



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique

Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt



Institut de Sciences et de la Technologie

Département de Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme

De master académique en

Filière : **Industrie pétrochimique**

Spécialité : **Génie de raffinage**

Présenté par :

Hadj Othmane Mourad

Charvat Abdelkarim

Thème

**Simulation de performance du craqueur catalytique
fluidisé dans une raffinerie de brut**

Dr. CHELLALI	MCA	Président	Université de TISSEMSILT
Dr. A CHEMRAK	MCB	Examineur	Université de TISSEMSILT
Mme. H. BERDAA	MAA	Examinatrice	Université de TISSEMSILT
LADEG SOUFYANE	MCB	Encadreur	Université de TISSEMSILT

Année universitaire : 2021-2022

المخلص

التكسير التحفيزي هو عملية مهمة في المصافي الحديثة وأي تحسين في عمليات الوحدة وتصميمها لزيادة العائد مطلوب دائمًا. في هذا العمل، تم إجراء محاكاة لعمود التكسير التحفيزي تحت تأثير أربع درجات حرارة (756، 800، 889، 900 كلفن) لتحسين إنتاجية البنزين وتقليل النسبة الكتلية للفحم (الكوك). أوضحت النتائج أن درجة حرارة 800 كلفن أعطت نسبة كتلة جيدة (0.62) من إنتاج البنزين مع أدنى نسبة لفحم الكوك (0.36).
الكلمات المفتاحية: التكسير، المفاعل الحفاز، العمود، نسبة البنزين.

Résumé

Le craquage catalytique est un procédé important dans les raffineries modernes et toute amélioration des opérations et de la conception de l'unité pour augmenter le rendement est toujours en demande. Dans ce travail, la simulation d'une colonne de craquage catalytique sous l'effet de quatre températures (756, 800, 889 et 900 K) a été réalisée pour améliorer le rendement de production de l'essence et de diminuer la fraction massique de coke. Les résultats trouvés montrent que la température de 800 K a donné une bonne fraction massique (0.62) de la production de l'essence avec une minimale fraction de coke (0.36).

Mots clés : Craquage, réacteur catalytique, colonne, fraction d'essence.

Abstract

Catalytic cracking is an important process in modern refineries and any improvement in unit operations and design to increase yield is always in demand. In this work, the simulation of a catalytic cracking column under the effect of four temperatures (756, 800, 889, and 900 K) was carried out to improve the production yield of gasoline and decrease the mass fraction of coke. The results found show that the temperature of 800 K gave a good mass fraction (0.62) of gasoline production with a minimal coke fraction (0.36).

Keywords: Cracking, catalytic reactor, column, gasoline fraction.

Dédicace

Je dédie ce travail :

À ma mère en signe de mon amour et de mon admiration pour son courage et sa dignité pour lesquels je ne pourrai jamais exprimer ma gratitude.

À mon père, qui m'a tout donné et a su m'inspirer de ses précieux conseils, avec un sens de la dignité, du courage et du bon travail, qu'il trouve ici l'accomplissement de tous ses vœux.

À mes frères à qui je souhaite beaucoup de réussite.

À tous mes amis et camarades en témoignage de mes plus profondes amitiés et ma sympathie.

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

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mourad

Dédicace

J'ai toujours pensé que je ferais ou offrirais quelque chose à mes parents en guise de remerciement pour tout ce qu'ils ont consenti d'effort rien que pour me voir réussir et voilà, l'occasion est venue. À ceux qui m'ont donné la vie, symbole de beauté, de fierté, de sagesse et de patience.

À ceux qui sont la source de mon inspiration et de mon courage,

À qui je dois amour et la reconnaissance.

Abdülkarim

Remerciement

Nous rendons grâce à الله de nous avoir accordé santé, courage, force et volonté pour rédiger ce mémoire nous tenons à exprimer notre profonde gratitude ainsi que notre sincère reconnaissance à tous ceux qui nous ont encouragés et qui ont contribué directement ou indirectement à l'élaboration de ce modeste travail et particulièrement à :

Notre encadreur, Dr LADEG SOUFYANE pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Nous remercions aussi les membres du jury pour nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Au personnel de l'université de Tissemsilt

L'ensemble des enseignants de l'université de Tissemsilt.

Enfin, nous remercions tous nos amis

Pour leurs soutiens pendant ces Ans.

LISTE DES FIGURES

Nu figure	Nom de figure	Page
I.1	Genèse et migration des hydrocarbures	15
I. 2	Schéma des procédés de raffinage	17
I. 3	Installation de distillation atmosphérique dans une seule colonne	19
I. 4	Installation de distillation atmosphérique avec une colonne pré-distillation	20
I. 5	Installation de distillation atmosphérique avec un ballon de flash	21
I. 6	Schéma du procédé de distillation atmosphérique	22
I. 7	Schéma simplifié de la distillation sous vide	24
I. 8	Unité de distillation de pétrole brut (CDU)	26
I. 9	Unité de distillation sous vide	27
I. 10	FCC, Unité liquide de craquage catalytique.	28
II. 1	Différentes Échelles de tailles dans un réacteur catalytique à lit tassé	32
II. 2	Sept étapes lors d'une réaction catalysée par un solide	32
II. 3	Différents types de réacteurs à catalyseur	33
II. 4	Lit fluidisé et ses périphériques les plus courant	34
II. 5	Lit circulant constitué d'un lit transporté (à droite) en boucle avec un lit fluidisé : exemple du craquage catalytique du pétrole brut	35
II. 6	Exemple de chargement de catalyseur extrudé de type trilobes (à gauche) et billes (à droite)	35
II. 7	Schémas de mousse de céramique servant de support catalytique	36
II. 8	Choix du type de réacteur à catalyseur solide	37
II. 9	Écrasement de catalyseur.	39
III. 1	Modèle à quatre blocs des réactions de craquage du gazole	41
III. 2	Représentation graphique du bilan de matière traversant le catalyseur	42
III. 3	Unité de craquage catalytique	43
IV. 1	Fraction massique des hydrocarbures en fonction de la hauteur du réacteur à 756 K.	45
IV. 2	Fraction massique des hydrocarbures en fonction de la hauteur du réacteur à 800 K.	45
IV. 3	Fraction massique des hydrocarbures en fonction de la hauteur du réacteur à 889 K	46

IV. 4	Fraction massique des hydrocarbures en fonction de la hauteur du réacteur à 900 K.	46
--------------	--	----

LISTE DES TABLEAUX

N. tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Paramètres cinétiques pour le craquage du gazole	42
Tableau IV.1	Fraction massique à travers la colonne pour quatre différentes températures.	47

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BTX : BENZÈNE-TOLUÈNE-XYLÈNES.

Ck : COKE.

DSV : DISTILLATION SOUS VIDE.

Ess : ESSENCE.

FCC : L'UNITE DE CRAQUAGE CATALYTIQUE FLUIDE

GI : GAZOLE.

MVO : HUILE MI-VISQUEUSE.

ODE : ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE ORDINAIRE.

UE : L'UNION EUROPÉENNE.

TVR : LA TENSION DE VAPEUR

PSI: POUNDS PER SQUARE INCH.

SPO : Spindle Ou Huile Légère.

VGO : GASOIL SOUS VIDE.

VO : Huile Visqueuse.

VDU : UNITE DE DISTILLATION SOUS VIDE

NOMENCLATURE

C	Concentration	mol.m^{-3}
d	Diamètre	m
dz	L'épaisseur du fluide.	μm
E	Energie d'activation	J.mol^{-1}
F	Débit massique	kg/s
g	Accélération de la pesanteur	m.s^{-1}
h	Hauteur	m
k	Facteur de fréquence dans l'expression d'Arrhenius,	1/s
K_i	Constante de vitesse	1/s
L	Longueur	m
S	La surface de chaque couche	m^2

Lettre grecque

Ω :	Section transversale	
ρ :	Densité	kg/m^3
ϕ	Fonction de désactivation du catalyseur	
ε	Porosité	
μ	La viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
ν	Coefficient de viscosité dynamique	Pa.s^{-1}

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	12
----------------------------	----

Chapitre I : raffinage et craquage catalytique

I.1. INTRODUCTION.....	14
I.3. DE LA MATIERE ORGANIQUE AU PETROLE	14
I.6. LA RÉCUPÉRATION DU PÉTROLE.....	15
I.7. LA RÉCUPÉRATION PRIMAIRE DU PÉTROLE.....	15
I.8. LA RÉCUPÉRATION SECONDAIRE DU PÉTROLE	16
I.2. LE RAFFINAGE DE PETROLE BRUT	16
I.3. TYPES D'INSTALLATION D'UNITE DE LA DISTILLATION	18
I.3.1. UNITE DE DISTILLATION ATMOSPHERIQUE AVEC UNE SEULE COLONNE	19
I.3.2. UNITE DE DISTILLATION ATMOSPHERIQUE AVEC PRE DISTILLATION ..	20
I.3.3. UNITE DE DISTILLATION ATMOSPHERIQUE AVEC UN BALLON FLASH..	21
I.4.1. LA DISTILLATION ATMOSPHERIQUE	21
I.4.1.1. DESCRIPTION DE LA COLONNE DE DISTILLATION ATMOSPHERIQUE	23
I.4.2. LA DISTILLATION SOUS VIDE.....	24
I.4.3. L'AMELIORATION DE LA QUALITE DANS LES RAFFINERIES	25
I.5. LES TYPES D'INSTALLATIONS D'UNITE DE DISTILLATION	26
I.5.1. UNITE DE DISTILLATION DE PETROLE BRUT (CDU)	26
I.5.2. UNITE DE DISTILLATION SOUS VIDE (VDU).....	27
I.5.2.1. APPLICATION DE VDU	27
I.5.3. L'UNITE DE CRAQUAGE CATALYTIQUE FLUIDE (FCC)	28
I.6. CONCLUSION	29

Chapitre II : réacteur catalytique

II.1. CRAQUAGE	31
II.1. CATALYSEUR	31
II.2. RÉACTIONS CATALYTIQUES FLUIDE-SOLIDE.....	32
II.2.1. GRAIN DE CATALYSEUR	32
II.3. MISE EN OEUVRE DES RÉACTIONS CATALYTIQUES DANS L'INDUSTRIE.	33
II.4. TYPES DES CATALYSEURS	33
II.4.1. LES RÉACTEURS À LIT FLUIDISÉ OU TRANSPORTÉ.....	34
II.4.2. LES RÉACTEURS À LIT FIXE	35
II.4.3. LES RÉACTEURS STRUCTURÉS	36

II.5. CHOIX DE LA TECHNOLOGIE DE RÉACTEUR À SOLIDE CATALYTIQUE ...	36
II.6. DÉSACTIVATION DES CATALYSEURS	38
II.6.1. EMPOISONNEMENT	38
II.6.2. ENCRASSEMENT	38
II.6.3. DIMINUTION DE L' AIRE ACTIVE PAR FRITTAGE	38
II.6.4. PERTE DES ESPÈCES ACTIVES	38
II.6.5. DÉSACTIVATION DU CATALYSEUR PAR USURE	38
II.6.5.1. DOMMAGES MÉCANIQUES	38
II.7. CONCLUSION.....	39

Chapitre III : modélisation et outils de simulation

III.1. INTRODUCTION	41
III.2. LE MODÈLE CINÉTIQUE	41
III.3. BILAN DE MATIERE À TRAVERS LA COLONNE DE CRAQUER	42
III.3.1. PROCESSUS DE MODÉLISATION	43

Chapitre IV : résultats et discussions

IV. 2. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	45
CONCLUSION GÉNÉRALE	48

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, une grande partie de la production mondiale d'énergie est assurée à partir des énergies fossiles. L'industrialisation et la motorisation ne cessent de croître et demander de plus en plus de carburant. La matière noire nécessite plusieurs procédés de transformation pour arriver à un produit spécifié. Le raffinage du pétrole est un procédé industriel qui permet de transformer le pétrole brut en différents produits finis tels que l'essence, le fioul lourd ou le naphta. Le pétrole brut est un mélange hétérogène d'hydrocarbures divers (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène), stable et instable, lourd ou léger. Ces composants doivent être séparés afin d'obtenir des produits finaux exploitables directement. Ainsi que la consommation excessive du stock de ressources naturelles réduit les réserves de ce type d'énergie de façon dangereuse pour les générations futures et aussi face aux multiples crises économiques et pétrolières. Face à ces problèmes préoccupants les scientifiques sont intéressées à la recherche dans le but d'augmenter la productivité, l'optimisation de la qualité de transformation du brut et la minimisation du coût de production.

L'utilisation de l'outil informatique et plus précisément les logiciels et les codes de calcul deviennent primordial dans l'optimisation des précédés de raffinage et de modélisation mathématique de phénomène physico-chimique qui a des effets major sur le procédé de raffinage. Un exemple de ces logiciels, Matlab, HYSYS...

Dans ce mémoire de fin d'étude, on a décidé d'étudier un modèle de réaction cinétique de la production d'essence à travers une colonne de craquage catalytique en utilisant Matlab, pour faire comprendre et distinguer les déférents phénomènes qui régit le procédé de transformation d'un distillat sous vide du gazole (gasoil sous vide, "VGO"), en effet on va dévoiler l'effet de la température sur la production de l'essence et le coke qui cause par conséquent la désactivation des réacteur au sien de l'unité de craquage catalytique. Pour cela on a suivi un plan de travail bien définit et on a devisé ce mémoire en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre on a essayé de faire une recherche bibliographique sur le raffinage et le craquage catalytique. Dans le deuxième chapitre on a entamé avec un peu de détail les réaction et réacteur catalytique qui se déroule au sein de raffinerie du pétrole brut. Chapitre trois présente le modèle cinétique de la réaction et la méthode de modélisation. Dans le chapitre quatre on a présenté nous résultats et discussions.

Enfin on a terminé notre mémoire avec une conclusion et perspectives.

Chapitre I :
Raffinage et craquage catalytique

I.1. INTRODUCTION

La majorité du pétrole est converti en produits pétroliers dont plusieurs types de carburants. Selon le type de brut et la demande du marché, les raffineries peuvent raffiner le brut en différents types de produits pétroliers. La plus grande partie des produits pétroliers issus d'un raffinage est utilisée comme carburants. Les fractions plus lourdes (moins volatiles) sont utilisées pour produire du bitume, du goudron, de la paraffine ou des lubrifiants. Les raffineries sortent également d'autres produits chimiques dont certains sont utilisés lors de procédés chimiques pour produire des matières plastiques par exemple [1]. Dans ce chapitre on va faire un aperçu général sur la nature et origine du pétrole brut leur exploitation, les différents techniques et unités d'y transformation.

I.3. DE LA MATIERE ORGANIQUE AU PETROLE

La partie superficielle des sédiments est le siège d'une activité microbiologique intense. Dans un sol subaérien, ou bien dans un sédiment subaquatique perméable (sable) où les eaux chargées d'oxygène circulent librement, cette activité se poursuit jusqu'à destruction complète de la matière organique (minéralisation du carbone sous forme de dioxyde, CO₂). C'est pourquoi les sables et les grès, qui sont par ailleurs de bons réservoirs, ne sont jamais des roches favorables à la formation du pétrole. Au contraire, les sédiments subaquatiques imperméables (argile, vase calcaire fine) constituent rapidement un milieu clos et réducteur. Dans ces conditions, la matière organique n'est pas minéralisée ; le résultat de l'activité microbiologique anaérobie est de faire pratiquement disparaître les protides, les glucides et les lipides pour ne laisser subsister que du kérogène (cf. infra), ensemble de macromolécules qui constitue un résidu inassimilable par les micro-organismes. Cette transformation est atteinte dès que le sédiment est enfoui sous quelques mètres de nouveaux dépôts [1].

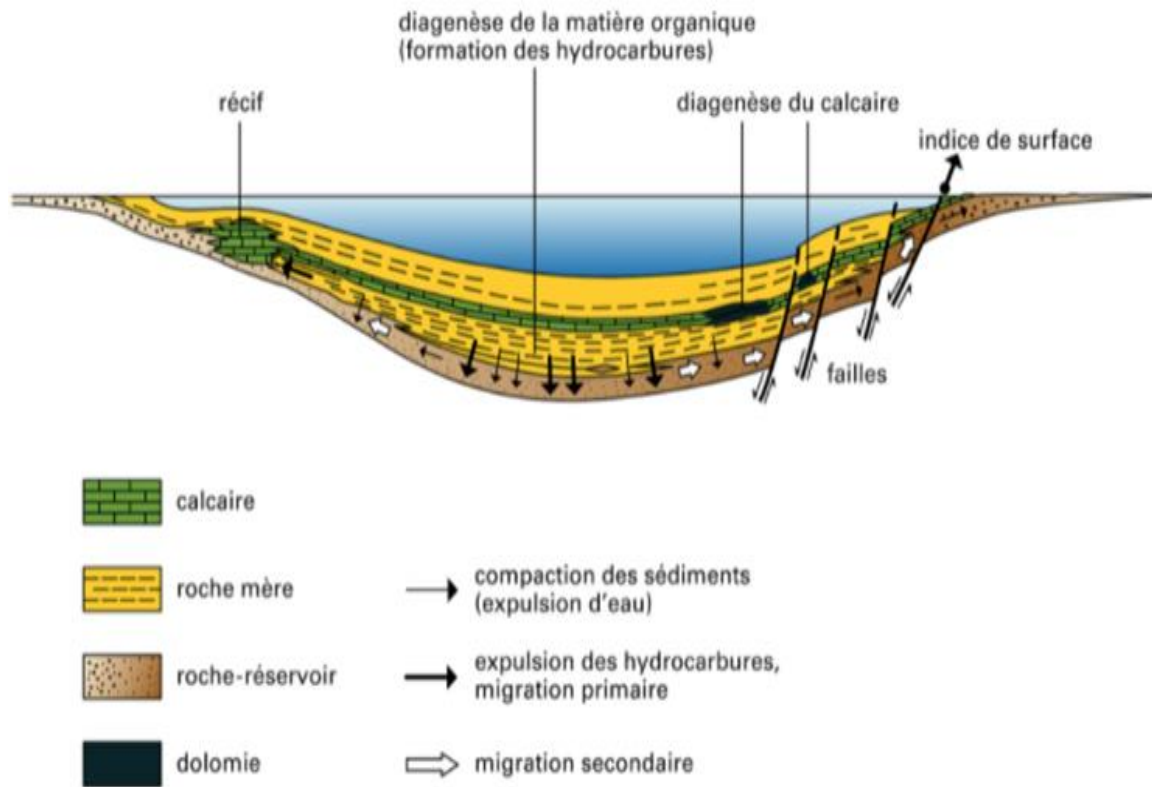


Figure. I.1 : Genèse et migration des hydrocarbures [1].

I.6. LA RÉCUPÉRATION DU PÉTROLE

Une fois cette installation mise en place, il s'agit de récupérer le pétrole. Le gisement se vidant petit à petit, le mode de récupération doit s'adapter. On compte deux étapes principales : la récupération primaire et secondaire. Une troisième méthode est également parfois appliquée [2].

I.7. LA RÉCUPÉRATION PRIMAIRE DU PÉTROLE

Dans un premier temps, on peut assez facilement récupérer le pétrole grâce à une série de phénomènes naturels :

- l'eau présente naturellement dans le sol déplace le pétrole vers la base du puits ;
- l'expansion du gaz initialement présent dans le pétrole permet de faire remonter le pétrole.

À cette étape, le taux de récupération du pétrole est important, même s'il dépend notamment de la quantité de gaz présente en sous-sol. Il suffit donc de mettre en place, après le système de vannes, un réseau de canalisations conduisant le pétrole vers des zones de stockage et de traitement [3].

I.8. LA RÉCUPÉRATION SECONDAIRE DU PÉTROLE

Plus le gisement est exploité, moins ces phénomènes naturels de pression souterraine sont actifs. Il faut donc injecter des fluides dans le gisement pour faire remonter le pétrole à la surface. Il peut s'agir d'eau, de gaz naturel, d'air, de dioxyde de carbone, etc. Cette méthode demande plus d'énergie et permet de récupérer moins de pétrole. Elle est donc évidemment moins rentable [3].

I.2. LE RAFFINAGE DE PETROLE BRUT

Les opérations et les procédés de raffinage du pétrole peuvent être classés en quelques grandes catégories : séparation, conversion, traitement, formulation, mélange, opérations de raffinage auxiliaires et opérations de raffinage sans traitement. La figure I.1 représente un schéma simplifié, des opérations de raffinage. Le pétrole brut est un mélange hétérogène d'hydrocarbures divers (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène), inutilisable en l'état. Ces composants doivent être séparés afin d'obtenir des produits finaux exploitables directement. On en distingue en général deux grands types :

- Les produits énergétiques, tels que l'essence, le diesel (gazole) ou le fioul ;
- Les produits non-énergétiques, tels que les lubrifiants, le bitume et les naphthas [2].

Le raffinage ne se limite plus aujourd'hui à la séparation des différents hydrocarbures. Des procédés chimiques complexes sont également mis en œuvre afin d'optimiser les produits finaux. Les différentes coupes pétrolières peuvent ainsi subir des transformations, des améliorations et des mélanges pour obtenir des produits commercialisables et répondre notamment aux nouvelles normes environnementales. Dans la raffinerie, le pétrole brut est stocké dans de grands réservoirs. Les pétroles bruts sont stockés et séparés selon leur teneur en soufre. Cette teneur en soufre détermine les procédés de raffinage à utiliser. Chaque unité de raffinage abrite un procédé industriel physico-chimique différent. Le degré de raffinage que devra subir un pétrole brut pour répondre aux caractéristiques du marché ne peut se définir par son aspect, son odeur, sa fluidité et sa densité, qui sont cependant des indications précieuses. [3].

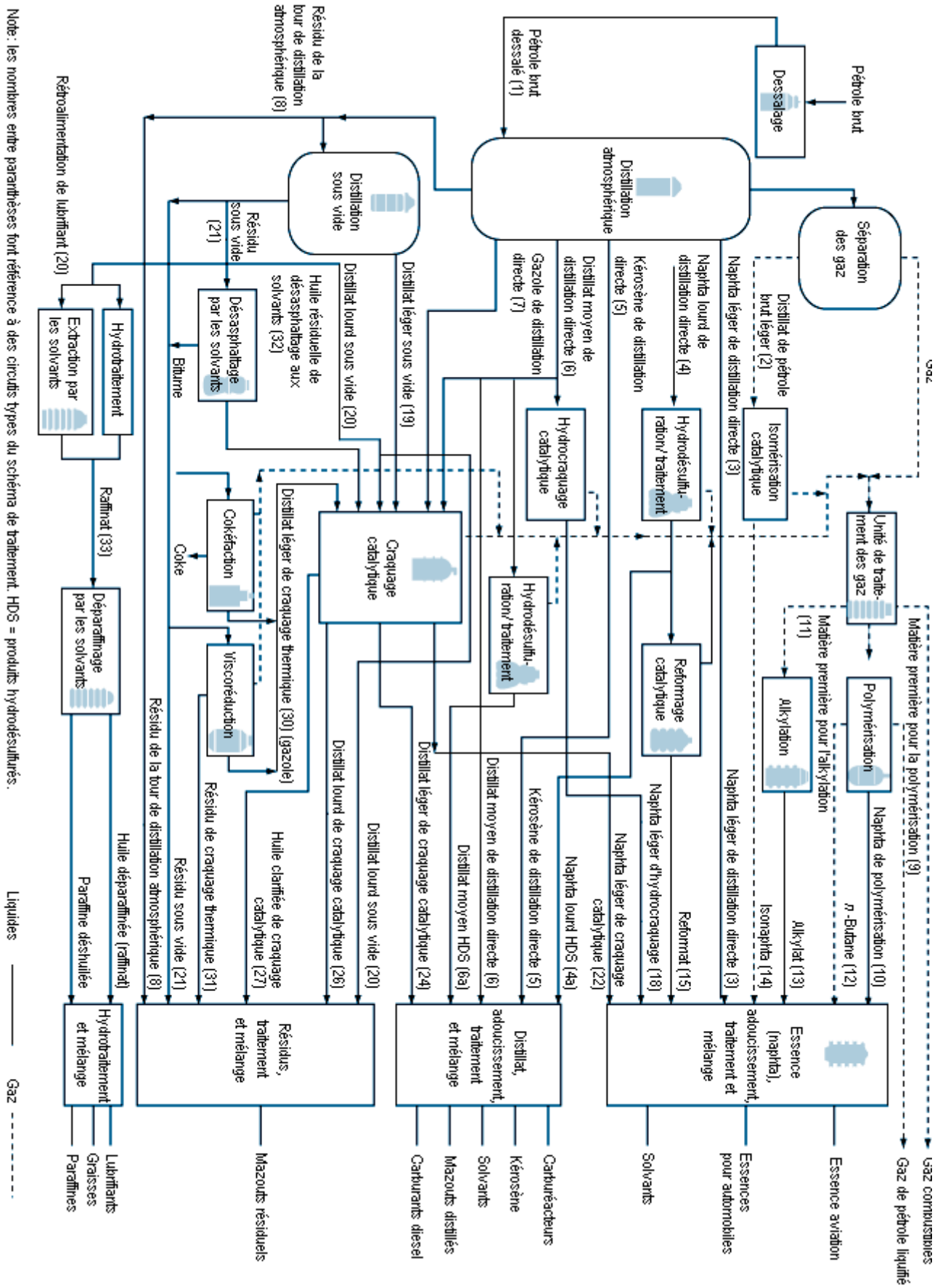


Figure I.2 : Schéma des procédés de raffinage [3].

I.3. TYPES D'INSTALLATION D'UNITE DE LA DISTILLATION

Le raffinage du pétrole débute par la distillation, ou fractionnement, du pétrole brut en vue de le séparer en différents groupes d'hydrocarbures. Les produits obtenus dépendent directement des caractéristiques du brut traité. On transforme en suite la plupart de ces produits de distillation en produits plus facilement utilisables, en modifiant leurs structures physique et moléculaire par craquage, reformage et par d'autres procédés de conversion, puis on soumet les produits obtenus à divers procédés de traitement et de séparation tels que l'extraction, l'hydrocraquage et l'adoucissement pour aboutir aux produits finis tels que :

- Combustibles gazeux tels que le propane, stockés et transportés sous forme liquide sous pression dans des wagons spécialisés vers les distributeurs.
- Carburants liquides transportés par bateau, train ou pipeline.
- Lubrifiants (huiles moteurs, de transmission, graisses, etc.), généralement expédiés en vrac dans une installation d'emballage hors site.
- Paraffine, utilisée dans le conditionnement de nourriture congelée entre autres.
- Soufre, sous-produit de l'élimination du soufre du pétrole qui contient quelques pour cent de composés organosulfurés.
- Goudron, expédié pour être conditionné hors site.
- Asphalte, utilisé en tant que liant pour le gravier pour former de l'enrobé.
- Coke de pétrole, utilisé par exemple comme combustible ou pour produire des électrodes.
- Composés pétrochimiques, composés organiques qui servent comme ingrédients aux industries chimiques pour produire par exemple des polymères, ou des produits pharmaceutiques. Ces composés sont par exemple l'éthylène ou les hydrocarbures aromatiques benzène-toluène-xylènes (BTX). [4]

Il existe trois types d'installation d'unité de distillation, Le choix de ces types est lié aux deux façons :

- La nature du pétrole brut à traiter.
- Les produits à obtenir.

I.3.1. UNITE DE DISTILLATION ATMOSPHERIQUE AVEC UNE SEULE COLONNE

Ce type de schéma est utilisé pour traiter un pétrole brut à faible teneur en fractions légères et peu sulfureuses, afin d'éviter la corrosion de la colonne principale, qui est très coûteuse [5].

a) Avantage :

- Le schéma est simple.
- On peut utiliser les basses températures (entre 330 et 380 °C) Pour le fractionnement du pétrole, la vaporisation des fractions lourdes s'effectue en présence des coupes légères.
- Ce schéma est compact (c'est-à-dire ne prend pas beaucoup de surface).

b) Inconvénients :

- La capacité de l'installation est petite.
- Cette unité ne traite pas le pétrole léger qui contient beaucoup d'essence à cause d'augmentation de la pression dans la colonne raison pour laquelle il faut une grande épaisseur des parois et le prix de revient augmente.
- Il est difficile de maintenir le régime de la colonne de fractionnement constant (Pression, Température, etc.) si la teneur en essence et en eau varie dans le pétrole.
- C'est une unité destinée pour traiter le pétrole lourd [5].

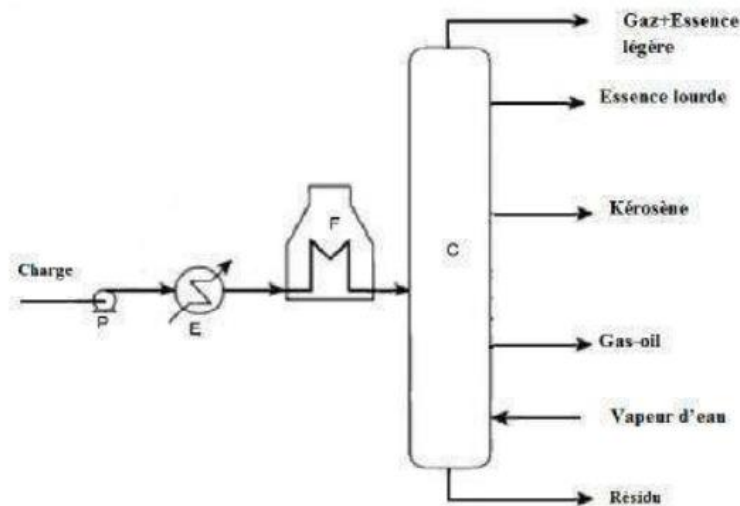


Figure. I.3: Installation de distillation atmosphérique dans une seule colonne [5].

I.3.2. UNITE DE DISTILLATION ATMOSPHERIQUE AVEC PRE DISTILLATION

Ce type de schéma permet de traiter un pétrole brut non stabilisé et sulfureux.

a) Avantages :

- Le schéma est simple et permet de traiter des différents pétroles avec une bonne qualité de fractionnement.
- Le pétrole qui ne contient plus des fractions légères (flashé) ne provoque pas l'augmentation de la pression dans le four et dans la colonne atmosphérique.
- L 'élimination des fractions légères (dans la colonne de distillation) permet de diminuer la puissance du four parce que le débit de brut étêté est inférieur à celui du pétrole brut.
- La capacité de l'installation est élevée.
- Possibilité de traiter les pétroles bruts non stabilisé avec une teneur élevée en soufre.

b) Inconvénients :

- Nécessite d'utiliser une haute température à la sortie du four pour pouvoir évaporer les fractions lourdes dans la deuxième colonne.
- La consommation d 'énergie est supérieure de 40% par rapport au schéma à seule colonne.
- Il faut avoir une colonne supplémentaire, deux pompes supplémentaires pour charger le four et pour le reflux froid.
- Complexité de l'unité [5].

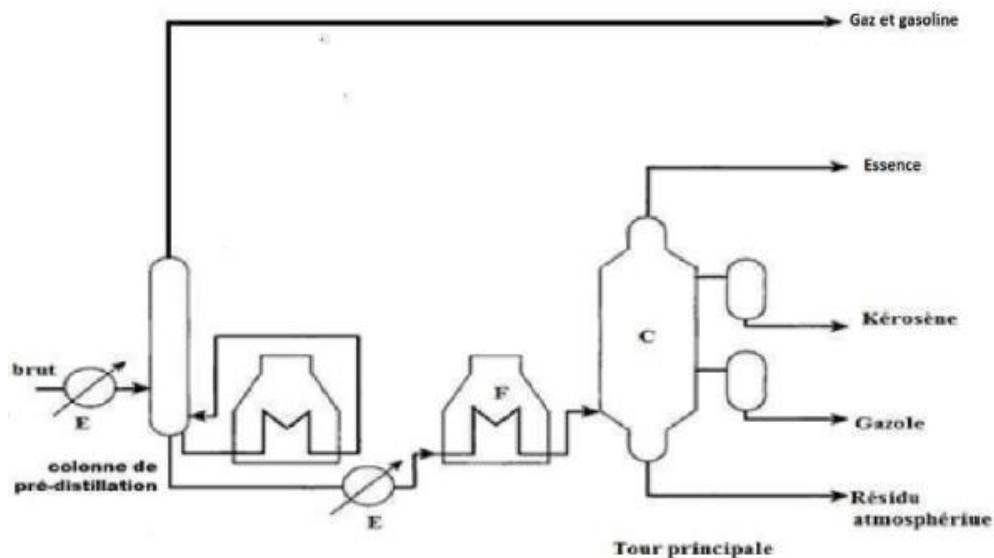


Figure. I.4: Installation de distillation atmosphérique avec une colonne pré-distillation [5].

I.3.3. UNITE DE DISTILLATION ATMOSPHERIQUE AVEC UN BALLON FLASH

Cette installation consiste à traiter une charge contenant une quantité importante en fractions légères.

a) Avantages :

- Grande capacité de l'unité.
- Possibilité de traiter les pétroles légers (mais à condition d'un gaz ne dépasse pas 1.5% de pourcentage).
- Evaporation préalable de l'essence légère du pétrole diminue la capacité du four.
- Absence de la pression exagérée dans le système four-pompe.

b) Inconvénients :

- Si la teneur en fractions légères varie, la marche de la colonne est mauvaise.
- La complexité et l'impossibilité de distiller le pétrole brut riche en composés Sulfureux [5].

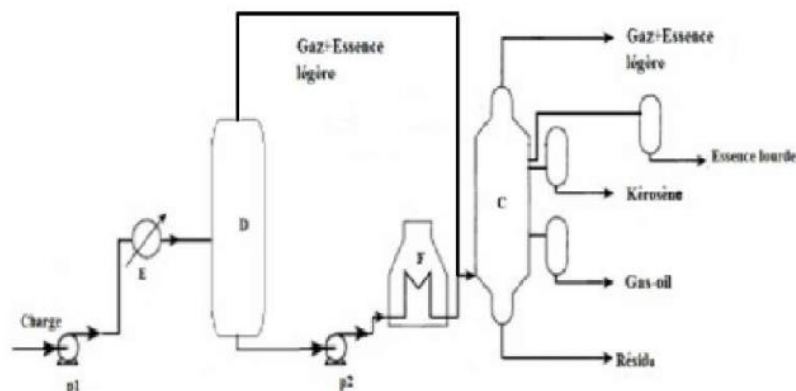


Figure. I.5. Installation de distillation atmosphérique avec un ballon de flash [5].

I.4.1. LA DISTILLATION ATMOSPHERIQUE

Comme son nom l'indique, cette distillation s'effectue sous une pression atmosphérique. Elles produisent dans une tour de distillation atteignant entre 50 et 60 mètres de haut pour 7 mètres de diamètre et comporte environ 50 plateaux de fractionnement. Une telle installation permet le traitement de jusqu'à 30000 tonnes de pétrole par jour. Pour se faire, on introduit dans la colonne du pétrole brut à une température de 380°C. Dans les tours de distillation atmosphérique, le pétrole brut dessalé est préchauffé en utilisant la chaleur recyclée provenant des procédés. Cette charge est ensuite acheminée vers un réchauffeur à chauffage direct, puis vers le bas d'une colonne de distillation verticale, à des pressions légèrement supérieures à la

pression atmosphérique et à des températures allant de 343 °C à 371 °C, pour éviter tout craquage thermique indésirable qui se produirait à des températures plus élevées. Les fractions légères (à bas point d'ébullition) se diffusent dans la partie supérieure de la tour, d'où elles sont soutirées en continu et acheminées vers d'autres unités en vue de subir un traitement plus poussé avant d'être mélangées et distribuées. Les fractions ayant les points d'ébullition les plus bas, comme le gaz combustible et le naphta léger, sont soutirées au sommet de la tour sous forme de vapeurs. Le naphta, ou essence de distillation directe, est repris à la partie supérieure de la tour comme produit de tête. Ces produits sont utilisés comme matières premières et de reformage, essences de base, solvants et gaz de pétrole liquéfiés. Les fractions ayant un intervalle d'ébullition intermédiaire, dont le gasoil, le naphta lourd et les distillats, sont soutirées latéralement dans la section médiane de la tour. Elles sont soumises à des opérations de finition en vue d'être utilisées comme kérosène, carburant diesel, mazout, carburateurs, matières premières des unités de craquage catalytique et essences de base. Certaines de ces fractions liquides sont débarrassées de leurs produits plus légers qui sont réinjectés dans la tour comme reflux descendants. Les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé (appelées résidus, queues de distillation ou résidus de première distillation) qui se condensent ou qui restent dans la partie inférieure de la tour sont utilisées comme fiouls ou matières premières pour les unités de production de bitume ou de craquage, ou sont acheminées vers un réchauffeur et une tour de distillation sous vide pour subir un fractionnement plus poussé [6].

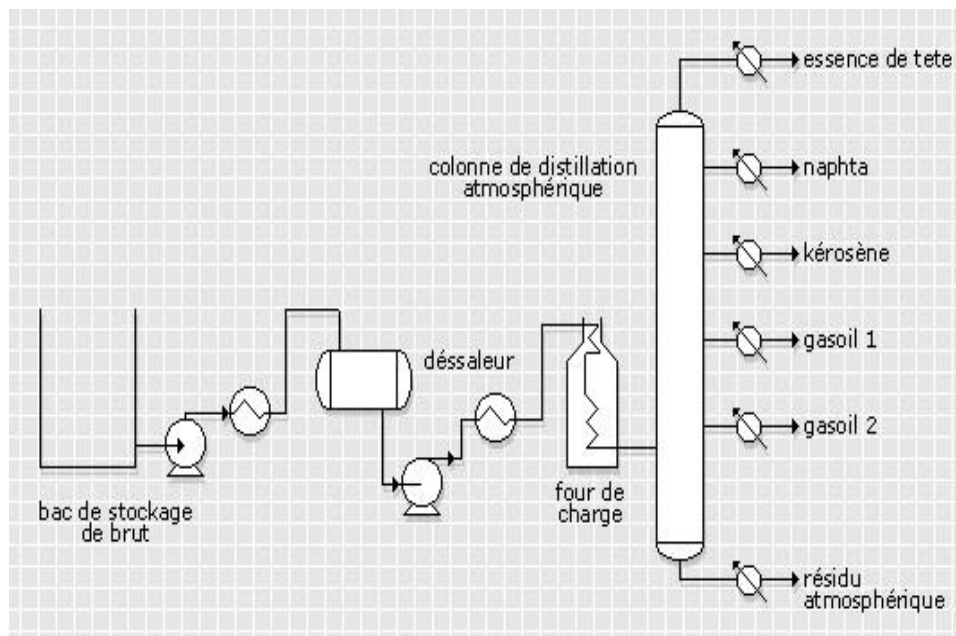


Figure I.6 : Schéma du procédé de distillation atmosphérique [6].

I.4.1.1. DESCRIPTION DE LA COLONNE DE DISTILLATION ATMOSPHERIQUE

La colonne de distillation est un appareil cylindrique vertical avec de hauteur qui varie entre 40 et 50 m. Elle est munie des cloisons horizontales appelées plateaux qui ont pour rôle d'assurer un contact intime entre le liquide et le vapeur de façon à permettre l'équilibre des phases à la suite des transferts de chaleur et de matière, Elle se divise en trois zones :

A. Zone d'alimentation ou zone de flash

C'est la zone d'injection de la charge chauffée à une température de 350°C, ou s'effectue la séparation en phase liquide et en phase vapeur. Elle doit assurer une bonne séparation des phases et protéger les parois contre l'érosion, pour ce là, la matière première entre par des tubulures tangentielles et se dirige vers le centre en spirale grâce à une plaque métallique placée verticalement. Il est compris entre le 5^{eme} et le 6^{eme} plateau [6].

B. Zone de rectification :

Elle contient des plateaux pour permettre la rectification. Le nombre de plateaux dépend de la nature de la charge à traiter et des fractions qu'on veut obtenir (entre 22 et 45).

C. Zone d'épuisement :

Dans cette zone s'accumule la partie la plus lourde du pétrole. C'est le résidu atmosphérique qui servira de charge pour la distillation sous vide dans lequel on injecte la vapeur d'eau pour éliminer les constituants légers volatils. Cette zone comprend aussi des plateaux dont le nombre varie de (6 à 8) [6].

Pour que la colonne fonctionne normale et pour l'augmentation de la qualité des produits on utilise :

Avantage :

- Ils diminuent la quantité de vapeur au sommet de la colonne ce qui implique la diminution du diamètre de la colonne.

- L'augmentation de la capacité de la colonne à cause de la diminution de la quantité de vapeur.

Inconvénients :

On prévoit des plateaux supplémentaires.

Diminution de la quantité des soutirages latéraux encadrant ces reflux

I.4.2. LA DISTILLATION SOUS VIDE

L'installation de distillation sous vide (DSV) a pour but de séparer le résidu atmosphérique en plusieurs coupes pétrolières. Le découpage réalisé dépend de la composition du résidu atmosphérique et des utilisations ultérieures des différentes coupes obtenues.

L'opération sous vide permet d'abaisser les températures de distillation et d'éviter ainsi la dégradation thermique des hydrocarbures à haute température d'ébullition. Elle permet de ne pas dépasser 400-430 °C qui est, dans ce type d'unité, l'ordre de grandeur de la température limite de stabilité des hydrocarbures. Le vide est assuré par un dispositif d'aspiration des gaz résiduels en tête de colonne. Le gasole et les distillats sous vide « spindle ou huile légère (SPO), huile mi-visqueuse (MVO) et huile visqueuse (VO) », sont soutirés latéralement et le résidu sous vide est obtenu en fond de colonne. Le contrôle de la qualité des produits soutirés fait appel aux essais normalisés suivants : [7]

- Gasole sous vide - point de trouble
- Distillats huile - viscosité, point d'éclaire
- Résidu sous vide - Viscosité, pénétrabilité
- Le schéma présenté par la figure I.5 ci-après, montre les équipements principaux constituant l'opération de distillation sous vide.

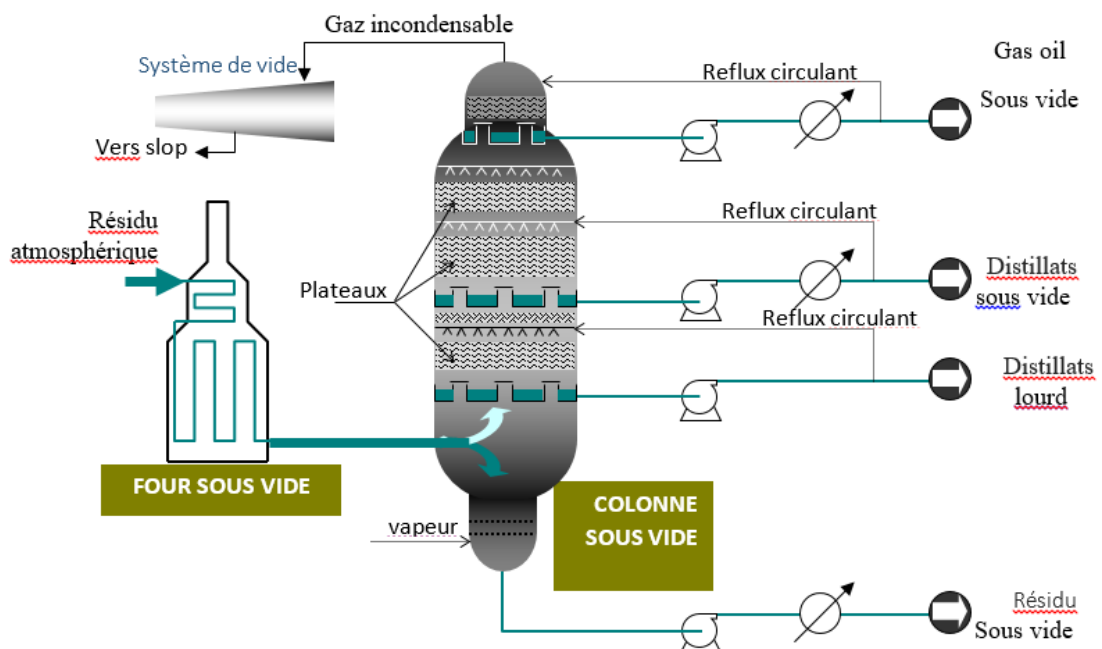


Figure I.7 : Schéma simplifié de la distillation sous vide [8].

I.4.3. L'AMELIORATION DE LA QUALITE DANS LES RAFFINERIES

La transformation des coupes au sein des différentes unités de raffinage afin de répondre notamment à la demande importante en produits légers sophistiqués (40% de la demande totale de produits raffinés), les coupes subissent un certain nombre de transformations et d'améliorations qui s'effectuent au sein de plusieurs unités de raffinage. Les raffineries européennes ont dû s'adapter à la croissance de la demande de gazole par rapport à l'essence.

❖ Coupes lourdes (environ 40% du pétrole brut)

Les résidus sous vide sont transformés par viscoréduction ou « visbreaking ». Cette opération s'effectue en phase liquide entre 450°C et 500°C sous une pression comprise entre 5 et 20 bars. Il s'agit d'un craquage thermique. Il permet d'obtenir des bitumes.

Les distillats sont transformés par craquage catalytique. Cette opération s'effectue à haute température (500°C), en présence d'un catalyseur (substance favorisant les réactions chimiques). Ce traitement permet d'obtenir des fiouls lourds [9].

❖ Coupes moyennes (environ 35% du pétrole brut)

Le gazole léger, le gazole lourd mais aussi une partie des kérosènes sont améliorés par hydrodésulfuration. Cette opération est un traitement à l'hydrogène dont le but est de réduire la teneur en soufre de la coupe gazole.

La coupe de kérosène issue d'un brut contenant du soufre est améliorée par hydrotraitement. En présence de l'hydrogène contenu dans l'eau, de l'hydrogène sulfuré se forme et sépare ainsi le soufre de la coupe de kérosène. Il permet d'obtenir du kérosène adouci. Le traitement au Mérox permet, par un procédé à la soude, de rendre inoffensif le soufre des kérosènes peu sulfurés.

- Coupes légères (entre 20 et 25% du pétrole brut) Les essences lourdes sont améliorées par le procédé de craquage catalytique permettant d'obtenir des supercarburants pour automobile (SP95, SP98, etc.). En vue d'obtenir ces mêmes supercarburants, les essences légères sont améliorées par :
- Isomérisation, procédé qui consiste à compenser une perte en indice d'octane due à la réduction légale de la teneur en plomb des essences ;
- Alkylation, procédé inverse du craquage qui conduit à l'augmentation du nombre d'atomes de carbone d'un composé organique.

Le naphta est amélioré par hydrotraitement afin d'en extraire le soufre. Les gaz qu'il contient sont ensuite éliminés dans un « stabilisateur », puis séparés en deux fractions. Le naphta léger est stocké pour servir de mélange à la fabrication de carburants et le naphta lourd permet

d'alimenter l'unité de reformage catalytique. La coupe de naphta hydrotraitée peut également être envoyée dans un vapocraqueur si elle est utilisée pour la pétrochimie.[9]

Les gaz combustibles vont au four de la raffinerie. Le propane et le butane (GPL) ne nécessitent pas de transformation ou d'amélioration particulière.

I.5. LES TYPES D'INSTALLATIONS D'UNITE DE DISTILLATION

I.5.1. UNITE DE DISTILLATION DE PETROLE BRUT (CDU)

C'est la première unité de traitement dans pratiquement toutes les raffineries de pétrole. La CDU distille le pétrole brut entrant en diverses fractions de différentes plages d'ébullition, dont chacune est ensuite traitée dans les autres unités de traitement de la raffinerie. La CDU est souvent appelée unité de distillation atmosphérique car elle fonctionne légèrement au-dessus de la pression atmosphérique. Les produits de la CDU comprennent l'essence, le kérosène, l'huile diesel légère, l'huile lourde diesel, l'huile lourde ... etc [10].

Application de CDU :

1. Largement utilisé dans le domaine de la raffinerie de pétrole.
2. L'essence, le diesel, le kérosène peuvent être obtenu dans ce processus.
3. Les différents composants sont collectés et utilisés séparément.

Avantage de CDU :

1. Méthode de fabrication avancée et qualité
2. équipements CDU sont inspectés sous la norme ASME.
3. services professionnels, prix économique, délai de livraison court
4. Peut assurer l'utilisation complète des différents composants pour réduire la consommation d'énergie.



Figure I.8: Unité de distillation de pétrole brut (CDU) [10].

I.5.2. UNITE DE DISTILLATION SOUS VIDE (VDU)

Unité de distillation sous vide (VDU) : distille davantage l'huile résiduelle du fond de l'unité de distillation de pétrole brut. La distillation sous vide est réalisée à une pression bien inférieure à la pression atmosphérique. L'unité de distillation sous vide est largement utilisée pour séparer une substance décomposée, oxydée ou polymérisée à une température très inférieure au point d'ébullition à l'état CDU [10].

I.5.2.1. APPLICATION DE VDU

1. Largement utilisé dans le domaine de la raffinerie de pétrole.
2. L'unité de visualisation du PCC a une efficacité séparée élevée.
3. Les poids lourds sont ensuite séparés pour obtenir un produit de pureté pure, de manière à augmenter le rendement du produit.[10]

Avantages de VDU :

1. Méthode de fabrication avancée et qualité
2. Services professionnels, prix économique, délai de livraison court
3. L'équipement de VDU est inspecté sous la norme d'ASME



Figure I.9: unité de distillation sous vide [10].

I.5.3. L'UNITE DE CRAQUAGE CATALYTIQUE FLUIDE (FCC)

Unité de craquage catalytique des fluides (FCC) : La FCC est l'un des processus de conversion les plus importants utilisés dans le processus de raffinage du pétrole. Le but de l'unité de FCC est de transférer le pétrole brut lourd dans l'huile légère. Sous l'action de la chaleur et du catalyseur, améliore les fractions lourdes et à point d'ébullition élevé de la distillation du pétrole brut en les transformant en produits plus légers et à plus bas point d'ébullition, comme le gaz de craquage, l'essence et le gasoil etc [10].



Figure. I.10 : FCC, Unité liquide de craquage catalytique.

Application de FCC

1. Beaucoup de produits incluent l'éthylène, l'essence, le diesel, le diesel lourd, l'huile de boue ... etc. pourraient être obtenue en employant FCC.

2. Le FCC de PCC à une haute efficacité catalytique.

3. L'une des principales méthodes de traitement secondaire de l'huile, dans le rôle de haute température et de catalyseur pour faire la réaction de craquage d'huile lourde, dans le gaz de craquage, l'essence et le diesel.

Avantages de FCC

1. Le processus de soufflage d'air peut faire la régénération du catalyseur, le recyclage.
2. La chaleur de réaction subséquente est fournie par un catalyseur régénérateur chaud pour réduire la consommation d'énergie et de grands avantages économiques [10].

I.6. CONCLUSION

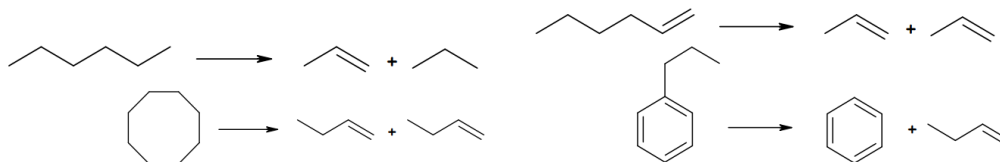
Le secteur du raffinage pétrolier est soumis à plusieurs contraintes qui obligent les exploitants à modifier leurs orientations de production. Les exigences de qualité pour les produits finis sont de plus en plus fortes. Les types de pétrole brut exploités s'élargissent y compris vers des pétroles lourds et des pétroles non conventionnels (ex : sables bitumineux, schistes bitumineux). Les pressions économiques poussent à une valorisation maximum de chaque baril à un coût notamment énergétique plus bas. Au cœur des préoccupations environnementales, l'industrie du raffinage est contrainte de s'adapter régulièrement à des normes émanant d'institutions comme la Commission européenne ou l'EPA (*Environmental Protection Agency*).

CHAPITRE II :
RÉACTEUR CATALYTIQUE

II.1. CRAQUAGE

Convertir les grosses molécules d'hydrocarbures (coupes C14-70) en petites molécules ramifiées, cycliques ou aromatiques (légères).

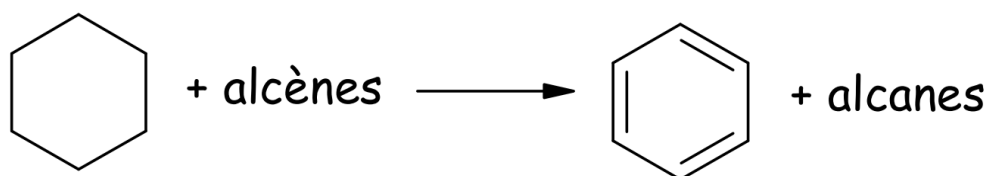
✓ Réactions de coupure de liaison C-C.



✓ Réactions d'isomérisation



✓ Réactions de transfert d'hydrogène



II.1. CATALYSEUR

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction sans modifier son enthalpie libre de réaction (l'équilibre). Il vaut mieux adopter cette définition que de dire que le catalyseur accélère la réaction sans être lui-même consommé ou modifié. Il peut en effet s'empoisonner ou vieillir. Généralement, les réactions catalysées sont utilisées pour accroître la vitesse d'un procédé chimique spécifique. Le rôle du catalyseur est de permettre un déroulement différent de la réaction, en limitant l'énergie requise. Pour ce faire, la substance catalytique interagit avec le réactif pour former un composé intermédiaire. Ce composé est transitoire : une fois formé, il se casse, laissant intactes les espèces chimiques de catalyse. À la fin de la réaction, les catalyseurs ne sont pas affectés en termes de structure chimique ou de masse [11].

Il existe deux grands types de réaction catalysée:

- Réaction catalysée hétérogène : lorsque le catalyseur et le réactif existent sous deux phases différentes (ex. : catalyseur solide et réactif en solution).
- Réaction catalysée homogène : lorsque le catalyseur et le réactif existent sous la même phase (ex. : ils sont dissous dans la même solution).

II.2. RÉACTIONS CATALYTIQUES FLUIDE-SOLIDE

II.2.1. GRAIN DE CATALYSEUR

Le courant de fluide réactif parcourt le réacteur en passant entre les grains catalytiques. On représente (figure 3) les étapes successives suivies par les molécules de réactifs pour accéder à un site catalytique actif au cœur d'un pore de grain, et pour réagir [12].

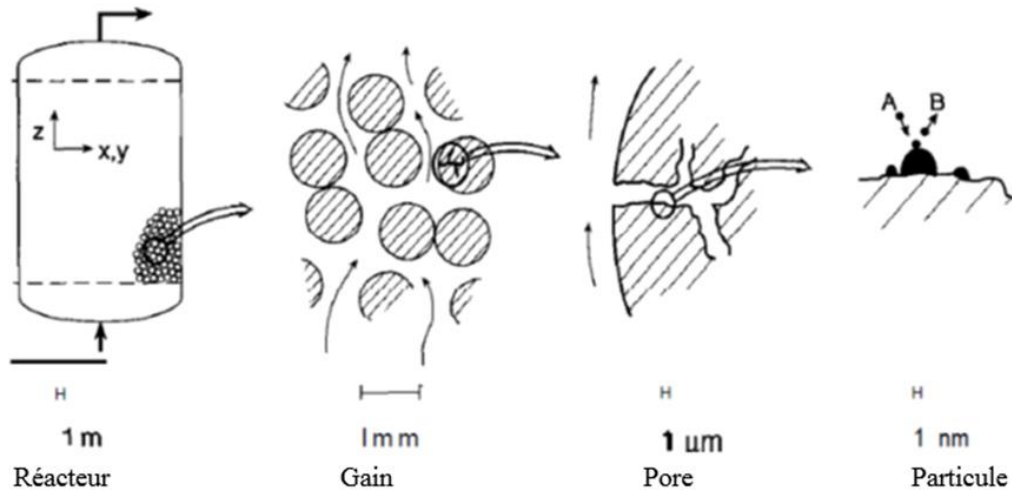


Figure II.1 : Différentes Échelles de tailles dans un réacteur catalytique à lit tassé [13].

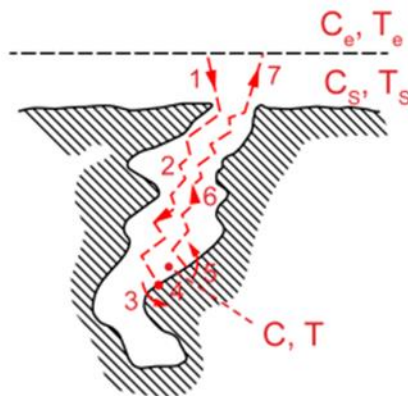


Figure II.2 : Sept étapes lors d'une réaction catalysée par un solide : 1,7 transport externe ; 2,6 : transport interne ; 3,5 : adsorption/désorption ; 4 réactions [13].

De même, d'un point de vue thermique, la réaction a lieu dans les pores du grain, où la température va augmenter (si la réaction est exothermique), puis ce flux thermique va se propager par conduction dans le catalyseur, puis par transfert externe à travers la couche-limite fluide autour du grain. La surface active du catalyseur doit être le plus grand possible pour favoriser la réaction [13].

II.3. MISE EN ŒUVRE DES RÉACTIONS CATALYTIQUES DANS L'INDUSTRIE

Le catalyseur peut être mis en œuvre sous forme de lit fixe ou bien en suspension (agitation, lit fluidisé ou transporté). Ce second mode de mise en œuvre ne convient que pour des grains de catalyseurs relativement petits ($50 \mu\text{m}$ à 1 mm). Pour le cas du lit transporté, les particules doivent faire moins de $0,5 \text{ mm}$, avoir une faible densité et on les utilise en faible concentration (environ dix fois moins que dans un lit fixe) [14].

II.4. TYPES DES CATALYSEURS

On distingue donc trois principales catégories de technologies pour les réacteurs permettant la mise en œuvre de la catalyse hétérogène :

- ❖ Lit fluidisé ou transporté,
- ❖ Lit fixe,
- ❖ Lit structuré.

Différents critères permettent de sélectionner le réacteur le mieux adapté en fonction de l'application visée : technologie rendant possible un échange thermique important, ou coût opératoire global (souvent lié à la perte de charge sur l'appareil, à la récupération des particules catalytique, ou encore au remplacement régulier du catalyseur, dû à sa désactivation).

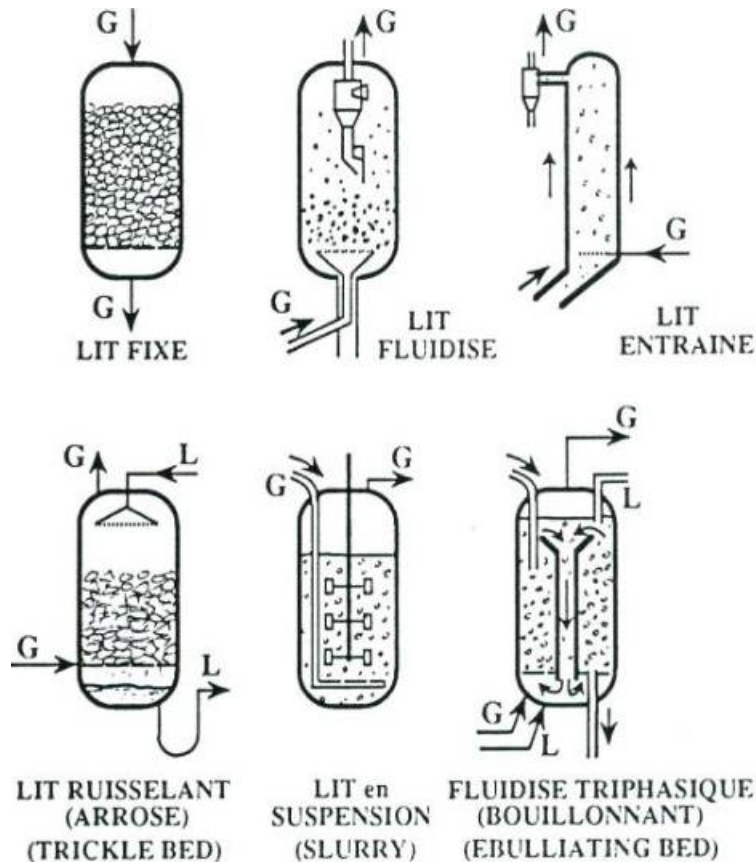


Figure. II. 3 : Différents types de réacteurs à catalyseur [13].

II.4.1. LES RÉACTEURS À LIT FLUIDISÉ OU TRANSPORTÉ

Ils renferment des grains de catalyseurs fins, de taille caractéristique de quelques centaines de microns. Ces grains sont mis en mouvement dans le réacteur en imposant en pied de réacteur un débit élevé (il s'agit en général d'un gaz).

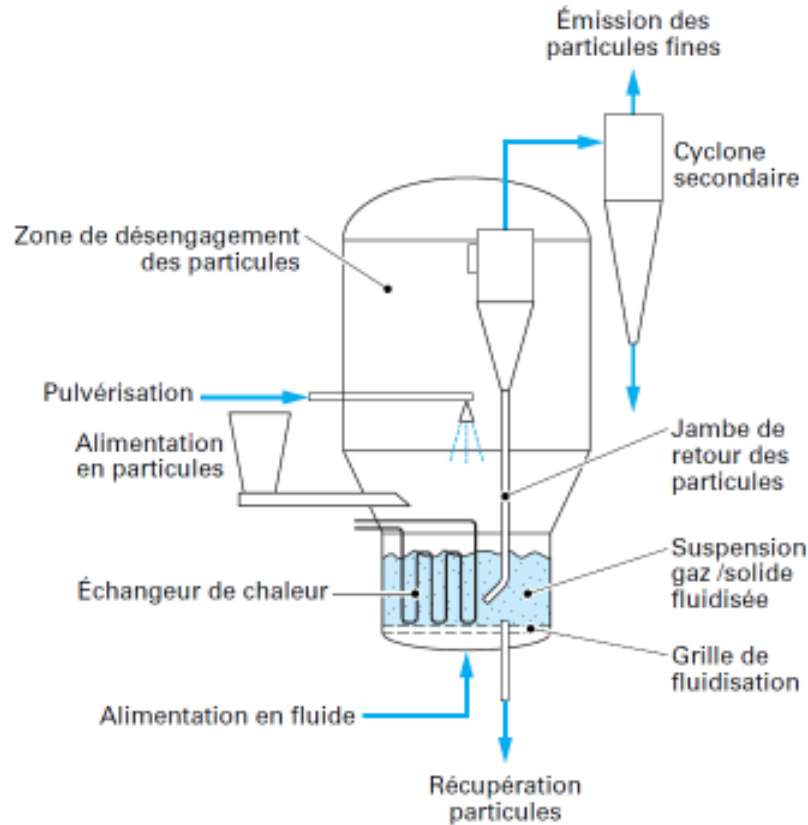


Figure. II. 4 : Lit fluidisé et ses périphériques les plus courant [12].

Au-delà d'une certaine vitesse, les particules de catalyseur sont entraînées hors du réacteur et un dispositif de recirculation doit être mis en place. Cette dernière configuration est en particulier utilisée en craquage catalytique (procédé FCC) où la désactivation du catalyseur par cokage est très rapide, imposant des temps de séjour du solide très courts (de quelques secondes) dans le réacteur principal (dit à lit « entraîné »). Le catalyseur est régénéré par combustion dans une unité à lit fluidisé avant d'être recyclé vers le réacteur de craquage. Dans ce procédé, le catalyseur assure en fait deux fonctions : en plus de sa participation à la réaction chimique, il joue de rôle de vecteur thermique. Ainsi, la chaleur emmagasinée par le catalyseur lors de la combustion (exothermique) du coke permet de vaporiser la charge et d'apporter l'énergie nécessaire à la réaction (endothermique)[12].

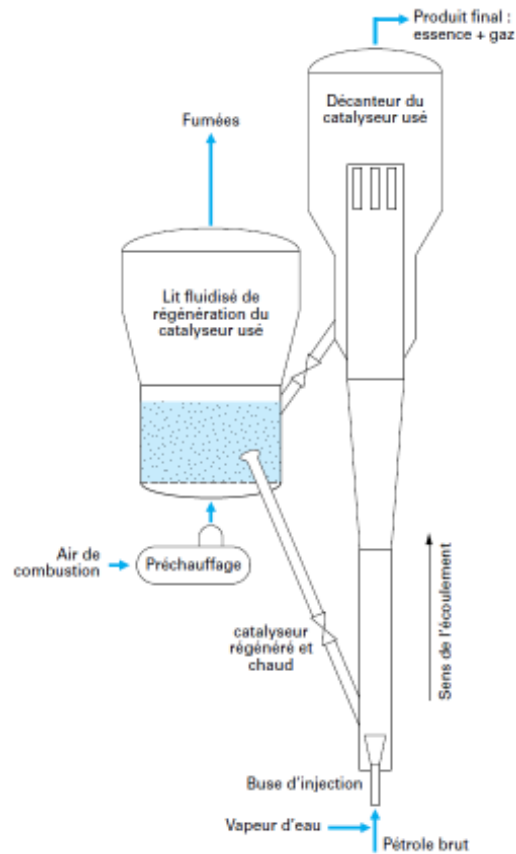


Figure. II. 5 : Lit circulant constitué d'un lit transporté (à droite) en boucle avec un lit fluidisé : exemple du craquage catalytique du pétrole brut [12].

II.4.2. LES RÉACTEURS À LIT FIXE

Très fréquemment utilisés pour le traitement de dérivés du pétrole, ces réacteurs consistent en un empilement de grains catalytiques de taille millimétrique.



Figure. II. 6 : Exemple de chargement de catalyseur extrudé de type trilobes (à gauche) et billes (à droite) [12].

La charge à traiter, qui peut être une phase gaz, une phase liquide, est introduite en haut de réacteur ou en pied de réacteur. Lorsque les divers réactifs doivent être apportés simultanément par une phase gaz et une phase liquide, le fonctionnement du réacteur peut se faire en co-courant ou en contre-courant: la configuration la plus fréquemment utilisée est celle à co-courant descendant des phases (on parle alors de « lit ruisselant »).

II.4.3. LES RÉACTEURS STRUCTURÉS

Ces réacteurs ont pour but de diminuer les échelles offertes aux phénomènes de transport et de transfert, en canalisant l'écoulement dans des conduites fines ou dans des milieux macro-poreux (nid d'abeilles, mousses solides, etc), imprégnés de substance catalytique ou recouverts de dépôt catalytiques de quelques dizaines de microns d'épaisseur. Les illustrations ci-dessous montrent des exemples de mousses métalliques servant de support catalytique (aire spécifique = 500 à 6000 m²/m³) [14].

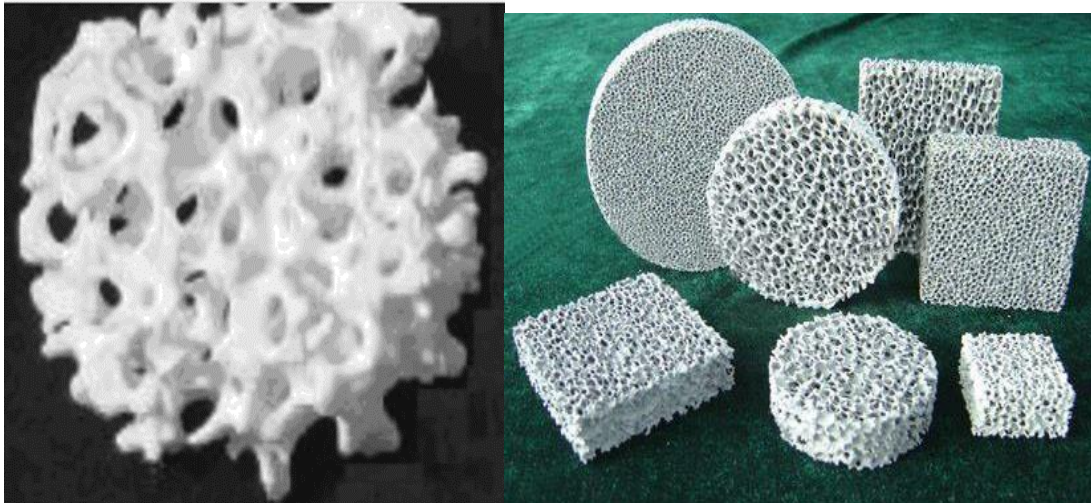


Figure. II. 7 : Schémas de mousse de céramique servant de support catalytique [14].

II.5. CHOIX DE LA TECHNOLOGIE DE RÉACTEUR À SOLIDE CATALYTIQUE

Le logigramme suivant propose une démarche systématique afin de sélectionner le réacteur à catalyseur solide adapté à l'application considérée. Lorsque la vitesse de réaction est faible, c'est très probablement elle qui contrôlera la vitesse globale, il est donc utile de tenter de favoriser les transferts : les grosses particules sont préférables car elles génèrent moins de perte de charge et le lit fixe est le réacteur le plus simple. Lorsque le catalyseur se désactive rapidement, il faut pouvoir le régénérer souvent : un lit mobile sera préférable, mais il faut pouvoir séparer le catalyseur et le fluide. Lorsqu'il n'y a pas de problème de sélectivité, un réacteur agité sera préféré. On choisira un réacteur proche du piston si le produit recherché est un intermédiaire

réactionnel. Lorsque le transfert interne est lent, on a intérêt à utiliser des catalyseurs avec imprégnation en coquille (et non dans la masse).

Lorsqu'il y a un risque d'emballement, il faut prévoir un refroidissement partout (faisceau multitubulaire) ; sinon, pour une "simple" réaction exothermique, des échangeurs intermédiaires peuvent suffire. La fluidisation permet un meilleur contrôle de la température que le lit fixe, mais c'est plutôt un réacteur de type agité, donc en cas de problème de sélectivité ou d'emballement, il n'est pas bien adapté [15].

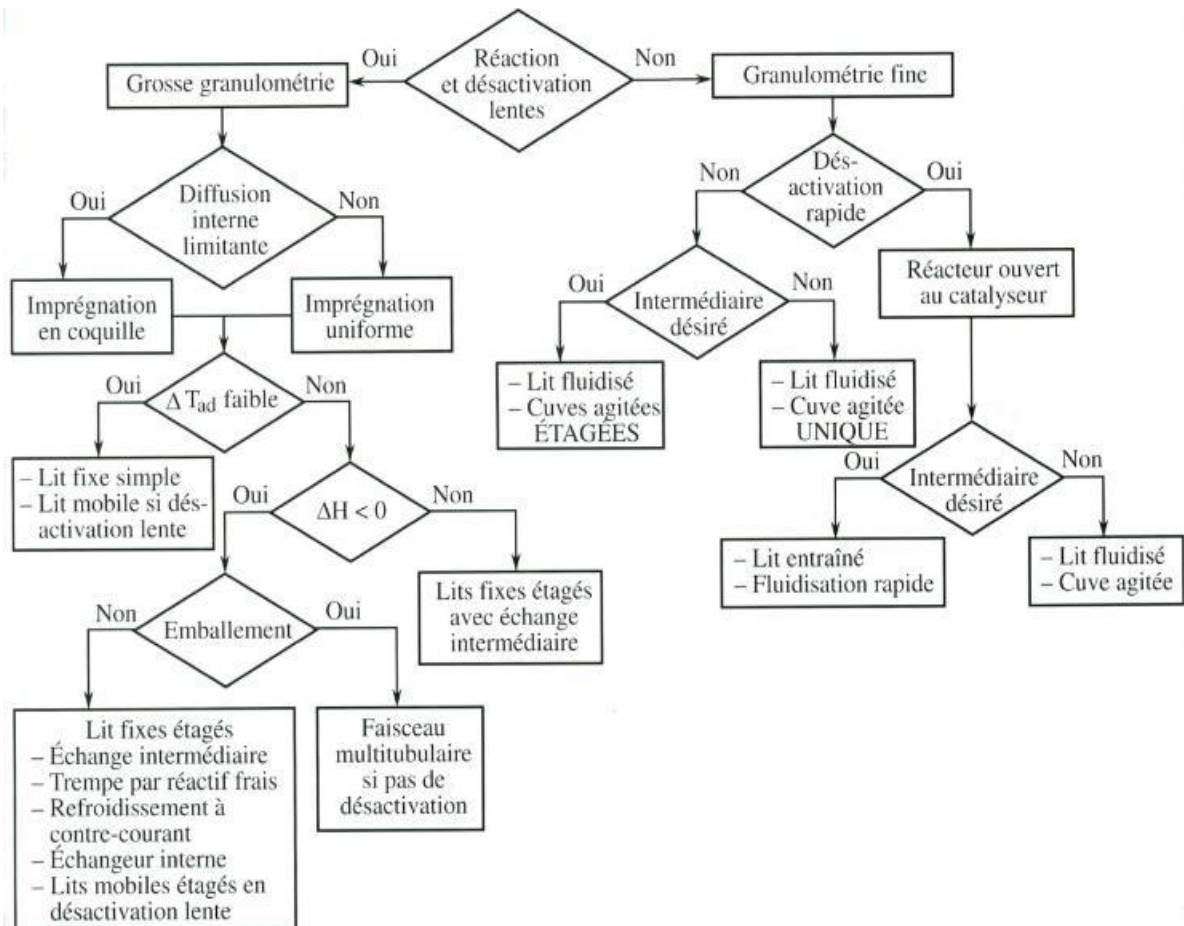


Figure. II. 8 : Choix du type de réacteur à catalyseur solide [12].

II.6. DÉSACTIVATION DES CATALYSEURS

Les catalyseurs ont une vie longue et active mais ils ne sont pas éternels. Ils peuvent perdre leur activité ou leur sélectivité pour plusieurs raisons [16,17].

II.6.1. EMPOISONNEMENT

Le poison du catalyseur est une substance qui réduit son activité en s'adsorbant sur ses sites actifs. On parle d'empoisonnement temporaire lorsque le poison est lentement désorbé et d'empoisonnement permanent lorsqu'il ne désorbe pas [17].

II.6.2. ENCRASSEMENT

L'encrassement décrit un blocage physique des sites tel que le dépôt de coke (1 à 14% de m_{cat}). Il se produit à cause des réactions secondaires entre des réactifs/produits ce qui conduit à la formation de coke.

II.6.3. DIMINUTION DE L'AIRE ACTIVE PAR FRITTAGE

Le frittage est un processus physique irréversible qui conduit à la réduction de l'aire active, il se traduit par une migration des petites cristallites qui se rassemble en cristaux de taille supérieure [17].

II.6.4. PERTE DES ESPÈCES ACTIVES

Les espèces actives peuvent se convertir en espèces moins actives ou moins sélectives (par exemple lorsqu'un catalyseur métallique forme un alliage avec les impuretés métalliques, ou interagit avec le support).

II.6.5. DÉSACTIVATION DU CATALYSEUR PAR USURE

II.6.5.1. DOMMAGES MÉCANIQUES

L'usure et l'abrasion cause la perte du catalyseur ce qui conduit à une perte de surface spécifique par écrasement irréversible.

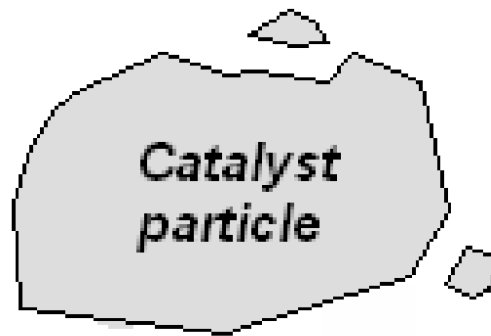


Figure II.9 : Écrasement de catalyseur.

Il se produit Pendant le transport, le stockage, l'emballage, l'utilisation :

- Remplissage et vidange des tonneaux et des réacteurs
- Dans le réacteur : poids de la colonne de particules
- Usure dans les systèmes en mouvement (lits fluides, etc...)

Pendant le démarrage ou l'arrêt du procédé :

- ✓ Variations de température (chocs thermiques)
- ✓ Transformations chimiques :

II.7. CONCLUSION

La catalyse hétérogène est en effet impliquée dans de multiples procédés industriels allant de la préparation des carburants de haut indice d'octane (raffinage du pétrole) à celle de composés organiques très divers (pétrochimie). Les produits carbonés lourds bloqués sur leur surface responsable de leur désactivation étant aisément éliminés.

CHAPITRE III :
MODELISATION ET OUTILS DE SIMULATION.

III.1. INTRODUCTION

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Plusieurs simulateurs et code du calcul ont été développés pour résoudre les problèmes complexes dans le cas où le calcul manuel s'avère impossible.

III.2. LE MODÈLE CINÉTIQUE

La formulation d'un modèle cinétique qui inclut toutes les réactions chimiques responsables du craquage catalytique du gazole est extrêmement difficile et, par conséquent, les chercheurs regroupent les composants en morceaux pour faciliter la prise en compte des différentes fractions pétrolières.

Le modèle cinétique présenté dans la figure III.1 est la décomposition du gazole en gaz, coke et essence. Le craquage du gazole pour former de l'essence, des gaz et du coke est considéré comme une réaction de second ordre, tandis que le craquage de l'essence pour former des gaz et du coke est considéré comme une réaction de premier ordre

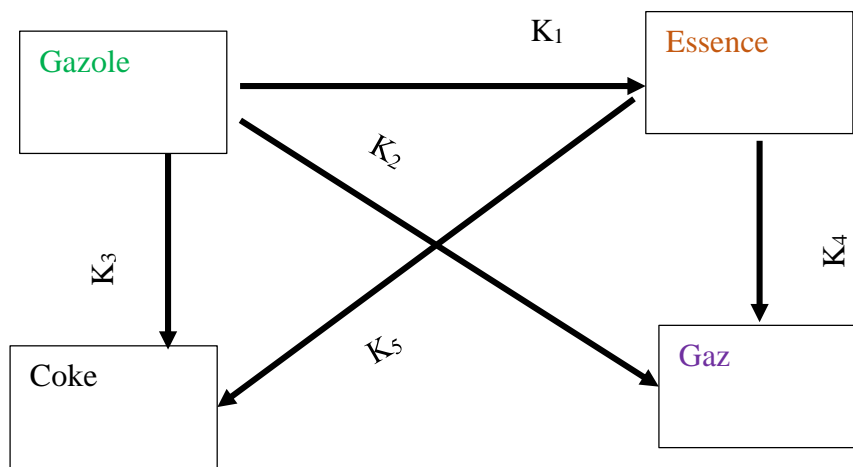


Figure.III.1. Modèle à quatre blocs des réactions de craquage du gazole [18].

Dans la **Figure III. 1**, K₁, K₂, K₃, K₄ et K₅ représente les constantes de vitesse globales pour les réactions de craquage tandis que leurs paramètres cinétiques sont indiqués dans le tableau IV.1.

$$K_1 = k_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} \quad (\text{III.1})$$

$$K_2 = k_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} \quad (\text{III.2})$$

$$K_3 = k_3 e^{\frac{-E_3}{RT}} \tag{III.3}$$

$$K_4 = k_4 e^{\frac{-E_4}{RT}} \tag{III.4}$$

$$K_5 = k_4 e^{\frac{-E_5}{RT}} \tag{III.5}$$

Tableau III.1. Paramètres cinétiques pour le craquage du gazole [18].

Réactions	Facteur de fréquence (s ⁻¹) k _i	Energie d'activation E _i	Ordre de la reaction
Gazole → Essence	1457,50	57,359	2
Gazole → C ₁ -C ₄ Gaz	127,59	52,754	2
Gazole → Coke	1,98	31,820	2
Essence → C ₁ -C ₄ Gaz	256.81	65,733	1
Essence → Coke	6.29 × 10 ⁻⁴	66,570	1

III.3. BILAN DE MATIERE À TRAVERS LA COLONNE DE CRAQUER

La colonne montante montrée (Riser) dans la figure III.3 est modélisée comme étant un réacteur en écoulement piston (Figure IV.2) en utilisant le bilan de transport de matière en une dimension (Z).

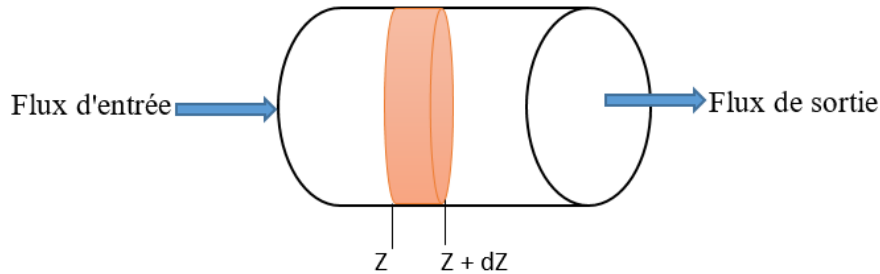


Figure III.2: Représentation graphique du bilan de matière traversant le catalyseur.

$$\frac{dy_{go}}{dz} = \frac{\rho_c \epsilon_c \Omega \phi_c}{F_g} R_{go} \tag{IV.6}$$

$$\frac{dy_{ess}}{dz} = \frac{\rho_c \epsilon_c \Omega \phi_c}{F_g} R_{ess} \tag{VI.7}$$

$$\frac{dy_{gz}}{dz} = \frac{\rho_c \epsilon_c \Omega \phi_c}{F_g} R_{gz} \tag{IV.8}$$

$$\frac{dy_{ck}}{dz} = \frac{\rho_c \epsilon_c \Omega}{F_g} R_{ck} \tag{IV.9}$$

Avec

$$R_{go} = -(K_2 + K_1 + K_3)y_{go}^2$$

$$R_{gs} = -(K_2y_{go}^2 + K_4y_{ess})$$

$$R_{ess} = (K_1y_{go}^2 - K_4y_{ess}^2 - K_5y_{ess}^2)$$

$$R_{ck} = -(K_3y_{go}^2 + K_5y_{ess})$$

III.3.1. PROCESSUS DE MODÉLISATION

Cette partie présente la description de la colonne et le modèle suit dans cette étude, ainsi les paramètres utilisés. On a utilisé des données expérimentales et estimées d'un réacteur catalytique au sien d'une raffinerie du pétrole brut. Pour estimer et optimiser la production et minimiser le rendement de coke. Trois différentes températures (756, 800 et 900 °k) en été utilisées. Les constantes de vitesse "K", ont été calculée à l'aide de l'équation d'Arrhenius.

Pour résoudre les équations ci-dessus on utilise Matlab. Un solveur (ode45) numérique est utilisé comme outil principal pour résoudre les ODE (IV6,...,9).

À cause de la difficulté de ce problème et pour s'en simplifier, des suppositions ont été fait, à savoir :

- Les réactions de craquage sont des réactions endothermiques.
- La température du réacteur est supposée constante.
- Les conditions aux limites à l'entrée et à la sortie de la colonne sont :

$$y(0) = 1 ; (100 \% \text{ de produit}).$$

$$y(1) = 0 ; (\text{Consommation totale de produit}).$$

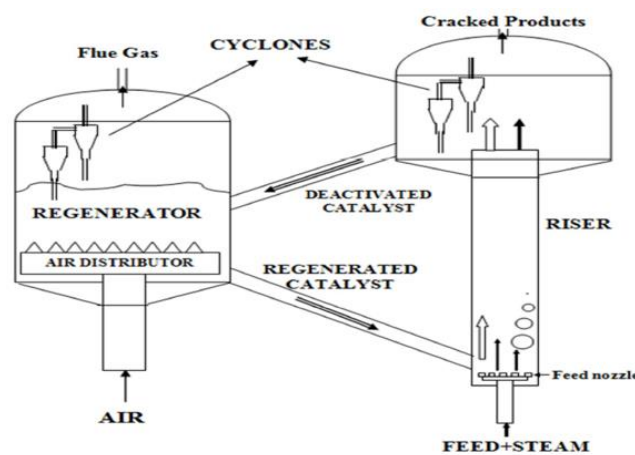


Figure III.3: Unité de craquage catalytique [19].

CHAPITRE IV :
Résultats et discussion

IV. 2. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre on va représenter les résultats obtenus de la simulation de la colonne de catalyseur pour quatre différentes températures. Les équations du bilan de matière ont été combinées avec la cinétique de réaction pour obtenir la fraction pondérale de chaque composant sortant de la colonne montante de réacteur. Le modèle peut prédire les fractions pondérales des composants le long de la hauteur du réacteur à colonne montante.

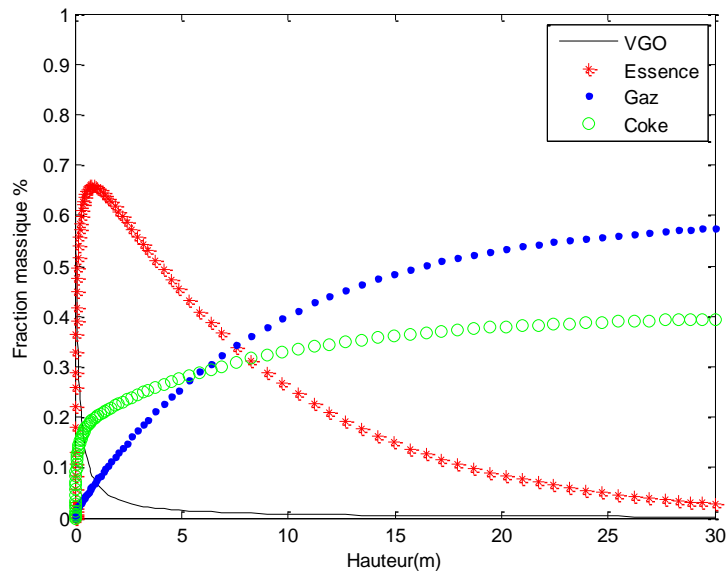


Figure IV.1: Fraction massique des hydrocarbures en fonction de la hauteur du réacteur à 756 K.

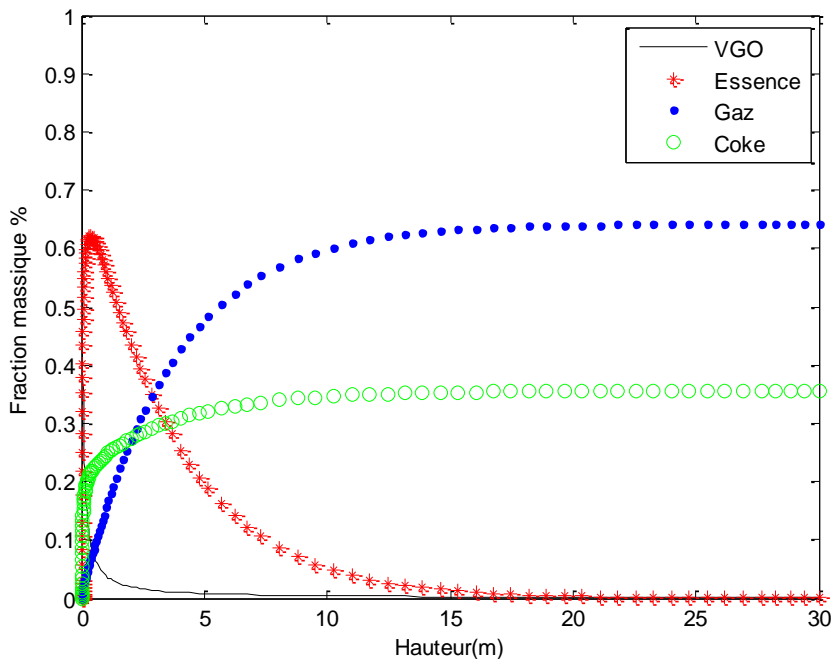


Figure IV.2: Fraction massique des hydrocarbures en fonction de la hauteur du réacteur à 800 K.

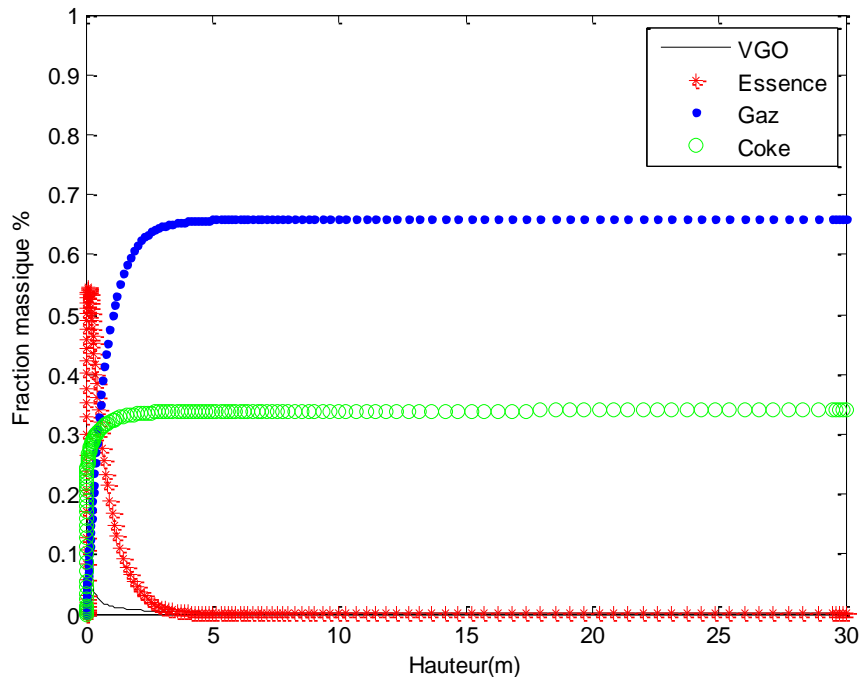


Figure IV.3: Fraction massique des hydrocarbures en fonction de la hauteur du réacteur à 889 K

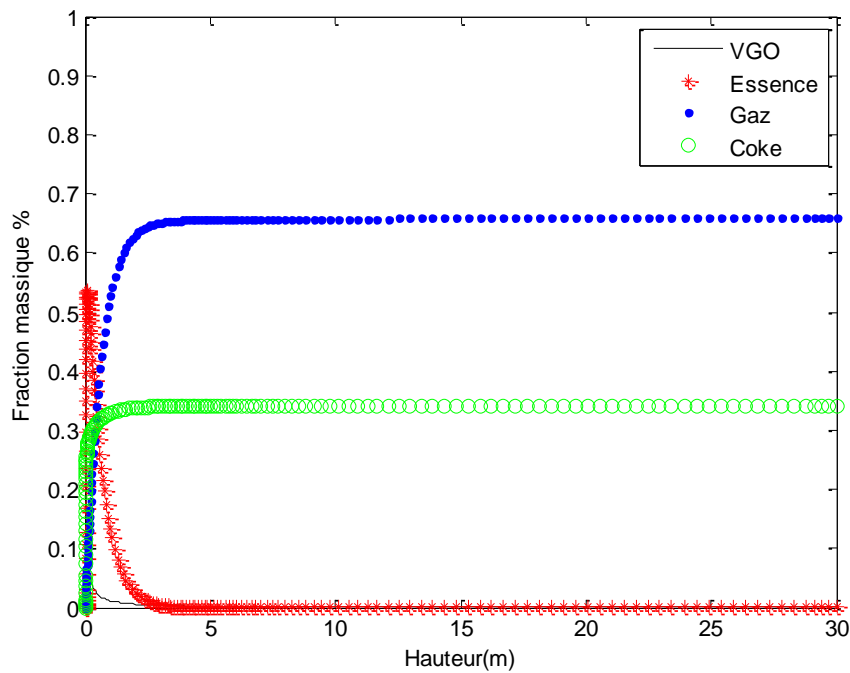


Figure IV.4: Fraction massique des hydrocarbures en fonction de la hauteur du réacteur à 900 K.

Tableau IV.1. Fraction massique à travers la colonne pour quatre différentes températures.

Température =756 K		
Produits	L (m)	Fraction massique (%)
Essence	2	0.68
Gaz	30	0.58
Coke	30	0.4
Température =800 K		
Essence	1	0.62
Gaz	30	0.63
Coke	30	0.36
Température =889 K		
Essence	0.1-0.5	0.55
Gaz	30	0.66
Coke	30	0.34
Température =900 K		
Essence	0	0.54
Gaz	30	0.67
Coke	30	0.34

Les figures représentées ci-dessous montre la variation de fraction de quatre composés, Gazole, Essence, Gaz et Coke en fonction de la longueur de la colonne de catalyseur. Les figures représentent la consommation de Gazole, et la production d'essence comme composé désiré et le Coke comme composé indésiré le long de la colonne.

Les profils de fraction pondérale de produit désiré (Essence) et non désiré (Coke) sous l'effet de quatre températures suivent la même tendance logarithmique en poids de 0 % à l'entrée de la colonne jusqu'à différents pourcentages comme montre le tableau IV.1, à la fin de la colonne. L'augmentation de la production des produits commencent dès les premiers 4 m de la hauteur de la colonne, puis ils finissent par se stabiliser à la fin de la colonne.

On a pu distinguer que l'augmentation de la température entraîne l'augmentation à la fois le rendement en gaz de pétrole liquéfié et le rendement en coke, et diminuer le rendement en essence.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Pour utiliser le pétrole dans les différentes branches industrielles il doit subir des séries du traitement, on les appelle la chaîne du raffinage.

Cette étude présente l'utilisation des données expérimentales et estimées dans un réacteur catalytique au sein d'une raffinerie du pétrole brut. Le modèle de réaction est inspiré de la littérature, et quelques données (longueur de la colonne) de l'industrie de raffinage (FCC) ont été utilisées. Des hypothèses à savoir : l'état d'équilibre chimique, l'échange thermique (isotherme) pour un réacteur à lit fluidisé a été proposé. La distribution de la fraction massique est calculée sous quatre températures différentes 756 K, 800 K, 889k et 900 K. Les constantes cinétiques sont estimées en utilisant l'équation d'Arrhenius.

Les résultats trouvés montrent l'importance de la température employée lors de l'opération de craquage. On a trouvé que l'augmentation de la température entraîne l'augmentation du coke, par conséquent, le coke généralement entraîne la désactivation des réacteurs lors de l'opération de craquage. La meilleure température qui donne une bonne fraction de produit d'essence et une fraction minimale de coke est au voisinage de 800 K.

Comme perspective, ce travail mérite d'être élargir sous les suggestions suivantes:

- Prendre un diamètre variable de la colonne.
- Faire introduire l'échange thermique dans le bilan de matière (transfert non isotherme).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIE

- [1] U.S. Energy Information Administration, « Refinery Yield », sur *tonto.eia.doe.gov*.
- [2] Livre de la société nationale de raffinage de pétrole
- [3] Walther W. Irion, Otto S. Neuwirth et Gunter Alfke, « Oil Refining », *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, 15 janvier 2007 (DOI 10.1002/14356007.a18_051.pub2).
- [4] J.-P. Wauquier, Le raffinage du pétrole - Tome 1, Collectif Technip 1994
- [5] L. BEYROUK OULD MOHAMED. Extraction des aromatiques : Calcul de vérification de la colonne de Benzène de l'unité 200/RA1/K. Mémoire d'ingénieur d'état, université M'hamed Bogara de Boumerdes, 2007.
- [6] Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996: *OSHA Instruction TED 1.15 CH-1* (Washington, DC, US Department of Labor).
- [7] J.P., WAUQUIER, Procédés de séparation Paris : Edition Technip, publication de l'institut français de pétrole, Tome 2, (1998)
- [8] JEAN PIERRE WAUQUIER, 1986, paris, le raffinage du pétrole : pétrole brut produits pétroliers, schéma de fabrication,
- [9] Pierre Trambouze, *Matériels et équipements*, vol. 4, Paris, Technip, coll. « Le raffinage du pétrole », 1999, 7
- [10] WAUQUIER, Jean-Pierre. Raffinage du pétrole (Le). Tome 1. Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication. Editions Technip, 1998.
- [11] J.P. WAUQUIER : Le Raffinage du pétrole brut, Tome 1, Edition TECHNIP 1994 – Paris.
- [12] P. WUITHIER : Le pétrole, Raffinage et Génie chimie, Tome I, Deuxième édition Technip ; Paris 1972.
- [13] LE PAGE, Jean-François. Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels. Editions Technip, 1978.
- [14] BELANDRIA, Veronica, BILLET, Anne-Marie, DEBACQ, Marie, et al. Les réacteurs polyphasiques. 2018.
- [15] VILLERMAUX, Jacques. Génie de la réaction chimique. 1993.
- [16] Patcas, F. C., Garrido, G. I., & Kraushaar-Czarnetzki, B. (2007). CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads. *Chemical Engineering Science*, 62(15), 3984–3990.

Références Bibliographiques

[17] CAZAUDUMEC, Jean-Luc. Recherche d'un catalyseur performant dans la réaction de transformation directe de l'isobutane en acide méthacrylique. 1994. Thèse de doctorat. Compiègne.

[18] G. Somorjai, M. P. Delplancke. Chimie des Surface et Catalyse. Ed ediscience, 1995.

[19] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa. Cinétique et Catalyse. Ed Tec & doc, 1996.