
Propene	0,0895	0,0932	0,0037
Propane	0,0239	0,0251	0,0012
i-Butene	0,0125	0,0142	0,0017
1-Butene	0,0107	0,0108	0,0001
tr2-Butene	0,0133	0,0134	0,0001
cis2-Butene	0,0100	0,0101	0,0001
i-Butane	0,0228	0,0176	0,0052
n-Butane	0,0113	0,0113	0
n-Pentane	0,0798	0,0625	0,0173
i-Pentane	0,0495	0,0507	0,0012
1-Pentene	0,0121	0,0137	0,0016
c6+ prod*	0,5443	0,5574	0,0002

Tableau 7: Les résultats de la composition du LCO

composition	Fraction molaire % manuel	Fraction molaire % design	L'erreur
H ₂ O	0,0013	0,0013	0,0000
Nitrogen	0,0018	0,0021	0,0003
CO	0,0004	0,0004	0,0000
CO ₂	0,0046	0,0040	0,0006
H ₂ S	0,0077	0,0076	0,0002
Hydrogen	0,0023	0,0027	0,0003
Methane	0,0133	0,0124	0,0009
Ethylene	0,0212	0,0208	0,0003
Ethane	0,0285	0,0310	0,0025
Propene	0,0063	0,0082	0,0020
Propane	0,0016	0,0015	0,0001
i-Butene	0,0011	0,0092	0,0080
1-Butene	0,0010	0,0099	0,0089
tr2-Butene	0,0019	0,0016	0,0003
cis2-Butene	0,0023	0,0024	0,0001
i-Butane	0,0020	0,0017	0,0002
n-Butane	0,0018	0,0015	0,0003
n-Pentane	0,0534	0,0050	0,0483
i-Pentane	0,0363	0,0381	0,0018
1-Pentene	0,0068	0,0406	0,0338
c6+ prod*	0,8044	0,7934	0,0110

Tableau 8: Les résultats des paramètres du Dry gas

	Cas manuel	Cas design	L'erreur (%)
Pression [KPa]	1456	1482	1.75
Débit molaire [kg mol/h]	368.35	395	5.21
Température [°C]	41	42.56	3.48

Tableau 9: Les résultats des paramètres du gasoline instable

	Cas manuel	Cas design	L'erreur (%)
Pression [KPa]	1729	1627	5.89
Débit molaire [kg mol/h]	782.1	748.3	4.3
Température [°C]	45	46.11	2.4

Tableau 10: Les résultats des paramètres du LCO

	Cas manuel	Cas design	L'erreur (%)
Pression [KPa]	1461	1461	/
Débit molaire [kg mol/h]	157.78	159.5	1.09
Température [°C]	52	52.33	0.63

Suite aux résultats trouvés, comme montrer dans les tableaux ci-dessus, on remarque que les erreurs sont inférieures à 5 %, ce qui valide la fiabilité de notre modèle choisi.

4.4 Simulation du cas actuel

4.4.1 Composition de la charge

Après avoir simulé et comparer entre le cas manuel se celui du design, on a procédé à la simulation du cas actuel en utilisant :

- les charges du gasoline stable qui fonctionne avec une température de 31°C et un débit volumique de 24 m³/h, la gasoline instable fonctionne avec une température de 40°C et un débit volumique de 50 m³/h, et les gaz acide avec une température de 39°C et un débit de 1500 Nm³/h dans le premier absorbeur .

- Par ailleurs, la charge du LCO dans le deuxième absorbeur fonctionne avec un débit 15 m3/h et une température de 26°C.

Ce procédé fonctionne par les paramètres actuels qui sont utilisés à la raffinerie, la composition est regroupée dans le tableau suivant Représente la composition de la charge actuelle dans le premier et le deuxième absorbeur

Tableau 11: composition de la charge actuelle dans le premier et le deuxième absorbeur

composition	Fraction molaire Gaz acide %	Fraction molaire % Gasoline instable	Fraction molaire Gasoline stable %	Fraction molaire LCO %
H ₂ O	0,0046	0,0012	0	0
Nitrogen	0,0829	0,0001	0	0
CO	0,0036	0	0	0
CO ₂	0,0209	0,0003	0	0
H ₂ S	0,0310	0,0004	0	0
Hydrogen	0,2056	0,0001	0	0
Methane	0,1905	0,0008	0	0
Ethylene	0,1307	0,0014	0	0
Ethane	0,1541	0,0012	0	0
Propene	0,0605	0,0060	0	0
Propane	0,0315	0,0040	0	0
i-Butene	0,0105	0,0101	0,0158	0,0158
1-Butene	0,0069	0,0088	0,0153	0,0153
tr2-Butene	0,0089	0,0133	0,0024	0,0024
cis2-Butene	0,0060	0,0106	0,0037	0,0037
i-Butane	0,0107	0,0156	0,0006	0,0006
n-Butane	0,0080	0,0107	0,0007	0,0007
n-Pentane	0,0016	0,0119	0,0251	0,0251
i-Pentane	0,0091	0,0445	0,1088	0,1088
1-Pentene	0,0132	0,0731	0,1725	0,1725
c6+ prod*	0,0093	0,7860	0,6550	0,6550

4.4.2 Composition actuelle des produits

La composition résultante de la simulation de cas actuel est regroupée dans le tableau suivant :

composition	Fraction molaire %	Fraction molaire %	Fraction molaire %
	dry gaz	gasoline	LCO
H ₂ O	0,0061	0,0008	0,0008
Nitrogen	0,1065	0,0019	0,0020
CO	0,0046	0,0001	0,0001
CO ₂	0,0231	0,0033	0,0031
H ₂ S	0,0237	0,0127	0,0089
Hydrogen	0,2674	0,0024	0,0026
Methane	0,2337	0,0125	0,0121
Ethylene	0,1352	0,0271	0,0225
Ethane	0,1409	0,0456	0,0339
Propene	0,0230	0,0460	0,0158
Propane	0,0089	0,0273	0,0070
i-Butene	0,0041	0,0160	0,0099
1-Butene	0,0038	0,0117	0,0094
tr2-Butene	0,0007	0,0163	0,0022
cis2-Butene	0,0008	0,0120	0,0026
i-Butane	0,0019	0,0178	0,0038
n-Butane	0,0004	0,0139	0,0012
n-Pentane	0,0003	0,0126	0,0124
i-Pentane	0,0039	0,0504	0,0593
1-Pentene	0,0049	0,0813	0,0916
c6+ prod*	0,0055	0,5883	0,6988

4.4.3 Paramètres actuels des produits

Les paramètres résultants du fonctionnement dans cas actuel sont regroupés dans le tableau suivant :

	Gazoline	Dry gaz	LCO
Pression [KPa]	1573	1482	1487
Débit molaire [kg mol/h]	681.1	546.1	99.57
Température [°C]	48	43	51

4.5 Analyse des entrainements

4.5.1 Analyse de l'entrainement de l'éthylène et l'éthane dans la gasoline instable

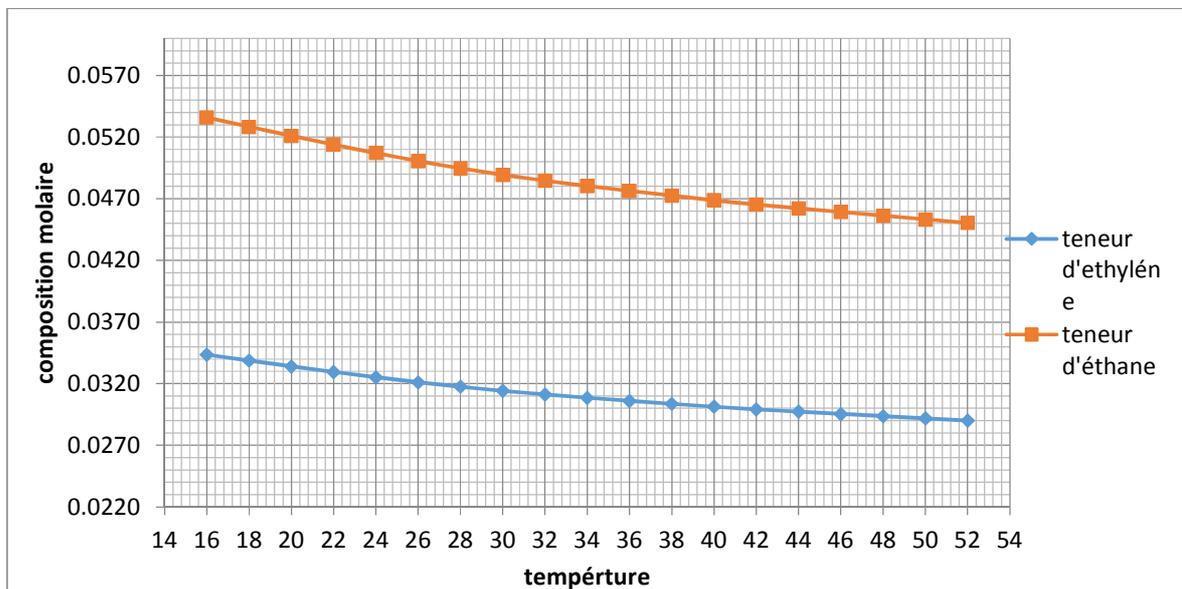


Figure 8: Teneur d'éthylène et d'éthane en gasoline instable en sortie

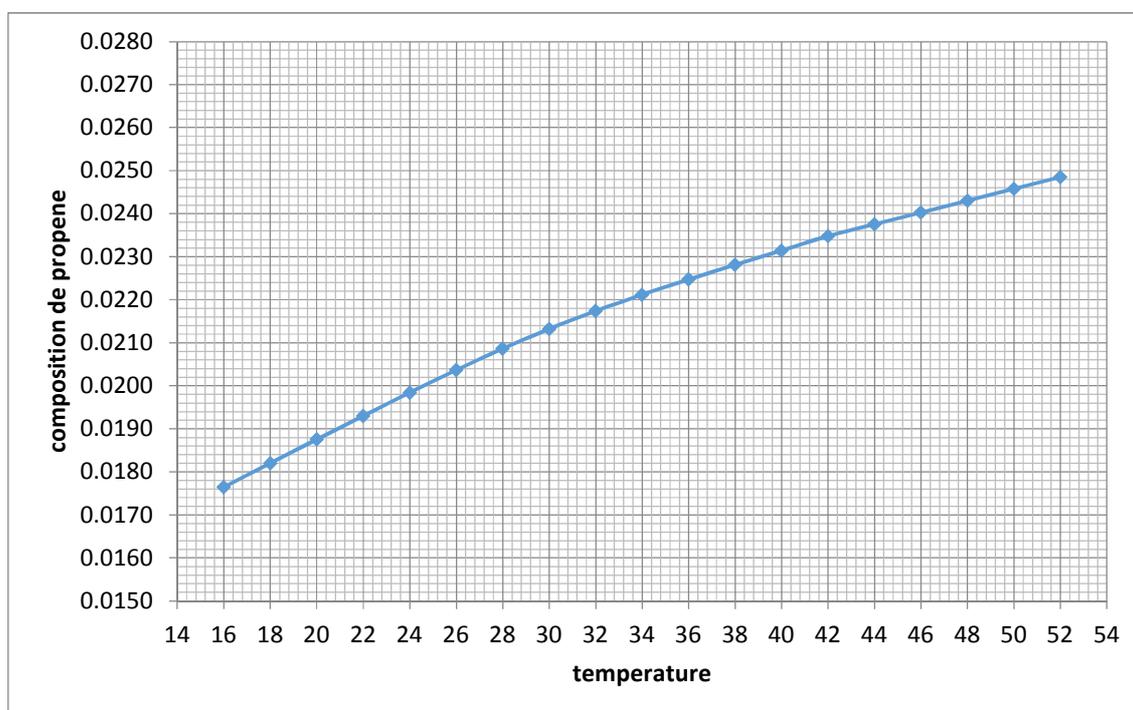


Figure 9: Teneur de propène en dry gaz

À basse température, on constate que la présence d'éthane et d'éthylène dans la gazoline dépasse les normes réglementaires. En revanche, à haute température, on observe une formation d'acide gazeux contenant du propène dans le gaz sortant du premier absorbeur, ainsi que dans le gaz sec sortant du deuxième absorbeur.

4.6 Optimisation des paramètres de l'absorbeur

4.6.1 Optimisation de la température dans le premier absorbeur

Afin d'analyser l'impact de la température sur la teneur d'éthylène dans la gazoline instable provenant du premier absorbeur, nous avons varié la température du gaz acide de 16 °C à 52 °C. Le débit du gaz acide est resté constant à 15000 Nm³/h.

Nous avons choisi cet intervalle de température pour étudier l'effet des variations de chaleur, allant de températures plus froides proches de 16 °C à des températures plus chaudes pouvant atteindre 52 °C.

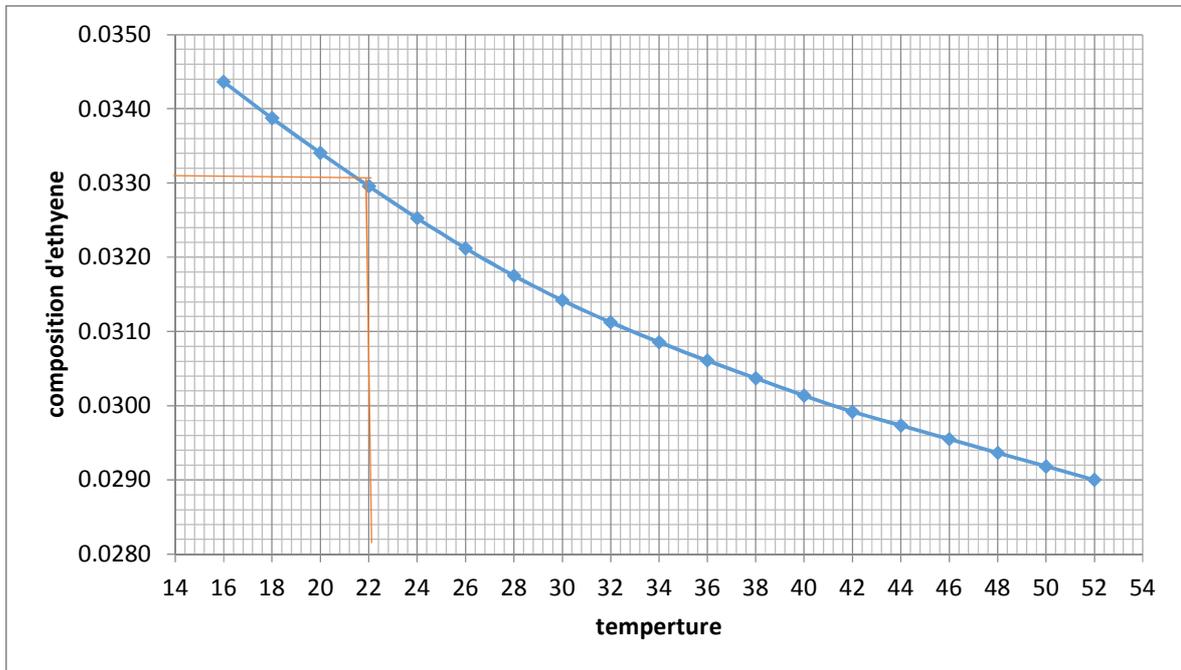


Figure 10: Teneur d'éthylène en fonction de la température du gaz acide.

Selon la courbe présentée, la teneur minimale d'éthylène dans la gazoline est de 3,3 %, atteinte à une température de 22 °C. Afin d'obtenir une séparation efficace, il est recommandé de ne pas dépasser les températures basses, en restant en dessous de 22 °C.

4.6.2 Optimisation de la température et le débit dans le deuxième absorbeur

Après avoir réussi à réduire les pertes d'éthylène dans la gazoline instable provenant du premier absorbeur, nous avons poursuivi notre optimisation dans le deuxième absorbeur, également appelé absorbeur éponge. Nous avons constaté que la teneur en propène dans le dry gaz ne devait pas dépasser 2%. Afin de maintenir cette concentration, nous avons décidé d'ajuster le débit de LCO pour chaque plage de température, allant de 22°C à 44°C, où le débit de LCO atteint son maximum.

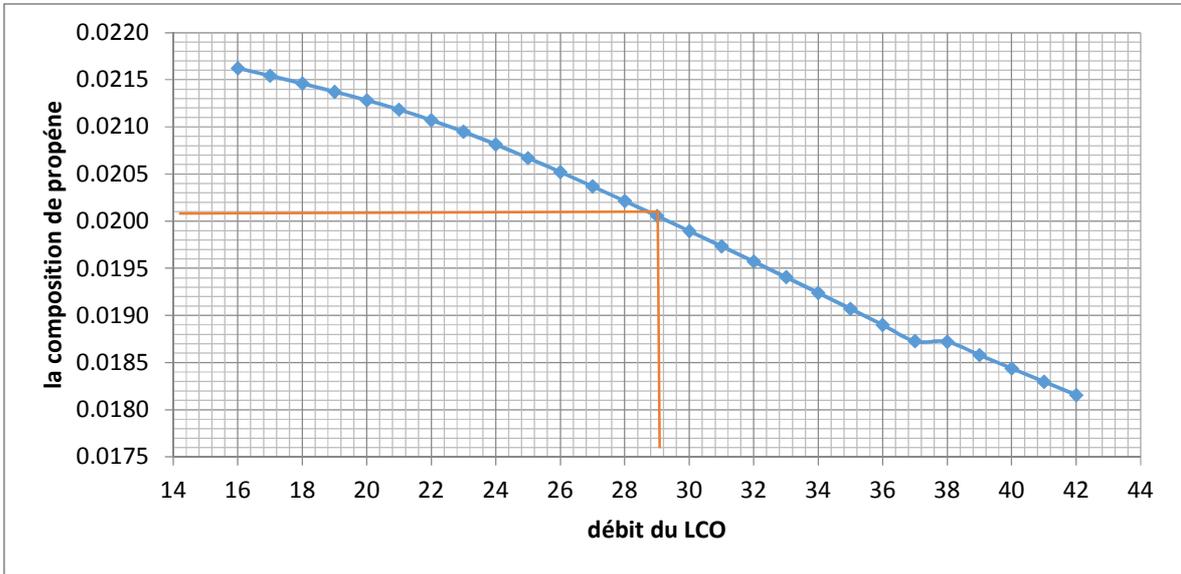


Figure 11: Teneur de propène en fonction du débit de LCO à 22°C

D'après la courbe, le débit optimum du LCO qui correspond à 2 % en propène dans le Dry gaz, et à une température du gaz acide de 22°C est de :

$$D_{opt} = 29.5 \text{ m}^3/\text{h}$$

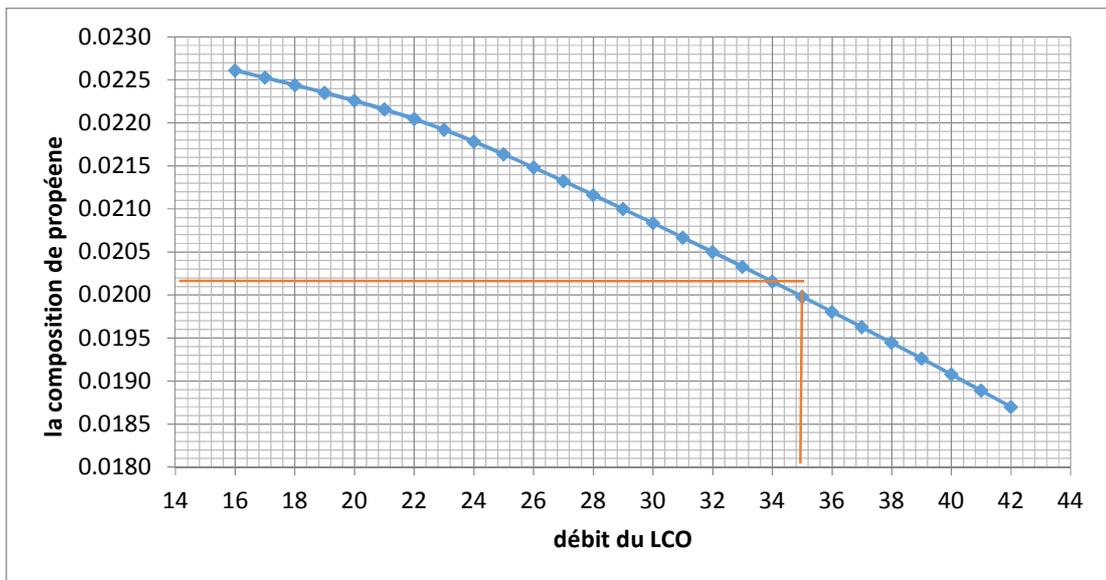


Figure 12: Teneur de propène en fonction du débit de LCO à 34°C

D'après la courbe, le débit optimum Du LCO qui correspondant à 2 % en propène dans le Dry gaz , et à une température du gaz acide de 34°C est de :

$$D_{Opt} = 35 \text{ m}^3/h$$

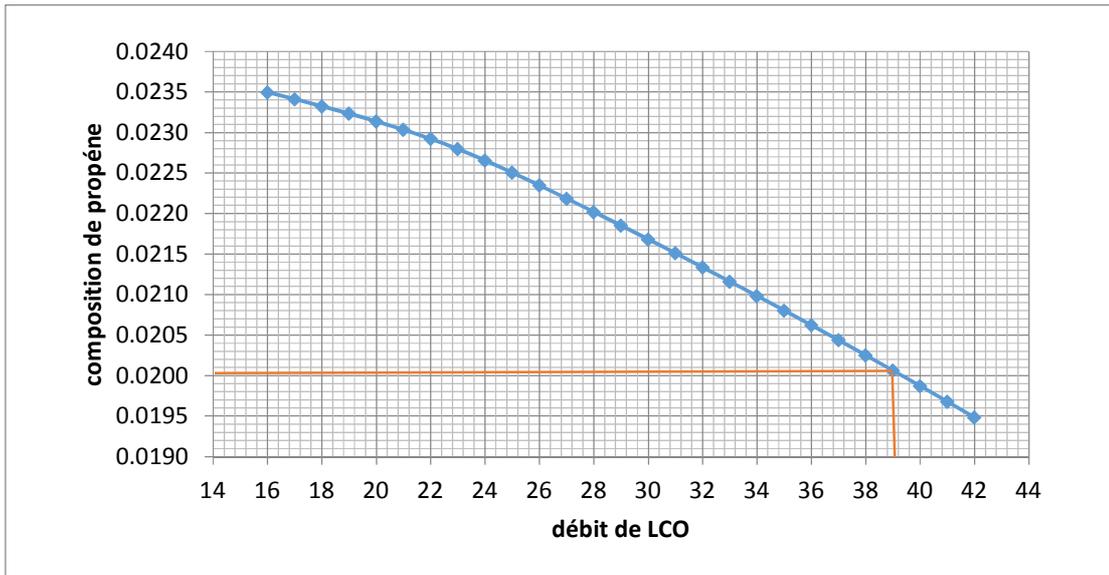


Figure 13: Teneur de propène en fonction du débit de LCO à 40°C

D'après la courbe, le débit optimum du LCO qui correspondant à 2 % en propène dans le Dry gaz , et à une température du gaz acide de 40°C est de :

$$D_{Opt} = 38.5 \text{ m}^3/h$$

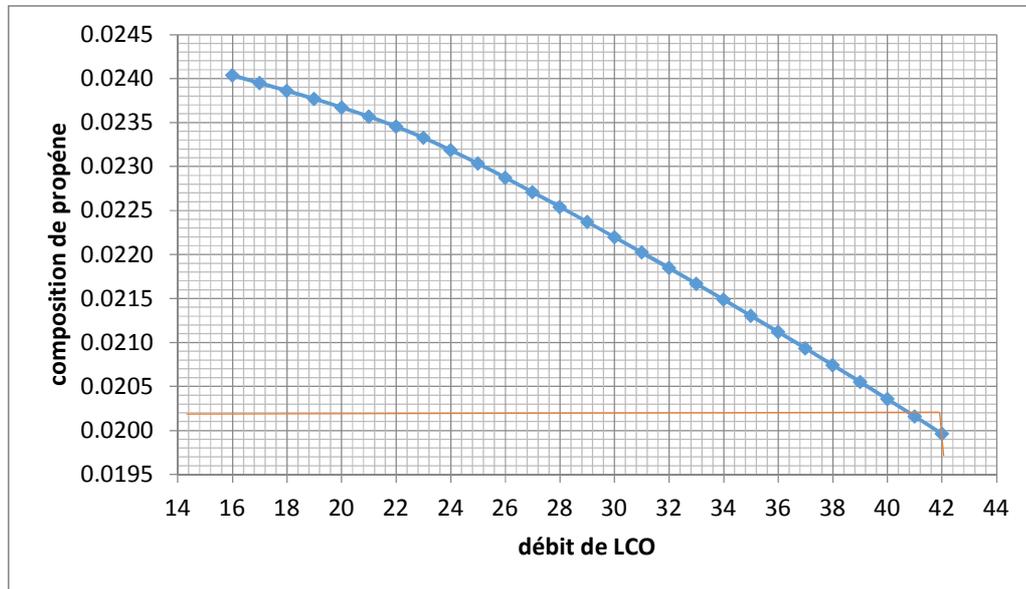


Figure 14: Teneur de propène en fonction du débit de LCO à 40°C

D'après la courbe, le débit optimum du LCO qui correspond à 2 % en propène dans le Dry gaz, et à une température du gaz acide de 44°C est de :

$$D_{opt} = 42 \text{ m}^3/h$$

Afin de garantir une séparation adéquate du propène et de l'éthylène dans le dry gaz, il est essentiel de ne pas dépasser une température de 44°C. Cette limite de température est cruciale pour maintenir la qualité de la séparation et s'assurer que la concentration de propène dans le dry gaz reste en dessous de 2%.

Conclusion

Nous avons grandement bénéficié de la formation pratique de cette année à la raffinerie d'Alger, nous avons pris beaucoup d'expertise, en particulier sur l'unité du craquage catalytique, section Gaz-concentration.

Le rôle de l'unité de craquage catalytique est de convertir les fractions lourdes d'hydrocarbures en produits pétroliers légers en utilisant un catalyseur et une réaction de craquage. Cela permet d'optimiser l'utilisation du pétrole brut et de produire des carburants et d'autres produits pétroliers de haute qualité.

L'étude a été axée sur la section Gaz-concentration de l'unité de RFCC, où nous avons réalisé une optimisation des paramètres de fonctionnement du Gaz acide. Cette optimisation a été effectuée en deux étapes, d'abord en ajustant les paramètres dans le premier absorbeur, puis en optimisant le débit du LCO dans le second.

Pour commencer, nous avons validé notre modèle à l'aide du logiciel HYSYS en comparant les résultats obtenus à partir du modèle de conception avec ceux du manuel.

Dans la première étape de notre optimisation, nous nous sommes concentrés sur la température dans le premier absorbeur. En ajustant la température, nous avons réussi à atteindre une teneur minimale d'éthylène dans la gazoline de 3.3 %, tout en restant en dessous de 22 °C. Cette optimisation nous a permis de réduire la quantité d'éthylène indésirable présente dans la gazoline produite.

Dans la deuxième étape de notre optimisation, nous avons cherché à optimiser le débit du LCO dans l'absorbeur éponge afin de réduire les pertes de propène dans le gaz acide à

seulement 2 %. Pour cela, nous avons étudié les résultats à quatre niveaux de température : 22 °C, 34 °C, 40 °C et 44 °C. À chaque température, nous avons déterminé le débit optimal correspondant, tout en maintenant le débit maximal du LCO à 42 m³/h. Nos résultats ont montré que nous ne pouvions pas dépasser 44 °C pour obtenir les performances souhaitées.

Grâce à ces optimisations successives, nous avons réussi à éliminer les gaz légers des gaz lourds dans le processus de Gaz-concentration. Cela nous a permis de produire du GPL (gaz de pétrole liquéfié), un combustible précieux. En éliminant les fractions gazeuses indésirables, nous avons obtenu un GPL de haute qualité, qui peut être utilisé dans diverses applications.

Bibliographie

- [1] M. d. e. Documentation de la raffinerie d'Alger, 1964.
- [2] P. Wuithier, "Le pétrole: raffinage et génie chimique," (*No Title*), 1965.
- [3] L. H. C. LAVERGNE (2014). *operating manual-resid fluid catalytic cracking unit*
- [4] L. A. G. P. O'Connor, J. R. Pearce, P. H. Desai, S. Yanik, and A. Humphries, "Hydrocarbon Process, 70(11)." 1991.
- [5] P. Leprince and P. Trambouze, *Le raffinage du pétrole: Procédés de transformation.* 3 vol. 3: Editions Technip, 1998.
- [6] R. Sadeghbeigi, " Fluid Catalytic Cracking: Design, Operation, and Troubleshooting of FCC Facilities, Gulf Publishing Company, Houston, TX, 2000.."
- [7] D. M. R. R. e. al, " Catalytic cracking process enhances production of olefins, Indian Oil Corporation & Lummus Technology.," 2009.
- [8] J. G. Speight, *The chemistry and technology of petroleum:* CRC press, 2014.
- [9] H. Pines, *The chemistry of catalytic hydrocarbon conversions:* Elsevier, 2012.
- [10] DeCrocq, " D. Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Hydrocarbons. Editions Technip. Paris.," 1984.
- [11] S. M. Michel Guisnet "le craquage catalytique ,unité clé d'une raffinerie," 2000.
- [12] F. Alvarez, F. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, and M. H. Guisnet, "Hydrocracking of Alkanes: 7. Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on PtHY Catalysts," *J. Catal.*, vol. 162, pp. 179-189, 1996.
- [13] G. Mohamed, "Craquage Catalytique," 2016 2017.
- [14] m. o. S. N, Azarrih, *verification des paramètres de fonctionnement de réacteur,du régénérateur et la colonne de fractionnement de l'unité Rfcc-Raffenrie d'adrar*, 2019.
- [15] M. Guisnet and F. Ramôa, "Chapitre 7 : Le craquage catalytique (FCC), unité clé des raffineries," in *Les zéolithes*, ed Les Ulis: EDP Sciences, 2006, pp. 109-128.
- [16] E. F. Sousa-Aguiar, "Chapter 6 - Y Zeolites as a Major Component of FCC Catalysts: Main Challenges in the Modification Thereof," in *Zeolites and Zeolite-Like Materials*, B. F. Sels and L. M. Kustov, Eds., ed Amsterdam: Elsevier, 2016, pp. 265-282.
- [17] J. G. Speight and B. Ozum, *Petroleum refining processes:* CRC Press, 2001.
- [18] J. Otterstedt, S. Gevert, S. Jääs, and P. Menon, "Fluid catalytic cracking of heavy (residual) oil fractions: a review," *Applied Catalysis*, vol. 22, pp. 159-179, 1986.

- [19] G. Bollas, I. Vasalos, A. Lappas, D. Iatridis, and G. Tsioni, "Bulk molecular characterization approach for the simulation of FCC feedstocks," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 43, pp. 3270-3281, 2004.
- [20] C.-A. Baldrich Ferrer, "Prediction of physicochemical properties of FCC feedstock by chemometric analysis of their ultraviolet spectrum," *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, vol. 3, pp. 143-156, 2008.
- [21] h. abdelkarim, "valorisation des fractions lourdes par craquage catalytique sur des catalyseurs naturels (Bentonite) et Zéolithique (HY)," *Mémoire de Magister*, 2012.
- [22] T. A. A.-s. M.A.Fahim , A.S.Elkilani, "FUNDAMENTALS OF PETROLEUM REFINING."
- [23] "Fiche technique de la région de SBAA ." 2007.
- [24] A. ROJEY, " Le GAZ NATUREL - Production Traitement Transport, Editions Technip, Paris, Pages : 74-76.," 1994.
- [25] "[https://www.ariyancorp.com/light-cycle-oil/.](https://www.ariyancorp.com/light-cycle-oil/)"
- [26] S. Marsteau, "Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail (institut national de recherche et de sécurité inrs)," *Département Ingénierie des procédés*, 2005.
- [27] S. Amrani, "Détermination de l'aire interfaciale d'une colonne d'absorption du CO2 par une solution de monoéthanolamine (MEA)," Ecole nationale polytechnique, 2009.
- [28] Y. Haroun, "Etude du transfert de masse réactif Gaz-Liquide le long de plans corrugués par simulation numérique avec suivi d'interface," 2008.
- [29] J.-C. CICILE, "Distillation. Absorption. 3. Colonnes à plateaux: dimensionnement," *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, vol. 2, pp. J2623. 1-J2623. 28, 1994.
- [30] V. Varga, "Distillation extractive discontinue dans une colonne de rectification et dans une colonne inverse," 2006.
- [31] P. Trambouze, H. Van Landeghem, and J.-P. Wauquier, *Les réacteurs chimiques: conception, calcul, mise en oeuvre*: Technip Paris, 1984.
- [32] INERIS. (2004, Colonne d'abattage à plateaux.
- [33] N. SAHRAOUI and H. BOUZEKRI, "ETUDE DYNAMIQUE D'UNE COLONNE D'ABSORPTION."
- [34] S. Tissot and A. Pichard, "Seuils de Toxicité Aiguë Hydrogène Sulfuré (H2S)," *Ministère de l'écologie et du développement durable–ministère de la santé, de la famille et des personnes handicapés*, 2000.
- [35] H. HysysProcess Documentation, ING, AEA Groupe, Calgary, 2000.