

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université M'Hamed Bougara-Boumerdes
Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



**Département de Génie des Procédés Chimiques et
Pharmaceutiques**

Mémoire de Master

Présenté par

Amine SADAoui

&

Anis BOUKHEBOUZ

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés : Raffinage

Evaluation de l'unité de reformage catalytique à régénération en continu (CCR) de la raffinerie d'Alger

Devant le jury :

Mr. BEN TAHAR	Nourredine	Prof	UMBB	Président
Mme. BEDDA	Kahina	MCA	UMBB	Examineur
Mr. SAOUD	Abdesselam	MCA	UMBB	Examineur
Mr. MIMOUN	Hadj	Prof	UMBB	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciement

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.

Nous remercions nos chers parents pour leurs sacrifices, leurs aides morales et matérielles. Nos profondes gratitudee au Pr. MIMOUN, pour son encadrement et pour les conseils judicieux qui nous ont été d'une très grande d'aide.

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département du génie des procédés chimiques et pharmaceutiques, qui nous ont aidés par le fruit de leurs connaissances pendant toute la durée de notre cursus.

Et enfin notre gratitude à toute personne qui a contribué de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

Résumé

Le reformage catalytique du naphtha est largement utilisé pour améliorer l'essence à faible indice d'octane et pour produire des aromatiques pour les complexes pétrochimiques. Au cours des trois dernières décennies, les spécifications de l'essence sont devenues plus strictes au niveau des contraintes environnementales. Une modélisation fiable et complète d'une unité de raffinage si complexe joue un rôle essentiel dans l'optimisation pour augmenter l'efficacité du processus.

Notre travail consiste à modéliser et à simuler l'unité de reformage catalytique à régénération continue (CCR) de la raffinerie d'Alger en utilisant Aspen HYSYS afin de faire des prédictions précises sur les rendements du processus, ainsi que des études de cas qui montrent les interactions entre les variables opératoires du processus telles que le débit de l'alimentation, la température de réaction, et le rapport hydrogène-hydrocarbure (H_2HC).

ملخص

يستخدم الإصلاح التحفيزي للنافثا على نطاق واسع لتكوين بنزين ذو رَقْم أوكتان عالي وغنى بالمركبات الأروماتية حيث تعد هذه الأخيرة مادة أولية للمجمعات البتروكيمياوية. خلال العقود الثلاثة الماضية. أصبحت القيود المتعلقة بحماية البيئة أكثر صرامة فيما يخص نسبة المواد الملوثة المتواجدة في تركيبة البنزين ومنه يعد وضع نماذج موثوقة وشاملة لوحدة الإصلاح التحفيزي محورا أساسيا للوصول إلى المستوى الأمثل لزيادة كفاءة العمليات و الامتثال لهذه القيود. يتمحور عملنا حول نمذجة ومحاكاة لوحدة الإصلاح التحفيزي المستمر (CCR) في مصفاة الجزائر العاصمة باستخدام برنامج المحاكات Aspen HYSYS لإجراء تنبؤات دقيقة عن حصيللة العمليات و النواتج ، بالإضافة إلى دراسة حالة التي تظهر تأثير متغيرات التشغيل مثل تدفق التغذية ودرجة حرارة التفاعل ونسبة الهيدروجين إلى الهيدروكربون (H_2HC).

Abstract

Catalytic reforming of naphtha is widely used to upgrade low octane gasoline and to produce aromatics for petrochemical complexes. Over the past three decades, gasoline specifications have become more stringent in terms of environmental constraints. A reliable and complete modeling of such a complex refining unit plays an essential role in the optimization to increase the efficiency of the process.

Our work consists of modeling and simulating the continuous regenerative catalytic reforming (CCR) unit at the Algiers refinery using Aspen HYSYS to make accurate predictions of process yields, as well as case studies that show the interactions between process operating variables such as feed composition, reaction temperature, and hydrogen-hydrocarbon ratio (H_2HC).

Liste des abréviations

CCR : Continuous Catalytic Reforming
RFCC : Residual Fluid Catalytic Cracking
GPL : Gaz de Pétrole liquéfié
SR : Straight Run
SR : Semi-régénératif
U100 : Unité de distillation atmosphérique
U200 : Unité de platforming
U300 : Unité de production du gaz
U500 : Unité d'hydrotraitement du naphta
U510 : Unité d'isomérisation
U520 : Unité de reformage catalytique
U530 : Unité de craquage catalytique
ADU : Atmospheric Distillation Unit
C : Atome de carbone
API : American Petroleum Institute
BTS : Basse Teneur en Soufre
MTS : Moyenne Teneur en Soufre
HTS: Haute Teneur en Soufre
BTX : Benzène, Toluène et Xylène
UOP : Universal Oil Products
KUOP : Facteur de caractérisation
 T_{Eb} : Température en Kelvine
TBP : True Boiling Point
IBP : Le point d'ébullition initial
FBP : Le point d'ébullition final
H₂S : Sulfure d'hydrogène
CR401 : Catalyseur de reformage catalytique
VVH : Vitesse spatiale (rapport de débit de la charge par le volume du lit catalytique)
PPH : Vitesse spatiale (rapport de débit massique de la charge par la masse du lit catalytique).
 V_{Cat} : Volume de catalyseur (m³)
ASTM : American Society for Testing and Materials
PONA : Paraffines Oléfines Naphtènes Aromatiques
SONATRACH : Société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation, et la commercialisation des hydrocarbures
Sp-Gr : Specify Gravity
P : Pression
T : Température
HDT : Hydrotraitement
HDC : Hydrocraquage
IFP : Institut Français du Pétrole
H₂/HC : Rapport molaire de l'hydrogène pur à la charge d'hydrocarbure
% VOL : Pourcentage volumique

% MASS : Pourcentage Massique
 MAX : Maximum
 Ppb : Part per billion
 Ppm : Part per million
 RON : Research Octane Number
 MON : Motor Octane Number
 MBP : Paraffine à branches multiples
 SBP : Paraffine à une branche
 6N : Naphténique à 6 atomes de carbone
 IP : Isoparaffines (pas de distinction sur le nombre de branches)
 5N : Naphténique à 5 atomes de carbone
 NHT : Naphta hydrotreaté
 RMN : Résonance magnétique nucléaire
 k_f = forme d'Arrhenius du multiplicateur de vitesse de la réaction directe
 K_{eq} = forme d'Arrhenius du facteur d'équilibre de la vitesse de réaction
 PF^X = facteur de pression
 k_p = facteur de débit des paraffines
 k_N = facteur de débit des naphtènes
 k_A = facteur de débit des aromatiques
 A_S = Activité du coke dans le système du réacteur
 A_{RXI} = Activité du coke dans le réacteur individuel
 F_{Ni}, F_{Ai} = Facteurs de fréquence
 E_N, E_A = Energie d'activation
 Ψ_{ji} : Taux de conversion
 M : Masse moléculaire moyenne
 ΔH : Enthalpie de la réaction
 Q_i : Quantité de chaleur d'un constituant i
 WAIT : Weighted average inlet temperature

Liste des figures

Figure 1: Schéma synoptique de la raffinerie d'Alger après la réhabilitation.....	5
Figure 2: Impact de N+2A et de RON sur le rendement du reformat	16
Figure 3 : Réactions désirables de reformage catalytique	16
Figure 4 : Réactions indésirables de reformage catalytique.....	17
Figure 5 :Aromatisation du méthylcyclohexane	17
Figure 6 :Déshydrocyclisation des paraffines	18
Figure 7 : Mécanisme d'isomérisation de la paraffine.....	18
Figure 8 (gauche) : Vitesse de réaction relative (V) en fonction de la pression partielle d'hydrogène	
Figure 9 (droite): Vitesse relative de réaction (V) en fonction de la température	19
Figure 10: Isomérisation du naphène	20
Figure 11 :Mécanisme réactionnel du craquage de la paraffine.....	20
Figure 12: Hydrogénolyse de la paraffine	21
Figure 13 : Mécanisme réactionnel du craquage du naphène.	21
Figure 14: Schéma du coke à haute température.....	22
Figure 15 : Schéma réactionnel global de reformage Catalytique	23
Figure 16: Schéma du procédé de reformage catalytique semi-régénératif	24
Figure 17 : Schéma du procédé de reformage cyclique.	25
Figure 18 : Configuration du réacteur dans l'unité CCR : (Gauche) côte à côte (Axens), (Droite) superposé (UOP)	26
Figure 19 : Illustration du catalyseur CR40	31
Figure 20: Modèle moléculaire de la particule de Pt13 supportée sur l'alumine γ	33
Figure 21 : Représentation simplifiée de l'acidité du catalyseur de reformage.....	34
Figure 22 : L'élimination du chlorure du catalyseur	34
Figure 23: Différence entre les inhibiteurs et les poisons permanents.....	35
Figure 24 : Principaux contaminants du catalyseur de reformage	36
Figure 25 : Interaction entre le soufre et le platine.....	36
Figure 26 : Les modèles des réacteurs dans Aspen HYSYS Petroleum Refining	43
Figure 27: Organisation du modèle Aspen HYSYS Petroleum Refining CatReform.	50
Figure 28: Modèle CatReform d'Aspen HYSYS Petroleum Refining	53
Figure 29: PFD de la section Absorption dans HYSYS.....	59
Figure 30: PFD de la section du Stabiliseur	61
Figure 31:REFORMAT, % en masse.....	65
Figure 32: PONA - RON/MON	65
Figure 33:Décomposition GPL, % en masse	66
Figure 34:Décomposition de Gaz Rich en H ₂ , % en masse.....	67
Figure 35:Taux de conversion total dans chaque réacteur (% Massique).....	69
Figure 36:Matière première total non transformé (Débit massique kg/h).....	70
Figure 37:Aromatiques % massique	74
Figure 38:RON DE REFORMAT	74
Figure 39:Coke dans Réacteur (i) % Massique	75
Figure 40: RON DE REFORMAT	77
Figure 41:AROMATIQUE % massique	77
Figure 42:Formation de Coke	78
Figure 43:RON DE REFORMAT	82
Figure 44:Depot de coke sur catalyseur	82
Figure 45:Rendement en C ₅ +	83
Figure 46:Rendement en Aromatiques.....	83

Liste des tableaux

Tableau 1:Les caractéristiques typiques du Naphta	15
Tableau 2:Les différentes propriétés du catalyseur CR401.....	31
Tableau 3:les composants inclus dans le modèle The CatReform	43
Tableau 4:Liste des composants utilisés dans le réseau de réaction	44
Tableau 5:Les réactions fondamentales utilisés dans la cinétique du reformeur	45
Tableau 6 : Caractéristique des réacteurs	51
Tableau 7: Composition de la charge d'alimentation	52
Tableau 8: Les spécifications des différents équipements	53
Tableau 9 : Comparaison de la composition de PONA de reformat cas design et simulation.	54
Tableau 10: Configuration de la Section Absorption.....	56
Tableau 11:Dégagement de gaz de l'unité isom	57
Tableau 12:Hydrogene provenant de la boucle de régénération	58
Tableau 13:Configuration du Section de Stabilisation.....	60
Tableau 14 : Profile de température dans les réacteurs	62
Tableau 15:Profile de pression dans les réacteurs.....	62
Tableau 16: Reformat en % massique	63
Tableau 17: Analyse PONA , RON, et ASTM du reformat.....	64
Tableau 18: Décomposition GPL en % massique	66
Tableau 19: GAZ RICHE EN H2 en % massique.....	67
Tableau 20: Taux de conversion dans chaque réacteur.....	68
Tableau 21: Matière première non transformée	70
Tableau 22: Bilan thermique	71
Tableau 23: Effet de vitesse spatial sur le procédé	73
Tableau 24: Effet de Taux de circulation de catalyseur sur le procédé.....	76
Tableau 25:Effet de température et le Rapport H2/HC.....	80
Tableau 26: Effet de Température sur le dépôt de coke.....	81

Sommaire

Remerciement	I
Résumé	II
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Introduction générale.....	1
I. Présentation de l'entreprise.....	3
I.1 Présentation de la raffinerie d'Alger.....	3
I.2 Capacité de production	3
I.3 Les installations	3
I.3.1 Unité de distillation atmosphérique (Topping)	3
I.3.2 Unité de gaz plant.....	4
I.3.3 Unité de reforming catalytique.....	4
I.3.4 Unité de craquage catalytique fluidisé	4
II. Le pétrole	7
II.1. Composition du pétrole bruts	7
II.1.1 Paraffines.....	7
II.1.2 Naphtènes	7
II.1.3 Aromatiques	7
II.1.4 Composés oxygénés	8
II.1.5 Composés sulfurés.....	8
II.1.6 Composés azotés	8
II.1.7 Eau.....	8
II.1.8 Constituants métalliques.....	8
II.2 Types des pétroles bruts	8
II.2.1 Pétrole brut asphaltique ou naphténique	9
II.2.2 Pétrole brut paraffinique.....	9
II.2.3 Pétroles bruts mélangés	9
II.3. Classification des pétroles bruts	9
II.3.1 Classification par Facteur de Caractérisation K_{UOP}	9
II.3.2 Classification par Densité.....	9
II.3.3 Classification par Teneur en Soufre	10
II.4 Analyse du pétrole brut.....	10
II.4.1 Distillation TBP,.....	10
II.4.2 Distillation ASTM.....	11
II.5 Raffinage de Pétrole et Procédés d'obtention des carburants.....	11

II.5.1	Procédés de Séparation.....	11
II.5.2	Procédés de Conversion	12
II.5.3	Procédés d'Amélioration	12
III.	Objectif du Reformage Catalytique.....	14
III.1	Caractéristique de la charge.....	14
III.2	Prétraitement de la charge	14
III.3	Les réactions Principales de reforming Catalytique	16
III.4	Les Réactions désirables.....	17
III.4.1	Déshydrogénation des naphtènes en aromatiques	17
III.4.2	Déshydrocyclisation des paraffines.....	18
III.4.3	Isomérisation des N-Paraffines	18
III.4.4	Isomérisation des naphtènes.....	20
III.5	Réactions indésirables	20
III.5.1	Hydrocraquage	20
III.5.2	Hydrogénolyse	21
III.5.3	Alkylation et désalkylation des aromatiques.....	21
III.5.4	Cokage.....	22
III.6	Réseau des réactions.....	23
III.7	Types du reformage catalytique	23
III.7.1	Reformage catalytique semi-régénératif	24
III.7.2	Reformage catalytique cyclique	24
III.7.3	Reformage Catalytique a lit fluidisé (CCR).....	25
III.8	Description du Procède CCR (U-520).....	26
III.8.1	Section de réaction de reforming catalytique	26
III.8.2	Section absorption	27
III.8.3	Section de stabilisation et de récupération de GPL	27
III.8.4	Section de régénération du catalyseur	28
IV.	Définition d'un catalyseur	30
IV.1	Propriétés mécaniques et physiques	30
IV.2	Nature du Catalyseur de reformage catalytique CR 401	30
IV.2.1	Caractéristiques du catalyseur CCR :.....	31
IV.3	Mécanisme du catalyseur CCR.....	32
IV.3.1	Fonction métallique	32
IV.3.2	Fonction acide	33
IV.4	Contrôle d'acidité.....	34
IV.5	Contaminants du catalyseur.....	35

IV.5.1	Les poisons temporaires	35
IV.5.2	Les poisons permanents	35
IV.6	Les effets des principaux poisons temporaires	36
IV.6.1	Soufre	36
IV.6.2	Azote	37
IV.6.3	Coke	38
V.	Introduction à la simulation	41
V.1	Objectifs des simulateurs	41
V.2	Simulateurs modulaire séquentielle et orientés équation	41
V.2.1	Approche modulaire séquentielle	41
V.2.2	Approche orientés équation	42
V.3	Introduction à Aspen HYSYS	42
V.4	Aspen HYSYS Petroleum Refining	42
V.5	Système de caractérisation des alimentations	43
V.6	Composantes des réactions cinétiques	44
V.7	Les trajectoires cinétiques des réactions	45
V.8	Expressions de réactions cinétiques	45
V.9	Désactivation du catalyseur de reformage	45
V.10	Modèle de formation du coke	46
V.11	Contrôle de la pression du système	47
V.12	Contrôle de la température du réacteur	47
VI.1	Model de la section rational	50
VI.1.1	Modèle initial de reformeur CatRefomr	50
VI.1.2.1	Composant de départ et configuration thermodynamique	50
VI.1.2.2	Données d'entrée de la configuration du section réaction	51
VI.1.2.3	Solution de première exécution	54
VI.1.2	Calibration de Modèle CatRefomr initial	54
VI.2	Configuration de la Section Absorption	56
VI.3	Configuration du Section de Stabilisation	60
VI.4	Résultats et Validation	62
VI.5	Bilan de matière :	68
VI.5.1	Taux de conversion :	68
VI.5.2	Matière première non transformées	69
VI.6	Bilan thermique	71
VI.7	Etude paramétrique	73
VI.7.1	Effet de vitesse spatial sur le procédé :	73

VI.7.2	Effet de taux de circulation de Catalyseur.....	76
VI.7.3	Effet de température et le Rapport H ₂ /HC:.....	79
Conclusion.....		85
Annexe.....		89
	Schéma de procédé : Section de réaction	90
	Schéma de procédé : Section d’Absorption	91
	Schéma de procédé : Section de stabilisation.....	94

Introduction générale

Introduction générale

Le reformage catalytique du naphta est un procédé majeur du raffinage de pétrole qui convertit le naphta de faible valeur en un reformat à indice d'octane élevé pour le mélange d'essence et en aromatiques de grande valeur pour les unités pétrochimiques. Le reformage catalytique fournit également de l'hydrogène précieux pour les unités d'hydrotraitement afin de produire des carburants propres. Dans le processus de reformage, les naphthas riches en paraffines et en naphthènes sont principalement convertis en hydrocarbures aromatiques par contact avec un catalyseur bifonctionnel contenant du platine à des températures et des pressions élevées.

La modélisation et la simulation des procédés est un moyen pratique et puissant, qui a de nombreux domaines d'application dans l'industrie, tels que : la recherche, le contrôle, l'optimisation, les études de faisabilité, la conception, le dépannage, l'impact environnemental, les formations, et la sécurité. Les modèles de simulation de processus permettent aussi de prévoir le résultat de certaines actions et donc d'accroître les gains, la sécurité et/ou la maîtrise du processus.

Dans le contexte de notre travail, nous envisageons de développer un modèle pour une unité Axens CCR de la raffinerie d'Alger dans Aspen HYSYS Petroleum Refining. Nous utilisons la composition détaillée de l'alimentation (teneur en PNA) et les données de conception telles que les paramètres de fonctionnement du réacteur, les rendements en produits et les paramètres de température du stabilisateur, dans le but d'étudier les effets de divers paramètres du processus sur le rendement et la composition du produit.

CHAPITRE I

PRESENTATION DE L'ENTREPRISE

I. Présentation de l'entreprise

I.1 Présentation de la raffinerie d'Alger

La raffinerie d'Alger construite en 1964 est une raffinerie de pétrole située à Sidi R'zine à l'est d'Alger en Algérie. Elle est considérée la troisième plus grande raffinerie d'Algérie en considérant sa capacité de traitement d'environ 3,645 millions tonnes/an, elle est actuellement exploitée par SONATRACH.

Entre novembre 2019 et février 2020, la raffinerie a procédé à l'installation de son MS Block pour la production des composants destinés à la fabrication des essences (hydrotraitement du naphta, reforming CCR et isomérisation) ainsi que son RFCC Block pour le craquage catalytique (traitement des GPL associés, traitement des eaux acides, régénération des amines, récupération du soufre). [07]

I.2 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 modernisation de cette usine suivant les normes internationales de qualité et de sécurité a permis d'augmenter sa capacité de production pour atteindre 3,645 millions de tonnes par an de pétrole brut saharien. La production est au norme Euro V (une norme antipollution), elle permet de couvrir 95% des besoins en carburants de la région Centre en Algérie. [08]

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.

I.3 Les installations

La raffinerie d'Alger comporte les installations suivantes :

I.3.1 Unité de distillation atmosphérique (Topping)

Le procédé de distillation (**U100**) ou « Topping » se trouve le premier dans un schéma d'une raffinerie, il représente la base fondamentale du raffinage, car il alimente les autres unités par une série de fractions élémentaires qui seront traitées ultérieurement pour l'obtention de produits commerciaux. La colonne de distillation atmosphérique permet de fractionner le pétrole brut en série de coupes en fonction des températures d'ébullitions. [08]

Les coupes issues du procédé sont les suivantes :

- **Les hydrocarbures légers**, contenant des gaz incondensables qui seront brûlés dans les fours de la raffinerie, du butane et du propane qui seront traités au niveau de l'unité gaz-plant.
- **L'essence légère (C4 – C10)**, entrant dans la constitution des carburants autos. Elle est la plus légère fraction du pétrole, sa limite d'ébullition varie entre 30 à 200°C.
- Un solvant léger et un autre lourd tous deux alimentent l'unité de platforming (Unité 200).
- **Du kérosène (C10 - C14)**, c'est la fraction pétrolière qui vient après l'essence sa température d'ébullition varie entre 130 et 280°C. Il fournit les produits commerciaux, pétrole lampant et le carburéacteur.
- **Le gas-oil léger (C14 – C22)**, matière de base du gas-oil moteur commercial.
- **Le gas-oil lourd**, entrant dans la construction des fuels légers.
- **Un résidu**, matière de base pour la constitution des fuels léger et lourd.

I.3.2 Unité de gaz plant

L'unité de Gas plant (**U300**) permet la séparation et le traitement des gaz venant des deux unités précédentes, pour produire le propane et le butane commerciaux liquéfiés. En plus de cette séparation, le Gas-plant a également pour but de traiter le propane et le butane par le système de tamis moléculaires afin de les débarrasser de toute trace d'humidité et de produits sulfurés. L'alimentation de cette unité sera au maximum de 96 m³/j. Cette capacité correspond au mélange de 415 m³/j venant de la section 100 avec 545 m³/j venant de l'unité platforming.

Cette dernière contient :

- Un ballon tampon D301
- Un dééthaniseur C301
- Un ballon séparateur D302
- Un dépropaniseur C302
- Un ballon séparateur
- Traitement butane et propane par des tamis moléculaires (C303A et D305 pour C3, C303B et D307 pour le C4).
- 04 pompes.
- 08 échangeurs.

I.3.3 Unité de reforming catalytique

L'unité de reforming catalytique (**U520**) a pour but de produire un reformat à haut indice d'octane, ainsi qu'un gaz riche en hydrogène. Sa charge est soit du naphta de distillation directe, soit du naphta de craquage, généralement mélangé à du naphta de distillation directe. Il comporte deux sections : le reformage catalytique du naphta et la circulation du catalyseur incluant sa régénération en continue.

I.3.4 Unité de craquage catalytique fluidisé

L'unité craquage catalytique (**U530**), la deuxième en Algérie, permettant de valoriser le BRA dans le marché local par extraction de presque tous les produits extraits du Topping., sa capacité est de 300 000 tonnes par an, ses produits sont :

- Essence normale d'indice d'octane compris entre 89 et 90.
- Gasoil appelé couramment LCO caractérisé par son faible indice de cétane.
- Coupe lourde plus dense que le gasoil et appelée couramment HCO.
- Slurry qui est le résidu lourd des produits du craquage catalytique utilisé comme fioul.
- GPL et les gaz incondensables.

Cette unité est composée de 3 sections principales :

- Section réacteur- régénérateur
- Section de fractionnement des produits de craquage.
- Section de concentration des gaz

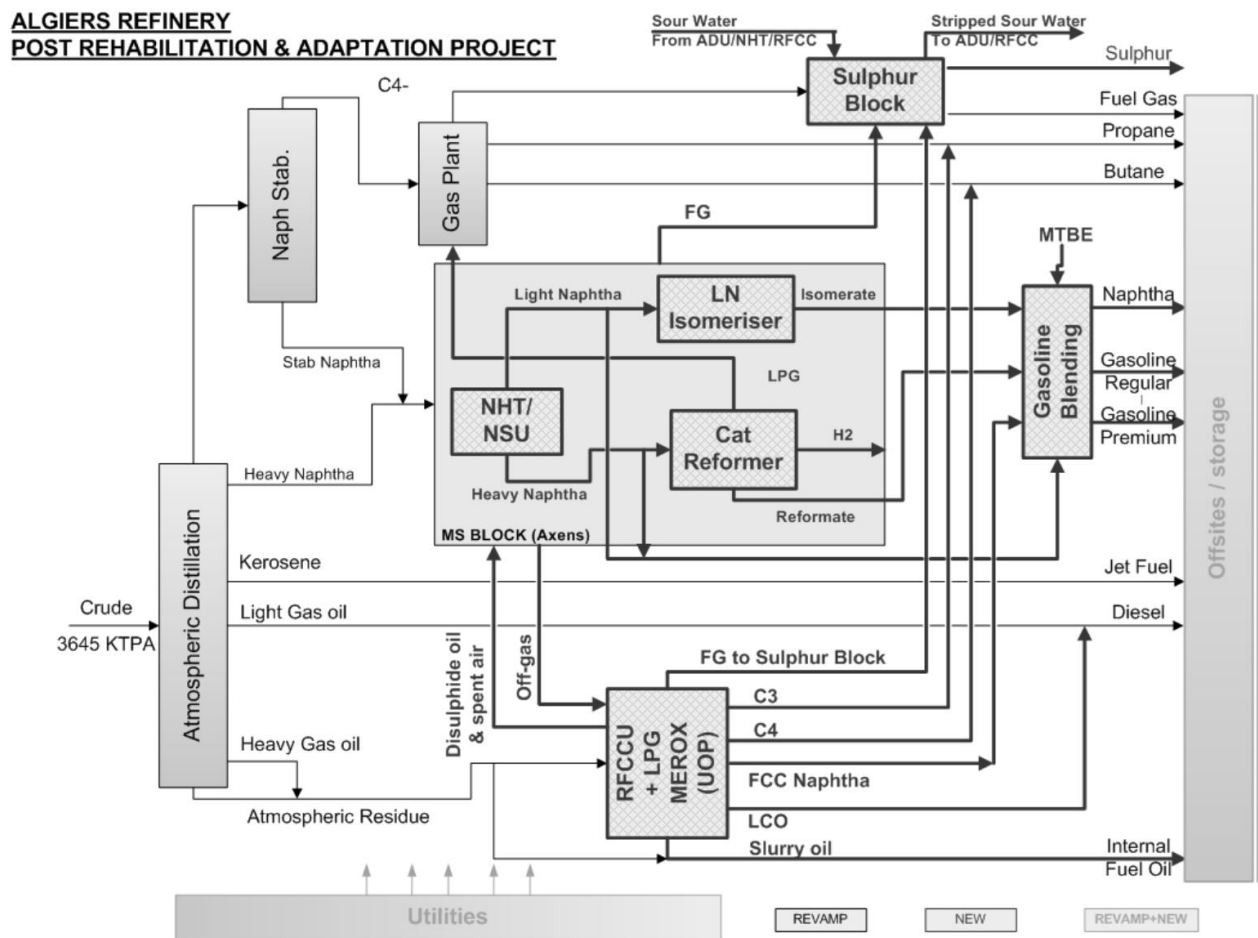


Figure 1: Schéma synoptique de la raffinerie d'Alger après la réhabilitation

Chapitre II

Généralités sur le pétrole et les fraction Pétroliers

II. Le pétrole

Le pétrole brut est un liquide noir, quelques fois à reflets verdâtres et généralement plus léger que l'eau. Il est plus ou moins fluide suivant son origine, et son odeur habituellement forte et caractéristique. Il est un mélange de composés hydrocarbonés dont la taille varie du plus petit, le méthane, qui ne contient qu'un seul atome de carbone, aux grands composés contenant 300 atomes de carbone et plus. Ils contenant également d'autres atomes, principalement du soufre, de l'azote et de l'oxygène. Certains de ces constituants sont, à température et à pression ambiantes, gazeux (méthane, propane, etc.), liquides (hexane, heptane, octane, benzène, etc.) et parfois solides (paraffines, asphaltes, etc.). Le pétrole contient des milliers de molécules différentes qu'il va falloir fractionner et transformer chimiquement pour obtenir des produits utilisables. [1]

II.1. Composition du pétrole bruts

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures (paraffines, naphènes et aromatiques). Il contient aussi une faible quantité d'eau et des composés organiques de soufre, d'oxygène et d'azote, ainsi que des composés avec des constituants métalliques, en particulier le vanadium, le nickel et le sodium. L'impact de ces derniers sur les performances du catalyseur est important.

Les hydrocarbures représentent la partie majoritaire du pétrole contenant des Paraffines, Oléfines, des Naphènes et des Aromatiques (P.O.N.A). Les oléfines ne sont pas trouvées généralement dans le pétrole brut mais ils sont produits durant la conversion du pétrole.

II.1.1 Paraffines

Les paraffines ont une formule générale $C_n H_{2n+2}$. Elles comportent des chaînes droites dont la stabilité diminue quand le poids moléculaire et le nombre de chaînes dérivées augmentent. Les paraffines branchées sont plus désirables que les paraffines normales comme composants de l'essence à cause de leurs meilleures propriétés antidétonantes. A pression atmosphérique, les paraffines ayant de 1 à 4 atomes de carbone sont dans à l'état gazeux, celles ayant 5 à 15 atome de carbone sont liquides et celles ayant 16 ou plus d'atomes de carbone sont solides. [2-3].

II.1.2 Naphènes

Les naphènes sont des hydrocarbures saturés sous forme des cyclo-paraffines qui peuvent avoir des cycles de cinq ou six atomes de carbone (cyclo pentanes ou cyclo hexanes) et ont une formule chimique générale $C_n H_{2n}$. Ils constituent une quantité importante de la totalité du brut et leur teneur varie avec la nature de brut. [2-3].

II.1.3 Aromatiques

Les aromatiques sont des hydrocarbures non saturés contenant un ou plusieurs noyaux aromatiques (benzène, naphthalène, phénanthrène). Leurs formule générale est $C_n H_{2n+6}$. Le pourcentage d'aromatiques dans le pétrole est plus faible que celui des paraffines ou des naphènes. Le benzène, le toluène, les xylènes, triméthylbenzène sont les composants les plus usuels. Les aromatiques sont les espèces essentielles de l'essence à cause de leurs propriétés antidétonantes et certains d'entre eux sont des matières premières dans l'industrie

pétrochimique [2-3].

II.1.4 Composés oxygénés

Les principaux composés d'oxygène trouvés dans le pétrole sont des acides naphthéniques, des acides carboxyliques et des composés phénoliques.

II.1.5 Composés sulfurés

Les composés de soufre sont les plus importants constituants hétéroatomiques du pétrole. En général, plus la densité de pétrole brut est élevée, plus le contenu de soufre est élevé. Les composés de sulfures organiques sont présents dans les pétroles bruts avec une teneur qui varie d'un minimum de 0.05 % en poids de soufre à un maximum de 5% en poids [4]. Les principaux composés de sulfures identifiés dans le pétrole sont le soufre d'hydrogène, l'acide sulfurique, le thiophène, les alkylsulfates, les alkylsulfures. Les composés de sulfures sont nuisibles parce que durant la conversion du pétrole ils sont des poisons pour les catalyseurs métalliques et causent des problèmes environnementaux [5].

II.1.6 Composés azotés

Les composés d'azote peuvent être arbitrairement classés comme basiques et non basiques. Les composés basiques sont principalement des homologues de pyridine. Même s'ils sont présents à travers toute la gamme d'ébullition, ils sont plus concentrés dans les fractions d'ébullition et dans les résidus. Les composés d'azote non basiques apparaissent aussi dans la fraction d'ébullition la plus élevée et dans les résidus. La plupart des pétroles bruts contiennent 0.1% en poids d'azote ou moins, dépendant du type de brut. Il est responsable de l'empoisonnement des catalyseurs de reformage.

II.1.7 Eau

Le pétrole contient de l'eau en quantités variables. La présence d'eau est nuisible parce que la distillation du pétrole devient difficile : l'eau produit de la mousse et il a une chaleur de vaporisation élevée, comparée au pétrole.

II.1.8 Constituants métalliques

Ces constituants sont partiellement présents comme sels inorganiques solubles dans l'eau et certains métaux sous forme de sel ou de composé organométalliques qui sont solubles dans le pétrole (par exemple, le vanadium ou le nickel).

II.2 Types des pétroles bruts

Les pétroles bruts varient en fonction de compositions et des poids moléculaires des espèces hydrocarbonées précédemment décrites. Un pétrole brut peut contenir principalement des paraffines, un autre essentiellement des naphthènes. Les pétroles bruts sont souvent caractérisés par des quantités relatives de cire (des paraffines à poids très élevé qui sont solides à température ambiante) et de présence d'asphaltes. La teneur de cire mesure le degré auquel le brut est paraffiné tandis que la présence d'asphaltes indique un brut aromatique.

II.2.1 Pétrole brut asphaltique ou naphénique

Ces pétroles bruts ont une faible concentration de paraffine et le résidu est principalement asphaltique (essentiellement des aromatiques condensés). Les quantités de sulfures, d'azotes et d'oxygène sont élevées et les fractions légères et intermédiaires ont des pourcentages de naphènes élevés. Ces bruts conviennent parfaitement pour la production d'essence et d'asphaltes.

II.2.2 Pétrole brut paraffinique

Les pétroles bruts paraffinique consistent principalement en hydrocarbures paraffinique, donnant de bons rendements de cire paraffinique, des lubrifiants de hautequalité pour moteurs et du kérosène de haute qualité.

II.2.3 Pétroles bruts mélangés

Les pétroles bruts mélangés contiennent des proportions de cire de paraffine et de la matière asphaltique. Les naphènes et les paraffines sont présents, associés à une certaine quantité d'aromatiques. Pratiquement tous les produits peuvent être obtenus de ces bruts, maisavec des rendements faibles.

II.3. Classification des pétroles bruts

L'industrie pétrolière classe généralement le pétrole brut en fonction Facteur de Caractérisation KUOP, de sa Densité et de sa teneur en soufre. Le pétrole brut peut être considéré comme léger s'il a une faible densité, lourd s'il a une densité élevée, ou moyen s'il a une densité comprise entre celle du léger et celle du lourd. De plus, il peut être qualifié de doux s'il contient relativement peu de soufre ou d'acide s'il contient des quantités importantes de soufre.

II.3.1 Classification par Facteur de Caractérisation Kuop

Le facteur de caractérisation désigné par Kuop est l'un des plus anciens facteurs de caractérisation définis à l'origine par Watson, Nelson, et Murphy de l'Universal Oil Products (UOP) au milieu des années 1930 [9].

C'est une relation entre la masse volumique d'une petite fraction quelconque de brut et sa température d'ébullition a la pression atmosphérique :

$$k_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{\frac{T_{Eb}}{1.8}}}{Sp. Gr}$$

Avec :

- T_{Eb} : Température en Kelvin
- $Sp. Gr$: Specific gravity $d_{15.5}^{15.5}$ (densité à 60 °F)

II.3.2 Classification par Densité

La densité est définie comme la masse par unité de volume d'un fluide. La densité du pétrole brut et des hydrocarbures liquides est généralement exprimée en termes de gravité spécifique (SG) ou de densité relative, définie comme la densité du matériau liquide à 15,6°C (60°F)

divisée par la densité de l'eau liquide à 15,6°C (60°F). À une température de référence de 15,6°C, la densité de l'eau liquide est de 0,999 g/cm³ (999 kg/m³), pour un hydrocarbure ou une fraction pétrolière, le SG est défini comme suit [11]

$$SG = \frac{\text{la densité du matériau liquide à } 15,6^{\circ}C}{\text{a densité de l'eau liquide à } 15,6^{\circ}C}$$

Dès les premières années de l'industrie pétrolière, l'American Petroleum Institute (API) a adopté la gravité API (°API) comme mesure de la densité du pétrole brut. La gravité API est calculée à partir de l'équation suivante :

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{Sp. Gr} - 131.5$$

La classification selon le degré API est comme suite

Brute Léger : API > 34
Brut moyen : 26 < API < 34
Brut lourd : API < 26

II.3.3 Classification par Teneur en Soufre

Les pétroles bruts contiennent des hydrocarbures sulfurés, de l'hydrogène sulfure dissous, et parfois même du soufre de suspension [11].

Il est très courant de classer le pétrole selon sa teneur en soufre comme suite

BTS (Sweet crude) : S < 0.5%
MTS (Intermediate crude) : 0.5<S < 2.5%
HTS (Sour Crude) : S > 2.5

II.4 Analyse du pétrole brut

II.4.1 Distillation TBP,

L'acronyme TBP provient de « True Boiling Point », terme anglais signifiant « point d'ébullition véritable », Cette méthode, utilise une opération de distillation discontinue qui incorpore plus de 100 plateaux théoriques et un rapport de reflux élevé. De nos jours, cette courbe est produite par des techniques de spectrométrie de masse, beaucoup plus rapidement et plus précisément que par distillation discontinue. [1]

Cette analyse donne une image presque exacte de la composition d'un pétrole brut, par la mesure de la température d'ébullition des constituants qui le composent. [11]

Chaque fraction distillée subit les analyses suivant :

- La température de distillation (Point initial et Point finale)
- Le pourcentage distillé en %Pds et en %Vol

II.4.2 Distillation ASTM

Ce test est effectué sur des fractions de pétrole brut à l'aide d'un appareil simple conçu pour faire bouillir le liquide à tester et condenser les vapeurs au fur et à mesure qu'elles sont produites. Les températures des vapeurs sont notées pendant la distillation et sont tracées en fonction du distillat récupéré. Comme un seul étage d'équilibre est utilisé et que le reflux n'est pas renvoyé, la séparation des composants est faible. Ainsi, le point d'ébullition initial (IBP) de l'ASTM est supérieur au point correspondant du TBP et le point d'ébullition final (FBP) de l'ASTM est inférieur à celui de la courbe du TBP. [1]

II.5 Raffinage de Pétrole et Procédés d'obtention des carburants

Le pétrole brut sorti du puits ne peut être utilisé tel quel vu que c'est un mélange assez complexe de constituants hydrocarbonés. Il est impératif d'utiliser un processus permettant d'en tirer le maximum de produits à haute valeur commerciale. Ce processus regroupe trois types d'opérations (séparation, conversion, amélioration) constituant le raffinage du pétrole.

L'industrie du raffinage met en œuvre des techniques de séparation et de transformation permettant de produire à partir du pétrole brut l'éventail complet des produits commerciaux allant des gaz aux asphaltes de fabrication dont l'élaboration nécessite la connaissance précise des éléments suivants : [10]

- Caractéristiques des produits finis ou spécifications.
- Composition des pétroles bruts et des produits finis.
- Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières.
- Techniques de séparation et de transformation.

II.5.1 Procédés de Séparation

La première étape est celle de la séparation des molécules lourdes et des molécules légères par distillation. Ce procédé consiste à chauffer le pétrole dans une tour de distillation de 60 mètres de hauteur environ, aussi appelée « Topping » ou colonne de distillation atmosphérique. Lorsqu'il atteint 350 à 400 °C, le pétrole s'évapore en partie et commence à monter dans cette tour, tandis que ses molécules les plus lourdes, ou résidus, restent à la base. À mesure que les vapeurs s'élèvent, elles se condensent partiellement en liquides sous l'effet d'une baisse de température. Elles poursuivent leur ascension jusqu'en haut de la tour, où la température est de 150 °C. Là, on retrouve les dernières vapeurs non condensées sous la forme de gaz de pétrole. Sur toute la hauteur de la tour, à différents niveaux, des plateaux permettent de récupérer une dizaine de produits plus ou moins lourds nommés coupes pétrolières, depuis les bitumes (mélanges d'hydrocarbures très visqueux) jusqu'aux gaz.

Les résidus lourds issus de cette distillation renferment beaucoup de produits de densité moyenne. On les soumet, dans une autre colonne, à une seconde distillation qui permet de récupérer les produits moyens (fiouls lourds, gazole et huiles de base).

Les résidus lourds issus de cette distillation renferment beaucoup de produits de densité moyenne. On les soumet, dans une autre colonne, à une seconde distillation qui permet de récupérer les produits moyens (fiouls lourds, gazole et huiles de base).

II.5.2 Procédés de Conversion

Après ces opérations de séparation, il subsiste beaucoup de molécules hydrocarbures lourdes. Pour répondre à la demande en produits légers, on les casse, c'est-à-dire qu'on sépare les atomes qui les composent pour obtenir des molécules Plus légères. Ce procédé de conversion, appliqué à 500 °C, est également appelé craquage catalytique, car il fait intervenir un catalyseur. 75 % des produits lourds soumis à la conversion sont ainsi transformés en gaz, essence et gazole. On peut même améliorer ce résultat par des ajouts d'hydrogène (hydrocraquage) ou en employant des méthodes d'extraction du carbone pour récupérer davantage de molécules légères (conversion profonde). Ainsi, tous les hydrocarbures lourds sont convertibles en hydrocarbures légers, mais l'opération peut se révéler coûteuse et gourmande en énergie.

Enfin, avant de pouvoir proposer les essences ou les supers à la pompe, il faut augmenter leur indice d'octane, qui n'est pas assez fort pour qu'on puisse les utiliser directement dans un moteur. Cet indice renseigne sur la résistance à l'auto-inflammation d'un carburant, quantifié au moyen d'un chiffre par rapport à 100. Si l'indice d'octane n'est pas assez élevé, l'essence aura tendance à s'auto enflammer, provoquant à terme des dégâts à l'intérieur du moteur. Pour éviter cela, on doit hausser l'indice d'octane jusqu'à 95 ou 98, de manière à ce que l'essence soit compatible avec les moteurs des véhicules. On effectue donc un reformage catalytique. Cette réaction chimique opérée à 500 °C, sous une pression de 10 bars, utilise du platine comme catalyseur. Elle permet de restructurer le squelette des molécules d'hydrocarbures pour atténuer leur tendance à l'auto-allumage. Il existe aussi d'autres procédés catalytiques, comme l'isomérisation qui améliore également la résistance à l'auto-inflammation de l'essence.

II.5.3 Procédés d'Amélioration

Les produits issus de la distillation et de la conversion sont débarrassés de leurs molécules corrosives ou néfastes à l'environnement, en particulier le soufre. En effet, les normes de l'UE en matière d'émissions de soufre sont strictes : depuis 2008, le gazole contenant plus de 0,1 % de soufre ne doit pas être utilisé sur le territoire européen. Ces mesures visent à limiter la pollution atmosphérique au soufre, gaz irritant pour l'appareil respiratoire qui contribue aussi à l'appauvrissement des sols et de la végétation. La désulfuration du gazole s'effectue à 370 °C, sous une pression de 60 bars et en présence d'hydrogène: dans ces conditions physiques, les atomes de soufre se dissocient des molécules hydrocarbures et s'associent aux atomes d'hydrogène pour former du sulfure d'hydrogène (H₂S). Ce dernier est traité pour donner du soufre liquide, réutilisé dans l'industrie. De même, le kérosène, les gaz butane et propane sont lavés à la soude. Ce traitement, nommé adoucissement, débarrasse ces produits des mercaptans qu'ils contiennent (il s'agit de molécules d'alcool nauséabond et corrosif contenant un ou plusieurs atomes de soufre à la place des atomes d'oxygène).

Chapitre III

Le Reformage catalytique

III. Objectif du Reformage Catalytique

L'objectif principal du reformage catalytique est de transformer le naphta à faible indice d'octane (hydrocarbures compris entre C6 et C10) en essence à indice d'octane élevé et en hydrogène comme sous-produit. La méthode principale pour l'augmentation de l'indice d'octane est la conversion des paraffines et des cycloparaffines (naphtènes) en aromatiques.

Le reformage catalytique représente une partie importante de la production mondiale d'essence et constitue la source la plus importante d'aromatiques pour l'industrie pétrochimique. Le reformage catalytique est également une source majeure d'hydrogène pour les raffineries, dont la demande croît rapidement en raison de l'augmentation des spécifications d'hydrotraitement.

Afin d'atteindre ces objectifs, des catalyseurs multifonctionnels spécialisés à base de métaux précieux sont utilisés dans des réacteurs à lit fixe ou à lit mobile. En conséquence du vieillissement du catalyseur ou de sa désactivation par le dépôt de coke, le catalyseur doit être régénéré de manière périodique ou continue dans un processus appelé reformage catalytique semi-régénératif, cyclique ou continu.

III.1 Caractéristique de la charge

L'unité de reformage catalytique une fraction pétrolière dont les points d'ébullition initial et final sont compris entre environ 80 et 200°C, ce qui correspond approximativement à des hydrocarbures en C6 - C10. Dans une coupe de naphta de distillation directe, les principaux types d'hydrocarbures sont les paraffines, les naphtènes, et les aromatiques. Les naphas issus du craquage thermique ou catalytique (cokéfaction, viscoréduction, pyrolyse, FCC) contiennent également des hydrocarbures oléfiniques. L'indice d'octane est une caractéristique importante du naphte, car il est lié aux performances de combustion dans un moteur, où un indice d'octane plus élevé est préférable. Les paraffines linéaires ont l'indice d'octane le plus bas et les aromatiques ont l'indice le plus élevé. Le naphta riche en paraffines a donc un faible indice d'octane et nécessite un reformage pour augmenter la teneur en aromatiques et l'indice d'octane afin de répondre aux exigences de l'essence moteur, généralement plus de 90 RON. [13]

Un paramètre de corrélation utile pour la qualité de l'alimentation est la combinaison $N+2A$ dans l'alimentation, qui représente la somme de la teneur en naphtènes (N) et de deux fois la teneur en aromatiques (A). Des valeurs plus élevées de ce paramètre correspondent à des charges plus facilement converties ou reformées, ce qui se traduit par un rendement plus élevé en reformat pour un indice d'octane donné.

III.2 Prétraitement de la charge

Les principales sources de naphta pour le reformage catalytique sont les suivantes :

- Naphta de distillation directe (Stright-Run)
- Naphta produit dans les unités d'hydrocraquage (HDC)
- Naphta produit dans une unité de cokéfaction (Coker)
- Naphta produit dans une unité de viscoréduction (Vis-Breaker)
- Naphta produit dans une unité craquage catalytique fluide (FCC)

Source de Naphta	Distillation directe	Cokéfaction	Viscoréduction	HDC	FCC
S (ppm en poids)	100 –1,000	>5,000	> 4,000	< 1	100 –3,000
N (ppm en poids)	< 10	50 – 1,000	50 – 700	< 1	50 - 200
Si (ppm en poids)	0	5 - 10	0	0	0
Paraffines et naphènes (%)	80 - 90	35 - 55	40 - 55	95 - 100	25 – 55
Oléfines (%)	< 1	30 - 40	30 - 40	0	20 – 40
Dioléfines (%)	0	1 – 4	1 – 4	0	0.5 - 2
Aromatiques (%)	10 - 20	15 - 20	15 - 20	5 - 10	25 - 35

Tableau 1:Les caractéristiques typiques du Naphta

Afin d'éviter la contamination et la désactivation du catalyseur de reformage, on doit hydrotraiter la charges de naphta pour éliminer plusieurs types de contaminants. Les poisons les plus courants de catalyseurs de reformage sont le soufre, l'azote organique, l'eau et les composés organiques oxygénés, et les halogènes. Leur élimination nécessite la rupture d'une liaison carbone-soufre, carbone-azote ou carbone-oxygène et la formation de sulfure d'hydrogène, d'ammoniac ou d'eau, respectivement.

L'unité d'hydrotraitement du naphta (NHT) est utilisée pour réduire les niveaux de contaminants à des niveaux acceptables (les limites de S et N sont généralement de 0,5 ppm en poids). L'hydrotraitement sature également les oléfines et élimine les contaminants métalliques tels que le silicium, l'arsenic et le plomb par adsorption sur le support du catalyseur d'hydrotraitement du naphta. [12]

Après le prétraitement dans le NHT, le naphta obtenu doit être pratiquement exempt de soufre, d'azote et d'oléfines. La composition moléculaire en termes de paraffine, de naphène et d'aromatiques (PNA) donnera ensuite le rendement potentiel de l'unité de reformage en fonction de sa conception, du type de catalyseur et de son fonctionnement.

Une charge riche en paraffines (faible teneur en N+2A) est plus difficile à reformer en aromatiques à haut indice d'octane qu'une charge à faible teneur en paraffines. Lors du traitement d'un naphta riche en paraffines, la sévérité du procédé (température et/ou temps de contact du catalyseur) doit être plus élevée pour atteindre l'octane RON souhaité, ce qui entraîne une perte de rendement élevée due à la formation de sous-produits légers indésirables. L'octane RON du reformat est donc un indicateur de sévérité globale de l'unité couramment utilisé.

Lorsque la charge est riche en naphène et en aromatiques (pauvre en paraffines), des conditions de fonctionnement plus douces peuvent être utilisées pour obtenir le même RON et un meilleur rendement en reformat. [13]

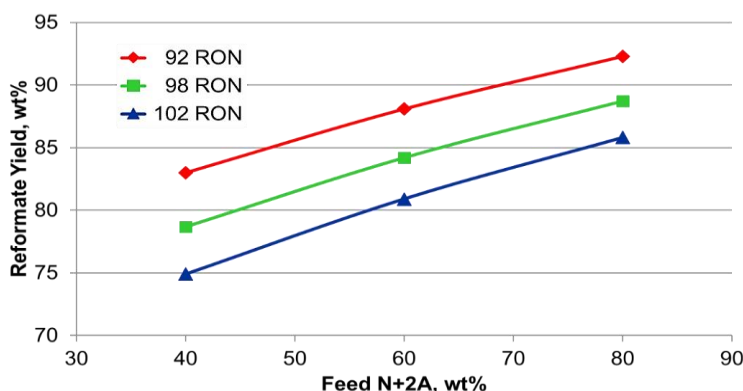


Figure 2: Impact de N+2A et de RON sur le rendement du reformat

III.3 Les réactions Principales de reforming Catalytique

Il existe de nombreuses réactions chimiques possibles dans le processus de reformage. Pour chaque réaction chimique, la thermodynamique dicte la possibilité de son occurrence et la quantité de produits et de réactifs non convertis. En fonction de certaines conditions (pression et température), quelques réactions sont complétées à 100%, c'est-à-dire que tous les réactifs sont convertis en produits. D'autres sont en équilibre, c'est-à-dire que seule une partie des réactifs est convertie. Notez que l'équilibre thermodynamique ne mentionne pas le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre ni l'ampleur d'une réaction.

Les réactions chimiques du reformage sont de deux types :

- **Les réactions désirables**, c'est-à-dire celles qui conduisent à une augmentation de la production d'aromatiques et de l'indice d'octane ainsi qu'à une production d'hydrogène de haute pureté. Ce sont les réactions à favoriser.

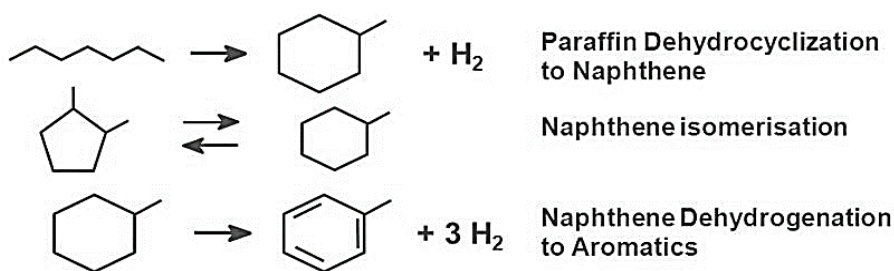


Figure 3 : Réactions désirables de reformage catalytique

- **Les réactions indésirables**, c'est-à-dire les réactions qui conduisent à une diminution de l'indice d'octane, une diminution de la pureté de l'hydrogène, ou une perte de rendement des produits souhaités. Ce sont les réactions à minimiser.

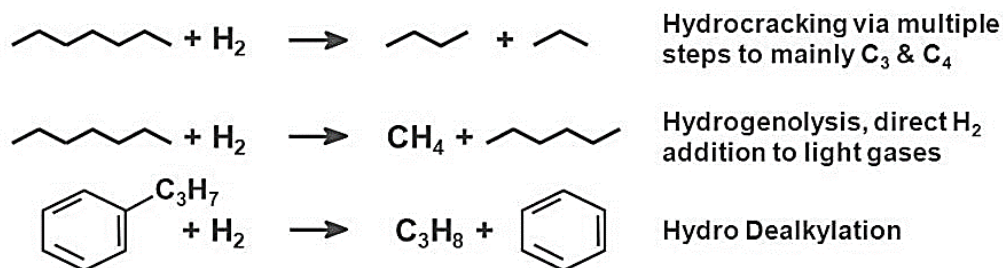


Figure 4 : Réactions indésirables de reformage catalytique

Par ailleurs, ces réactions chimiques peuvent également être classées en deux autres familles :

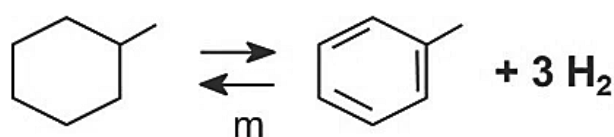
- **Les réactions endothermiques**, ces réactions nécessitent de l'énergie thermique pour se dérouler et selon le principe de Le Chatelier sont favorisées à haute température.
- **Les réactions exothermiques**, ces réactions dégagent de la chaleur et selon le principe de Le Chatelier sont thermodynamiquement freinées à haute température.

Dans le cas du reformage catalytique, la plupart des réactions souhaitables sont endothermiques tandis que la plupart des réactions indésirables sont exothermiques. [13]

III.4 Les Réactions désirables

III.4.1 Déshydrogénation des naphènes en aromatiques

Les composés naphéniques tels que le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le diméthylcyclohexane jusqu'aux naphènes C10 sont déshydrogénés, respectivement, en benzène, toluène, xylènes, aromatiques C9 et C10 avec la production de 3 moles d'hydrogène par mole de naphène. La réaction du méthylcyclohexane, par exemple, se déroule comme indiqué ci-dessous.



(m) Fonction métallique du catalyseur

Figure 5 :Aromatisation du méthylcyclohexane

Du point de vue thermodynamique, la réaction est hautement endothermique et est favorisée par une température élevée et une faible pression. De plus, les cyclohexanes à nombre de carbone plus élevé donnent une production d'aromatiques plus importante à l'équilibre.

D'un point de vue cinétique, la vitesse de la réaction augmente avec la température et n'est pas affectée par la pression partielle d'hydrogène. La vitesse de la réaction de déshydrogénation est élevée par rapport aux autres réactions de reformage.

Dans les conditions normales de fonctionnement du reformeur, la réaction est très rapide et presque complète. Elle est favorisée par la fonction métallique du catalyseur, Puisqu'elle produit des aromatiques à haut indice d'octane. [13]

III.4.2 Déshydrocyclisation des paraffines

La déshydrocyclisation des paraffines est une réaction peut-être la plus importante du reformage, mais aussi la plus difficile. Il s'agit d'un processus en plusieurs étapes qui s'applique aux paraffines normales (linéaires) et aux isoparaffines (ramifiées). Il comporte une déshydrogénéation avec libération d'une mole d'hydrogène suivie d'un réarrangement moléculaire pour former un naphène et la déshydrogénéation successive du naphène. Le réarrangement moléculaire pour former un naphène est la réaction la plus difficile à promouvoir, mais l'aromatisation suivante du naphène permet une augmentation notable de l'indice d'octane.

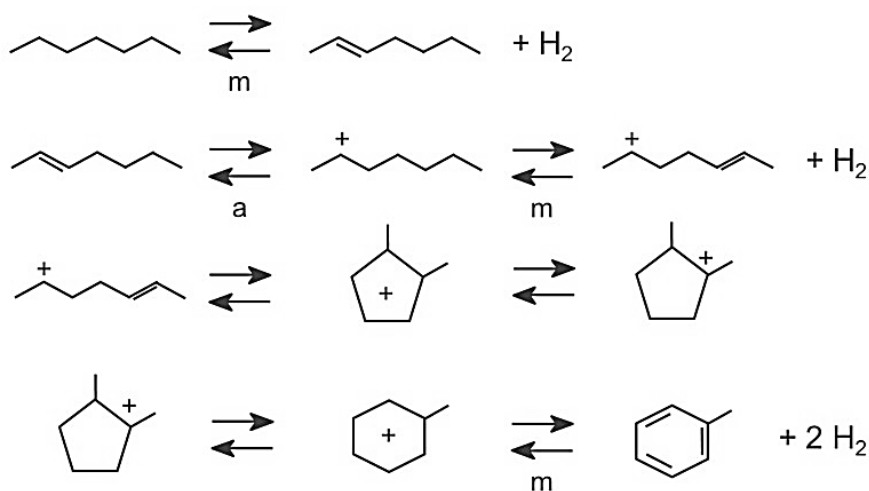


Figure 6 :Déshydrocyclisation des paraffines

III.4.3 Isomérisation des N-Paraffines

La réaction d'isomérisation, favorisée par la fonction acide, est importante pour convertir les paraffines linéaires en isoparaffines qui ont un indice d'octane plus élevé. La réaction peut être vue comme illustrée dans la figure ci-dessous.

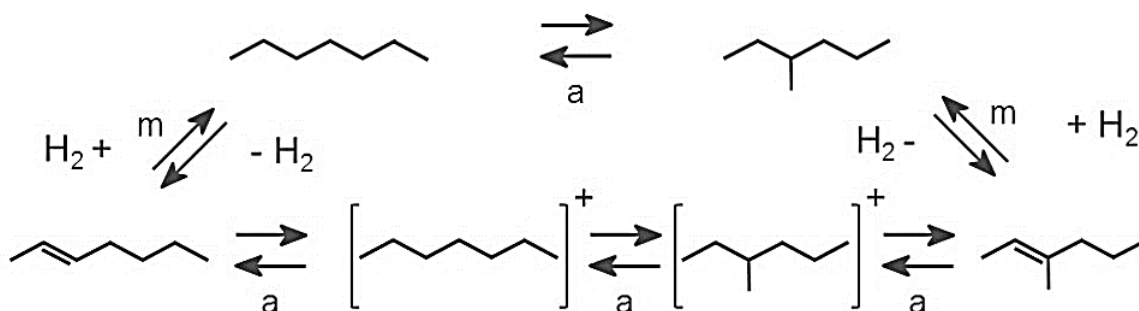


Figure 7 : Mécanisme d'isomérisation de la paraffine

Ces réactions sont rapides, légèrement exothermiques, et le nombre d'atomes de carbone ne change pas. L'équilibre thermodynamique des isoparaffines en n-paraffines dépend principalement de la température (favorable à basse température) et augmente avec le nombre d'atomes de carbone de la paraffine. La pression n'a aucun effet sur l'équilibre. L'isomérisation des paraffines entraîne une augmentation de l'indice d'octane. Au niveau cinétique (figures ci-dessous), la température élevée favorise l'isomérisation mais la pression partielle d'hydrogène n'a pas d'effet. Ces réactions sont favorisées par la fonction acide du support du catalyseur. [13]

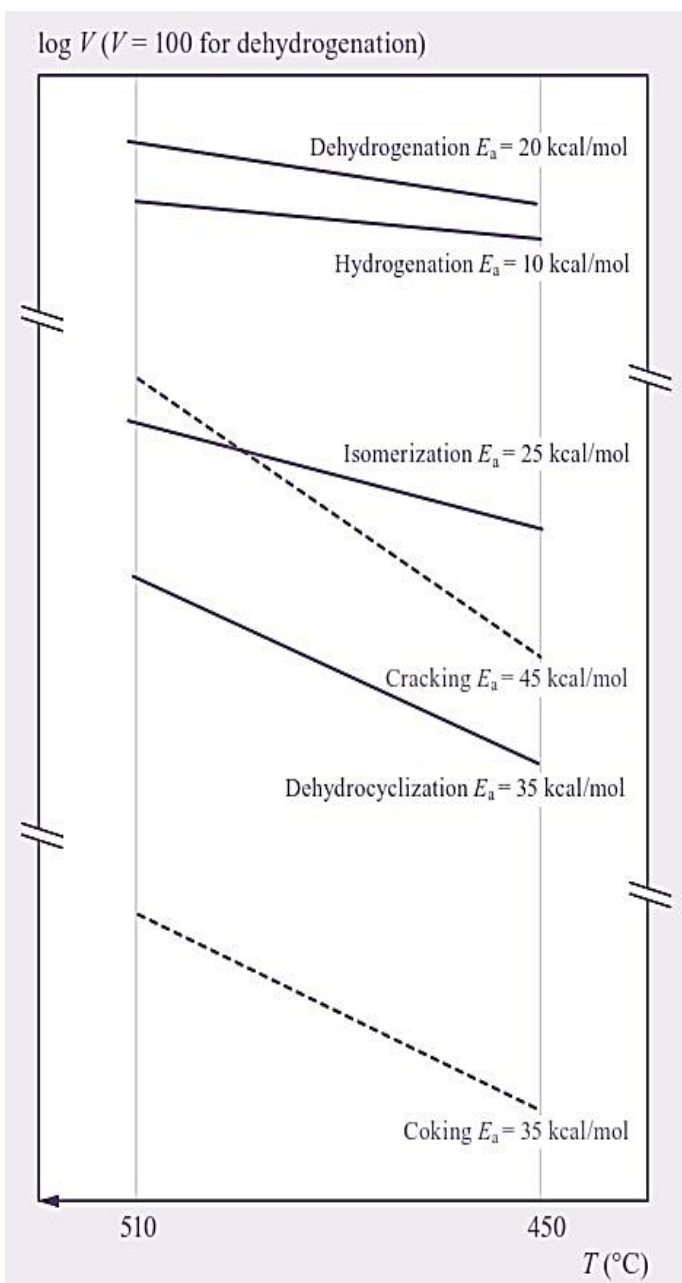
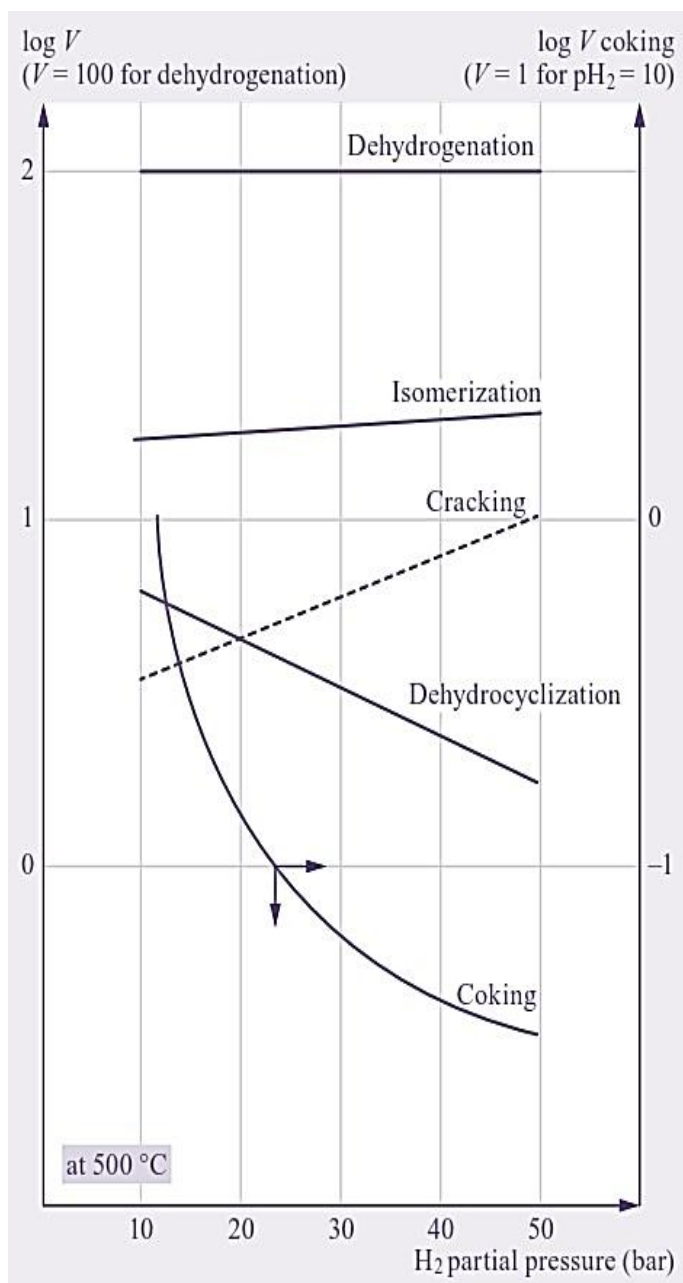


Figure 8 (gauche) : Vitesse de réaction relative (V) en fonction de la pression partielle d'hydrogène
 Figure 9 (droite) : Vitesse relative de réaction (V) en fonction de la température

III.4.4 Isomérisation des naphènes

L'isomérisation d'un alkylcyclopentane en un alkylcyclohexane implique un réarrangement du cycle et est souhaitable en raison de la déshydrogénation suivante de l'alkylcyclohexane en une aromatique. En raison de la difficulté du réarrangement du cycle, le risque d'ouverture du cycle pour obtenir de la paraffine est élevé. La réaction est légèrement exothermique et se résume comme suit :

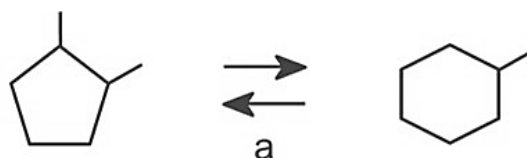


Figure 10: Isomérisation du naphène

Théoriquement, à la température de fonctionnement typique du reformage (environ 500°C), la thermodynamique limite la formation d'alkylcyclohexane. Cependant, la déshydrogénation de l'alkylcyclohexane en aromatique est très rapide et déplace la réaction vers la direction souhaitée. Ce type de réaction est également plus facile pour les molécules à nombre de carbone plus élevé. [13]

III.5 Réactions indésirables

III.5.1 Hydrocraquage

L'hydrocraquage touche soit les paraffines (normales ou iso), soit les naphènes. Il fait intervenir à la fois les fonctions acide et métallique du catalyseur. Il s'agit, dans une certaine mesure, d'une réaction parallèle à la déshydrocyclisation des paraffines.

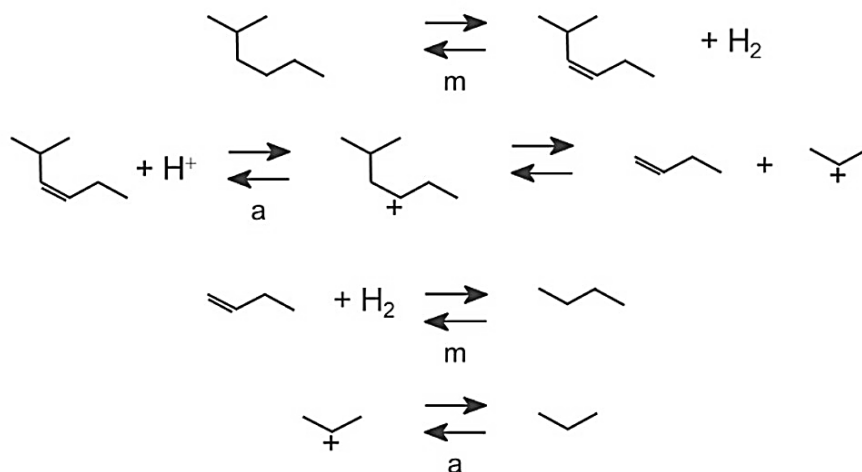


Figure 11 : Mécanisme réactionnel du craquage de la paraffine

Aux conditions de fonctionnement de l'unité choisie, les réactions d'hydrocraquage seraient presque complètes selon la thermodynamique. Mais heureusement, les réactions de craquage sont quelque peu limitées par la cinétique. Par rapport à sa réaction parallèle désirable (déshydrocyclisation), l'hydrocraquage devient encore plus important lorsque la température augmente. [12] [13]

Les principaux effets de l'hydrocraquage sont les suivants :

- Une diminution des paraffines dans le reformat, ce qui entraîne une augmentation des aromatiques par concentration, c'est-à-dire une augmentation de l'octane et une perte de rendement du reformat.
- Une diminution de la production d'hydrogène.
- Une augmentation de la production de GPL.

III.5.2 Hydrogénolyse

Cette réaction indésirable a quelques similitudes avec l'hydrocraquage puisqu'elle implique une consommation d'hydrogène et une rupture moléculaire. Elle est cependant favorisée par la fonction métallique du catalyseur et conduit à des hydrocarbures plus légers C1 + C2, ayant même mois de valeur que le GPL (C3 + C4). Il est possible de la schématiser de la façon suivante :

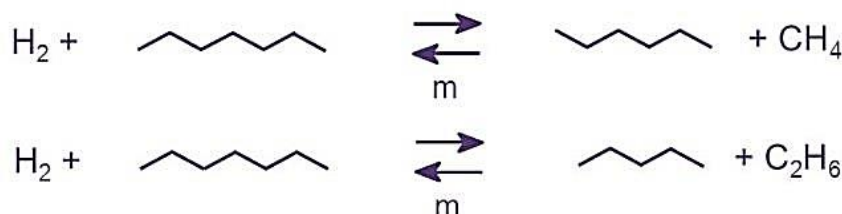


Figure 12: Hydrogénolyse de la paraffine

L'hydrogénolyse affecte également les naphthènes, principalement les naphthènes à cycle C5. La rupture de la liaison carbone-carbone entraîne l'ouverture du cycle et la formation de produits paraffiniques. La réaction globale est résumée comme suit :

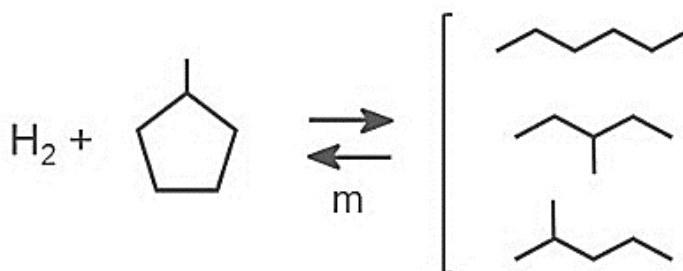


Figure 13 : Mécanisme réactionnel du craquage du naphthène.

Comme l'hydrocraquage, la réaction d'hydrogénolyse est exothermique et favorisée par les hautes pressions et les hautes températures. [12] [13]

III.5.3 Alkylation et désalkylation des aromatiques

L'alkylation est une réaction de condensation, qui ajoute une molécule d'oléfine sur un cycle aromatique. Elle aboutit à une aromatique dont le poids moléculaire augmente.

Cette réaction, favorisée par la fonction acide du catalyseur, ne consomme pas d'hydrogène, mais elle conduit à des molécules plus lourdes qui peuvent augmenter le point final du produit. En outre, les hydrocarbures de poids moléculaire élevé ont également une forte tendance à former du coke qui se dépose sur le catalyseur et diminue l'activité. Cette réaction doit être évitée.

D'autre part, la désalkylation, la réaction inverse, se produit principalement pour les chaînes alkyles ayant plus de trois atomes de carbone sur un cycle aromatique et entraîne une réduction du rendement en liquide et en hydrogène et une augmentation de la production de benzène. Le fonctionnement à une pression et une température plus élevées favorise la désalkylation et représente un défi pour respecter les réglementations relatives à la faible teneur en benzène dans l'essence. [12] [13]

III.5.4 Cokage

La formation de coke est liée aux produits lourds insaturés tels que les aromatiques polynucléaires, résultant de la charge ou de la polymérisation d'aromatiques impliqués dans certaines réactions de reformage (déshydrocyclisation, dismutation, etc.). Des traces d'oléfines lourdes ou de dioléfines peuvent également résulter des réactions du procédé (déshydrocyclisation, alkylation, par exemple) et favoriser la formation de coke. Cela conduit à un impact négatif sur la performance du catalyseur car il se dépose sur le catalyseur, recouvre la surface active et réduit ainsi l'activité du catalyseur.

Selon la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN), le coke est constitué de cycles aromatiques condensés avec quelques groupes méthyles. Une représentation typique d'un coke à haute température est donnée ci-dessous (Fig. 14), avec l'empilement des cycles aromatiques.

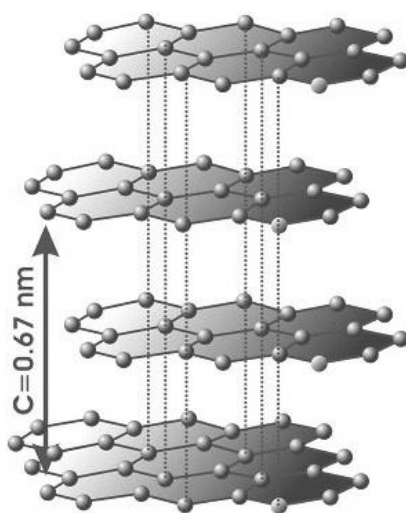


Figure 14: Schéma du coke à haute température

Dans le reformage, on peut distinguer deux types de coke en fonction de leur température de combustion. Le coke situé sur ou à proximité de la fonction métallique contient relativement plus d'hydrogène et brûle à une température basse d'environ 300°C, alors que le coke sur le support en alumine contient relativement moins d'hydrogène et nécessite une température

élevée de 400°C à 500°C pour s'oxyder lors de la régénération. De plus, le coke déposé sur l'alumine n'est pas homogène, en effet même pour une teneur globale en coke élevée sur le catalyseur, il existe des zones sur le support d'alumine exemptes de coke. [12] [13]

III.6 Réseau des réactions

De nombreuses réactions ont lieu au cours du processus de reformage. Le réseau de réaction complexe qui en résulte comporte des sites de réaction métalliques et acides. Par conséquent, un catalyseur de reformage doit être bifonctionnel.

La figure 15 résume le mécanisme réactionnel général en termes de réactions catalysées par les acides et par les métaux. Les réactions qui ont lieu dans le sens horizontal sont catalysées par la fonction métal et celles qui ont lieu dans le sens vertical sont catalysées par la fonction acide.

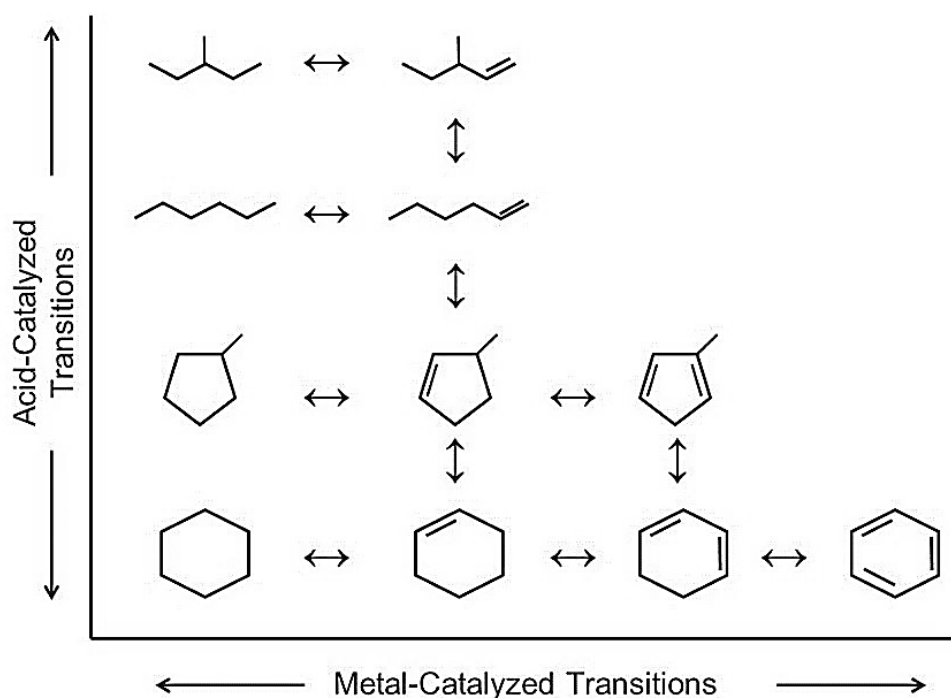


Figure 15 : Schéma réactionnel global de reformage Catalytique

III.7 Types du reformage catalytique

Le reformage catalytique du naphta est la technologie qui combine le catalyseur, le matériel et le processus pour produire un reformat à indice d'octane élevé pour le mélange d'essence ou des aromatiques pour les charges pétrochimiques. Les reformeurs sont également la source d'hydrogène indispensable aux opérations d'hydrotraitement. Plusieurs procédés commerciaux sont disponibles dans le monde entier, et la concession de licences pour les technologies de reformage semi-génératif et continu est dominée par les technologies UOP et Axens (ex IFP).

Les principales différences entre les procédés commerciaux de reformage sont la procédure de régénération du catalyseur, le type de catalyseur et la configuration de l'équipement.

III.7.1 Reformage catalytique semi-régénératif

Dans ce schéma d'écoulement, la charge de naphtha hydrotraité est combinée avec un gaz de recyclage riche en hydrogène, préchauffée par échange de chaleur avec l'effluent du réacteur, puis chauffée dans un four avant d'entrer dans le premier réacteur. Comme les réactions de reformage sont endothermiques, l'effluent du premier réacteur doit être réchauffé dans un four à la température de réaction requise avant d'entrer dans le deuxième réacteur, et de même pour le dernier réacteur.

Les produits liquides et gazeux sont refroidis et séparés dans un simple séparateur flash en un flux de gaz riche en hydrogène et un flux de produits liquides. Une partie du gaz riche en hydrogène est recyclée dans les réacteurs pour empêcher la formation de coke et le reste du produit est envoyé dans le circuit d'hydrogène de la raffinerie. La phase liquide du séparateur est stabilisée pour récupérer un produit de reformat C5+ et un flux de sous-produits GPL.

Au cours du temps, le catalyseur contenu dans les réacteurs à lit fixe se désactive en raison de la présence de coke et, lorsque le rendement n'est plus conforme aux spécifications, l'unité est arrêtée et le catalyseur est régénéré sur une base périodique ou semi-régénérative, de là vient le nom de ce procédé. [13]

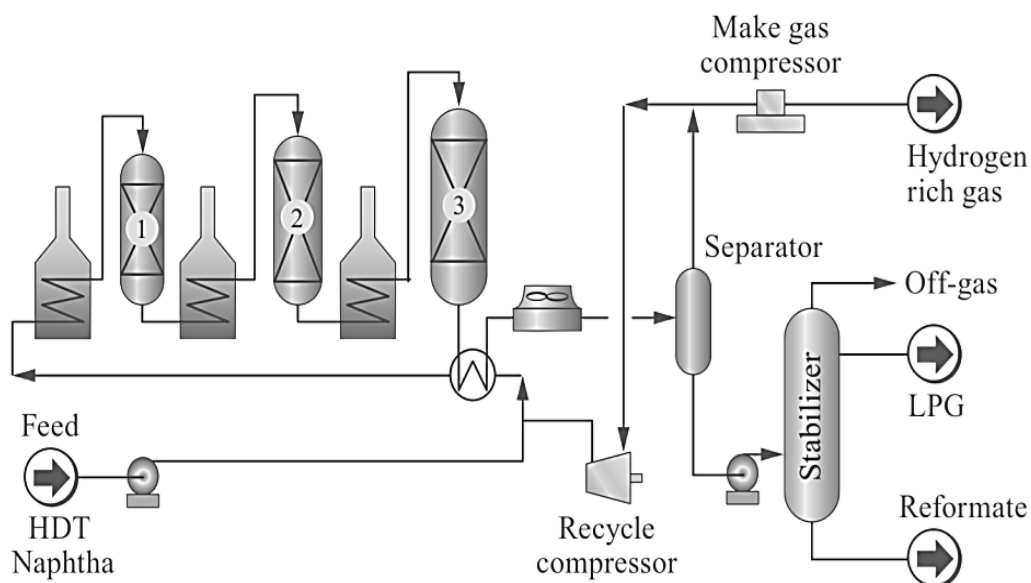


Figure 16: Schéma du procédé de reformage catalytique semi-régénératif

III.7.2 Reformage catalytique cyclique

La configuration d'unité de reformage cyclique est très similaire à celui du reformage SR, mais un réacteur "swing" supplémentaire est utilisé pour remplacer l'un des réacteurs primaires pendant que ce réacteur est régénéré dans un système de régénération séparé. La fréquence de régénération pour un réacteur donné dépend du taux de formation de coke. La régénération est généralement réglée de manière à ce que les réacteurs de fin de chaîne soient régénérés plus souvent que les réacteurs devant, en raison des températures moyennes plus élevées et donc des taux de cokéfaction plus élevés dans les derniers réacteurs.

Le réacteur swing est régénéré après dernier réacteur, et est ensuite utilisé dans l'une des positions du réacteur qui se trouvent en devant.

Le basculement des réacteurs entre le côté procédé et le côté régénérateur est réalisé par une série de vannes motorisées et des canalisations de grand diamètre. Le système de régénération séparé se compose du réacteur en cours de régénération, d'un compresseur, d'un four et, si nécessaire, d'un sécheur par pulvérisation et/ou d'un lit d'adsorbant pour réduire la teneur en humidité du gaz de régénération [12]

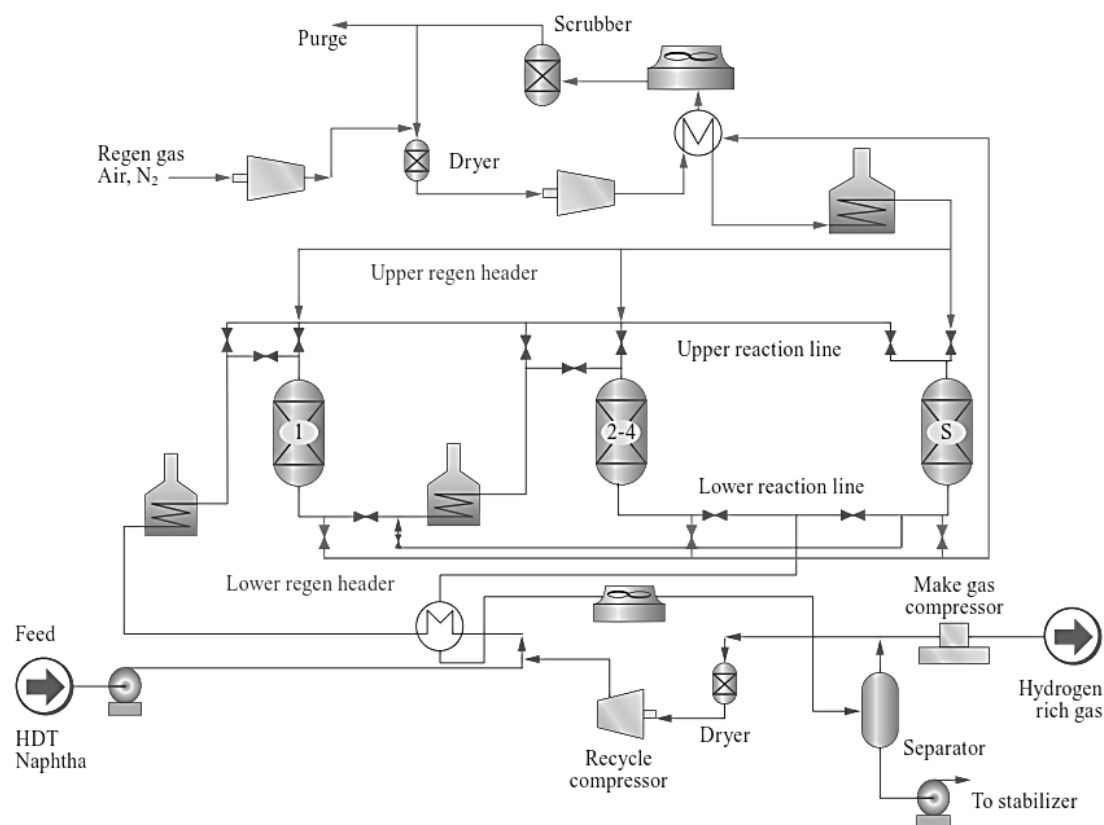


Figure 17 : Schéma du procédé de reformage cyclique.

III.7.3 Reformage Catalytique a lit fluidisé (CCR)

Le procédé de reformage CCR est dominé par deux entreprises: Axens (Ex IFP) avec une configuration de réacteurs côte à côte, sous les noms commerciaux Octanizing et Aromizing, et une configuration superposée proposée par UOP sous le nom commercial CCR Platforming.

La conception d'un reformeur CCR est similaire à une conception semi-régénérative à lit fixe avec des réchauffeurs entre chaque réacteur et un compresseur de gaz de recyclage dans le but de réduire la production de coke. Afin d'assurer un fonctionnement continu de l'unité, le catalyseur doit circuler à travers les réacteurs et son régénérateur de façon à permettre la combustion du coke et la régénération du catalyseur en continu.

Les réacteurs (généralement 3 ou 4) peuvent être configurés côte à côte comme le fait Axens, ou empilés dans une tour comme le propose UOP, comme illustré ci-dessus. Dans les deux cas,

le catalyseur circule entre les réacteurs et une section de régénération, le catalyseur circulant dans chaque réacteur par gravité.

Comme la plupart des conceptions modernes à lit fixe, les réacteurs radiaux sont utilisés dans les conceptions CCR pour optimiser le contact entre le catalyseur et l'alimentation dans une conception de réacteur à faible chute de pression. Cependant, pour les unités CCR, le catalyseur se déplace lentement vers le bas et à travers le réacteur et il faut tenir compte de la densité du lit mobile. La conception du réacteur radial CCR comporte également des éléments mécaniques spéciaux pour introduire, distribuer et retirer le catalyseur du lit radial annulaire. [12]

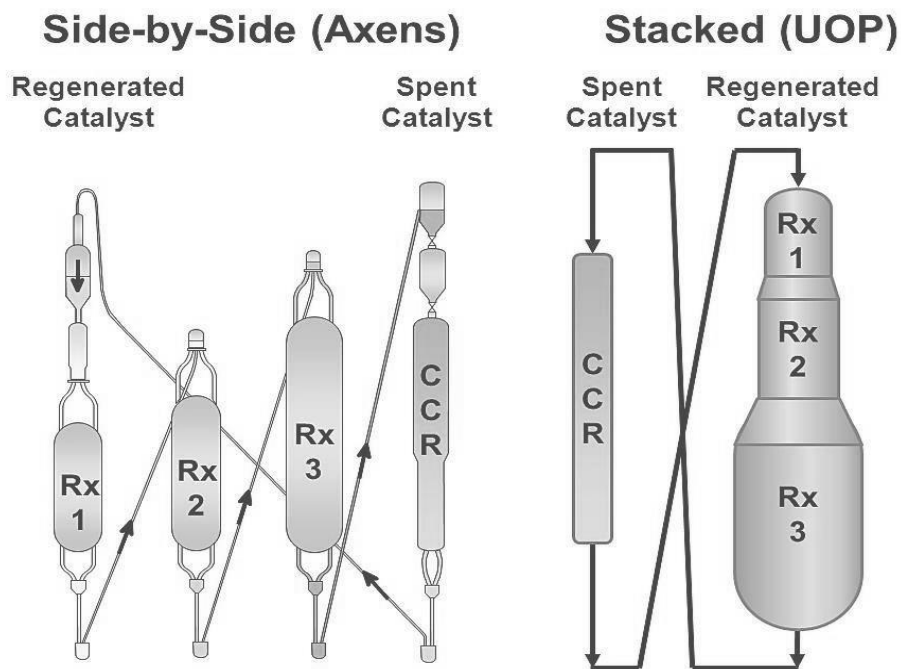


Figure 18 : Configuration du réacteur dans l'unité CCR : (Gauche) côte à côte (Axens), (Droite) superposé (UOP)

III.8 Description du Procède CCR (U-520)

III.8.1 Section de réaction de reforming catalytique

Avant envoi dans la section de réaction, on injecte à la charge constituée du naphta lourd hydrotraité issu de l'unité 500 de l'eau et un agent chlorurant afin de rendre optimale le fonctionnement du catalyseur dans les réacteurs. On y injecte également un agent sulfurant permettant de limiter le dépôt de coke sur le catalyseur. La charge est ensuite filtrée dans les filtres 520-ST-001 A/B pour la débarrasser des impuretés pouvant boucher l'échangeur 520-E-001 avant d'être mélangée à un gaz riche en hydrogène de recyclage injecté par le compresseur 520-KT-001. Les injections d'eau et d'agent sulfurant sont effectuées.

Occasionnellement. Le mélange est ensuite préchauffé dans l'échangeur 520-E-001 par l'intermédiaire de l'effluent sortant du réacteur 520-R-004 puis chauffé à la température de réaction dans le four 520-F-001. Une fois le mélange porté à la température de réaction, il est envoyé dans les quatre réacteurs 520- R-001 à 520- R-004 afin d'obtenir un reformat non stabilisé encore chargé en hydrogène. Les réactions dans les différents réacteurs étant

endothermiques, la charge doit être chauffée entre chaque réacteur. Cette opération est effectuée par l'intermédiaire des fours 520-F-002, 520-F-003 et 520-F-004. Le reformat non stabilisé est refroidi successivement par l'intermédiaire de l'aéroréfrigérant 520-EA-001 et le condenseur à eau 520-E-002, puis est séparé de l'hydrogène de réaction dans le ballon séparateur 520-D-001. Il est enfin envoyé par l'intermédiaire de la pompe 520-MP-001 A/B vers la section d'absorption de l'unité.

L'hydrogène recueilli est quant à lui aspiré en partie par le compresseur 520-KT-001 pour être réinjecté à la charge en début d'unité. L'autre partie est envoyée vers la section absorption afin d'y être de nouveau injecté au reformat dans la suite du procédé. [14]

III.8.2 Section absorption

La section d'absorption enlève des traces de HCl et de composés lourds de l'hydrogène gazeux produit. Le reformat est combiné au gaz riche en hydrogène récupéré de la section réaction mais aussi de la section de régénération du catalyseur.

L'hydrogène est comprimé en deux temps par l'intermédiaire du compresseur 520-KM-002 A/B. Après avoir été comprimé une fois par le compresseur, on ajoute à l'hydrogène les incondensables récupérés de l'unité d'isomérisation U-510.

Deux ballons tampons 520-D-002 et 520-D-003 sont nécessaires pour que l'hydrogène se débarrasse des traces d'hydrocarbures lourds qu'il contient avant d'être comprimé.

Le mélange reformat + hydrogène est refroidi dans la refroidisseuse haute pression à eau 520-E-004 puis refroidis dans les deux échangeurs 520-E-005 et 520-E-006.

Il passe ensuite dans un Chiller 520-E-007 afin d'atteindre une température proche de 0°C, conditions qui permettent de récupérer un maximum de GPL et d'obtenir un gaz riche en hydrogène très pur.

Le mélange arrive dans le ballon 520-D-004 où le flux de gaz riche en hydrogène avec des traces d'HCl s'échappe en tête du ballon puis se dirigent vers un absorbeur 520-D-006 A/B qui récupère les traces d'HCl et laisse s'échapper un gaz riche en hydrogène qui retourne dans le réseau de gaz riche en hydrogène des unités de la raffinerie.

Le gaz riche en hydrogène est alors débarrassé de ses chlorures avant d'être utilisé pour alimenter différentes unités de la raffinerie (Unités 500, 510 et 520), en pied du ballon 520-D-004 les GPL condensés avec le reformat sont directement envoyés vers la section de stabilisation de l'unité. [14]

III.8.3 Section de stabilisation et de récupération de GPL

Le mélange de reformat et de GPL issu de la section d'absorption sont combinés avec des GPL issus de la tête du ballon accumulateur 520-D-008 et aspirés par la pompe 520-MP-002 M./B. Les incondensables composés principalement de C1 et C2 sortent en tête du ballon. La partie liquide est ensuite réchauffée par passage dans trois échangeurs 520-E-008 A, B et C et débarrassée de ses dernières traces de chlorures dans le ballon adsorber 520-D-007 A/B.

Ils entrent enfin dans le stabilisateur 520-C- 001. Le courant de tête issue du stabilisateur 500-C-001 est composé de GPL à l'état vapeur qui sont envoyés et condensés dans le ballon accumulateur 520-D-008. Les vapeurs condensées issues du pied du ballon sont soit envoyées vers l'unité gaz plant (unité 300), soit réinjectées comme reflux en tête du stabilisateur.

Le reformat obtenu en pied du stabilisateur est refroidi au travers des trois échangeurs 520-E-008 A, B et C, de l'aéroréfrigérant 520-EA-003 et du condenseur à eau 520-E- 010 avant d'être envoyé vers la section de mélange pour obtenir les essences commerciales. Le rebouillage en fond du stabiliseur 520-C-001 est assuré par le four 520-F-005 à travers la pompe 520-MP-004 A/B pour assurer l'équilibre thermique dû stabilisateur. [14]

III.8.4 Section de régénération du catalyseur

Le catalyseur utilisé pour la section de réaction doit être régénéré après son passage à travers les quatre réacteurs. Il suit un cycle de régénération continu avec le processus.

Afin d'être correctement régénéré, le catalyseur doit subir cinq opérations dans le circuit de régénération. Les trois premières opérations de brulage du coke, d'oxychloration et de calcination sont effectuées dans le régénérateur 520-R-051.

Le refroidissement du catalyseur s'effectue quant à lui dans la trémie basse du régénérateur et de chaque réacteur (trémies 520-D-053, 520-D-071, 520- D-072, 520- D-073 et 520-D-074). La réduction du catalyseur se produit enfin dans la chambre de réduction (Ballon 520-D-061). [14]

Chapitre IV

Le Catalyseur

IV. Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est généralement un solide poreux qui se présente sous forme de bâtonnets ou de billes dont le rôle est d'accélérer les transformations chimiques recherchées dans le procédé. Il n'est pas consommé : soit il ne participe pas à la réaction mais sa présence facilite la rupture des liaisons, soit il y participe mais est régénéré à la fin, cependant il ne figure pas dans l'équation de la réaction qu'il catalyse.

Un catalyseur agit avec sa surface : les molécules de la charge se déposent sur la surface ainsi que dans les pores et se transforment sur cette dernière. La composition chimique du catalyseur doit être adaptée aux transformations souhaitées ce qui explique la diversité des formules catalytiques. Aussi, l'action d'un catalyseur sur une réaction s'appelle une catalyse. [13]

IV.1 Propriétés mécaniques et physiques

Tout catalyseur industriel doit répondre de façon aussi parfaite que possible à la définition fondamentale d'un catalyseur à savoir : l'activité, la sélectivité et la stabilité. [14]

- **L'activité** qui exprime l'aptitude du catalyseur à augmenter la vitesse des réactions en jeu. Elle est mesurée par la température à laquelle le catalyseur doit être utilisé pour produire un reformat d'un indice d'octane donné, pour une charge donnée et à des conditions de fonctionnement données ;
- **La sélectivité** exprime l'aptitude du catalyseur à favoriser des réactions souhaitables plutôt que d'autres. Dans la pratique, elle est mesurée par les rendements de C5+ reformat et hydrogène, pour une charge et un indice d'octane donnés, et à des conditions de fonctionnement données ;
- **La stabilité** caractérise le changement dans le temps des performances du catalyseur (c'est-à-dire son activité, sa sélectivité) lorsque les conditions de fonctionnement et la charge sont stables. C'est surtout le dépôt de coke qui affecte la stabilité, par son inhibition de l'acidité du catalyseur et la diminution de la surface de contact métallique. Des traces de métal dans la charge affectent également la stabilité de façon négative.

La stabilité se mesure en général par la quantité de charge traitée par masse unitaire de catalyseur (c'est-à-dire en m³ de charge par kg de catalyseur). La production de reformat C5+ en masse dans des conditions stables est aussi une mesure indirecte de la stabilité.

IV.2 Nature du Catalyseur de reformage catalytique CR 401

Il est constitué par de l'alumine chlorée sur laquelle sont dispersés des métaux (platine, rhénium ...), son prix est très élevé et il faut utiliser environ 70 tonnes dans une unité qui traite 100 t/h de charge.

Le catalyseur de platine et d'étain à base d'alumine de grande pureté CR 401 sert au reformage du naphta lourd. Ce catalyseur est fabriqué par Axens et il est disponible sous forme sphérique. CR 401 est un catalyseur de reformage bimétallique, platine-étain, mis au point pour produire une essence à haut indice d'octane à partir de naphta de distillation directe. Il a été conçu pour le procédé de reformage à régénération continue. [14]

Propriétés générales		
Diamètre	1.8	Mm
Platine (Pt)	0.3	Masse%
Perte au feu (à 900°C)	1	Masse%
Surface	200	M ² /g
Volume total des pores	60	Cm ³ /100g
Densité du lit mobile	650	Kg/m ³
Densité statique du lit	670	Kg/m ³
Résistance à l'attrition (méthode AIF)	99.5	Masse%

Tableau 2: Les différentes propriétés du catalyseur CR401



Figure 19 : Illustration du catalyseur CR40

IV.2.1 Caractéristiques du catalyseur CCR :

Les catalyseurs sont constitués d'un catalyseur multi-métallique formé de platine et de promoteurs métalliques sur un support d'alumine.

Les principales caractéristiques sont les suivantes :

- Support d'alumine haute pureté présentant une forte résistance à l'attrition.
- Stabilité et sélectivité élevées du fait du platine associé à d'autres métaux (promoteurs)
- Régénérabilité élevée, idéale pour les opérations de régénération en continu
- Forte rétention des chlorures.

L'association des qualités mentionnées ci-dessus et de la régénération en continu procure les avantages suivants :

- Rendement de reformat élevé
- Rendement d'hydrogène élevé
- Coefficient en service élevé
- Longue durée de vie
- Faible stock de catalyseur
- Faibles coûts d'exploitation

IV.3 Mécanisme du catalyseur CCR

L'activation des réactions est réalisée par des catalyseurs susceptibles de favoriser aussi bien l'isomérisation et la cyclisation que la déshydrogénation. De ce fait, les systèmes catalytiques mis en œuvre sont bifonctionnel métallique-acide. [14]

Le catalyseur a une influence sur les vitesses de réaction de par ses deux fonctions différentes : métallique et acide, qui favorisent différents types de réaction. Les réactions de déshydrogénation et d'hydrogénation sont étendues par le métal du catalyseur.

Les réarrangements de structure moléculaire (de linéaire à cyclique, par exemple) qui impliquent une réorganisation des liaisons carbone sont essentiellement catalysés par la fonction acide du support.

Du fait de son activité d'hydrogénation et de déshydrocyclisation élevée, le platine a été sélectionné pour le métal de base du catalyseur. Des promoteurs ont été ajoutés pour améliorer la sélectivité et la stabilité du catalyseur.

Le support est de l'alumine de haute pureté (fonction acide) qui intervient essentiellement pour la cyclisation des paraffines en aromatiques.

IV.3.1 Fonction métallique

Comme mentionné précédemment, les réactions de reformage nécessitent la présence d'un catalyseur de déshydrogénation à fonction métallique et d'un catalyseur à fonction acide pour la déshydrocyclisation et l'isomérisation. Le tableau ci-dessous montre l'activité relative de déshydrogénation de plusieurs métaux actifs. Le catalyseur de déshydrogénation le plus efficace est le platine et, malgré son prix élevé, c'est le métal de choix pour l'application de reformage. [13]

Afin d'utiliser efficacement le métal précieux, le platine est présent sous forme de très petits granulats dont la taille est proche ou même inférieure à 1 nm, comme l'illustre le modèle moléculaire de la figure 20 obtenu par des calculs quantiques :

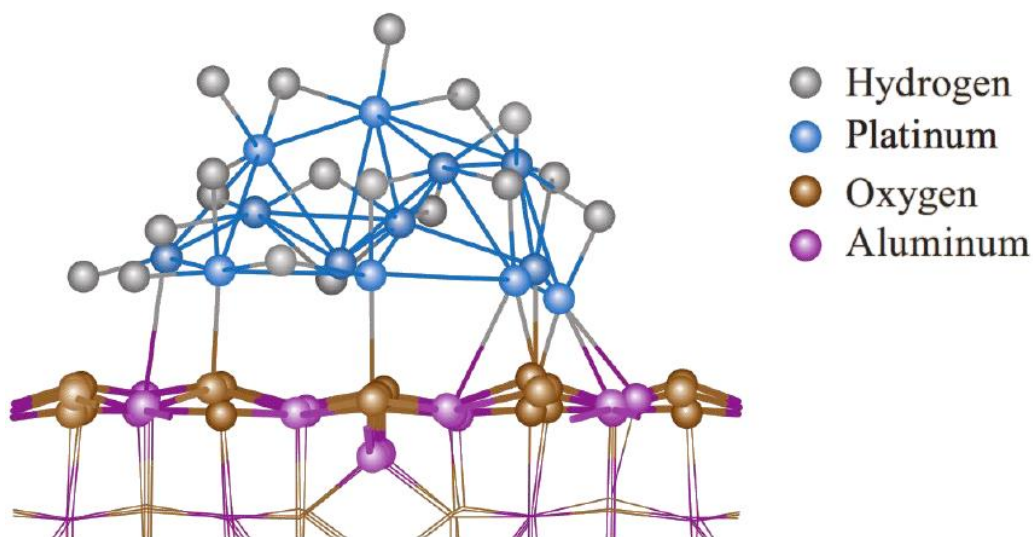


Figure 20: Modèle moléculaire de la particule de Pt13 supportée sur l'alumine γ .
Pression d'hydrogène $p(\text{H}_2) = 10$ bar (la particule de platine présente $\approx 1\text{H}/\text{Pt}$ atome)

IV.3.2 Fonction acide

L'origine de l'acidité du catalyseur provient du support lui-même. Le support est une alumine γ de haute pureté dopée au chlore. Dans les conditions de reformage, la surface de l'alumine est partiellement hydroxylée et partiellement chlorée. Ces groupes hydroxyle agissent comme des sites acides. La force de leur acidité de Bronsted est inversement liée à la force de leur liaison O-H : une liaison plus forte donne un acide plus faible. En soi, ce groupe hydroxyle ne présente pas une acidité suffisante pour catalyser les réactions acide-base à une vitesse raisonnable. Ainsi, l'ajout de chlorure au catalyseur renforce l'acidité requise, car le chlorure réduit la force de la liaison O-H en polarisant la densité d'électrons à l'écart de celle-ci pour aider à satisfaire sa coquille de valence externe presque complète. Par conséquent, la présence de chlore provoque un affaiblissement du réseau d'hydrogène des groupes OH sur la γ -alumine et les rend plus disponibles pour la protonation, comme le montrent les récentes simulations quantiques. L'acidité du catalyseur est contrôlée par la quantité de chlorure ajoutée au support et la pression partielle de l'eau dans le réacteur. Une représentation schématique d'un catalyseur de reformage est donnée à la figure 21. [13]

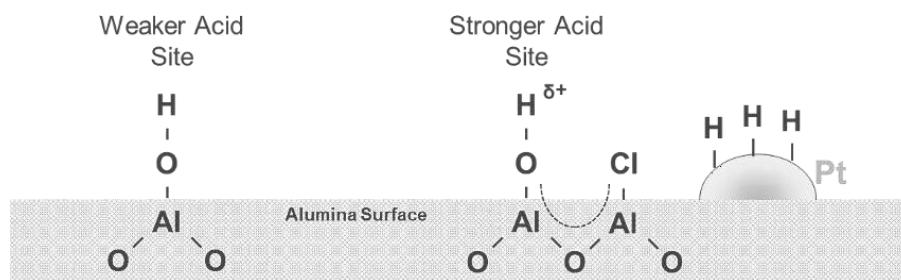


Figure 21 : Représentation simplifiée de l'acidité du catalyseur de reformage

IV.4 Contrôle d'acidité

L'équilibre relatif entre les groupes Al-OH et Al-Cl est essentiel pour garantir une activité et une sélectivité appropriées du catalyseur. Le nombre de sites acides est contrôlé par la pression partielle de l'eau au-dessus du catalyseur. Un taux d'humidité plus élevé dans le gaz entraîne un plus grand nombre de sites acides à la surface. Le rapport eau/chlorure du gaz au-dessus du catalyseur détermine la teneur en chlorure du catalyseur. Un rapport eau/chlorure plus faible entraîne une plus grande quantité de chlorure sur le catalyseur.

La surface du catalyseur et la température ont également un impact sur l'humidité et le rapport eau/chlorure nécessaires pour obtenir le nombre et la force appropriés des sites acides. Comme la surface du catalyseur diminue avec l'âge (nombre de régénérations), une pression partielle de chlorure plus élevée et un rapport eau/chlorure plus faible sont nécessaires pour maintenir une acidité appropriée. Lorsque la température du catalyseur est augmentée pour accroître la réactivité, une pression partielle de chlorure plus élevée et un rapport eau/chlorure plus faible sont à nouveau nécessaires pour maintenir une acidité appropriée.

En règle générale, toute augmentation de la teneur en chlorure du catalyseur augmentera l'acidité et donc le craquage ; d'autre part, toute augmentation de la teneur en eau de la charge sans augmentation appropriée du chlorure pour maintenir le rapport eau-chlorure approprié entraînera l'élimination du chlorure du catalyseur et réduira par conséquent l'acidité et l'activité du catalyseur figure 22.

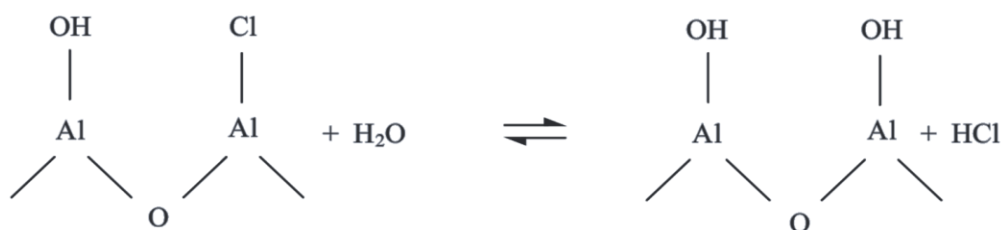


Figure 22 : L'élimination du chlorure du catalyseur

Dans le reformage, l'acidité optimale est généralement obtenue lorsque l'humidité du gaz de recyclage est comprise entre 15 et 25 ppm en volume. La teneur en HCl du gaz de recyclage

associé doit être d'environ 0,2-0,5 ppm en volume, en fonction de la température, de la surface du catalyseur et des contaminants.

IV.5 Contaminants du catalyseur

L'importance des contaminants de l'alimentation a déjà été discutée en termes généraux. La présente section examine de manière plus détaillée l'impact des contaminants sur les catalyseurs de reformage.

Les contaminants des catalyseurs sont classés en trois catégories : les poisons temporaires (parfois appelés inhibiteurs), semi-permanents et permanents. [13]

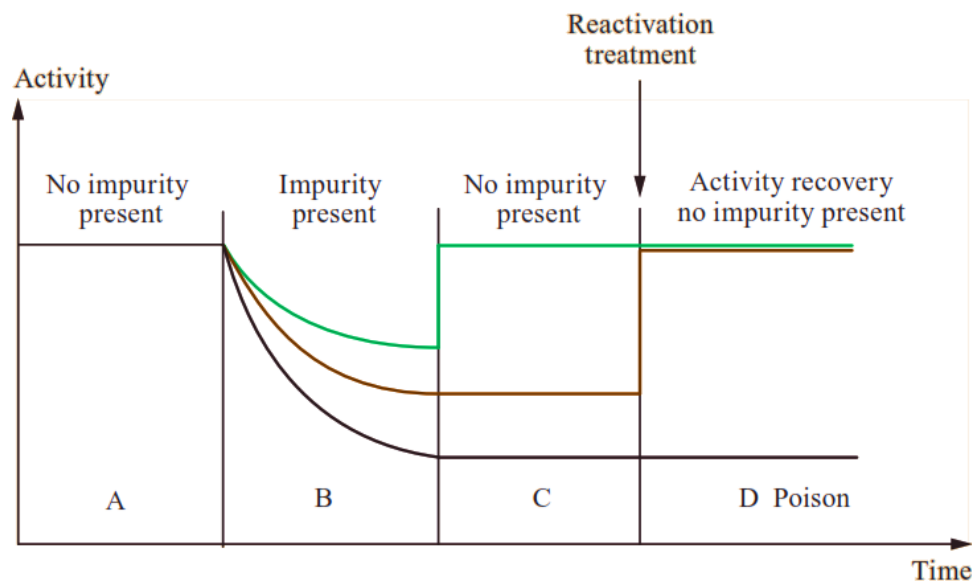


Figure 23: Différence entre les inhibiteurs et les poisons permanents.

Poison temporaire : courbe **verte** ; poison semi-permanent : courbe **brune** ; poison permanent : courbe **noire**.

IV.5.1 Les poisons temporaires

Les poisons temporaires sont ceux qui peuvent être éliminés du catalyseur, soit par dilution, soit par libération lorsque la source du contaminant est supprimée. L'activité et la sélectivité normales du catalyseur sont sensiblement ou totalement rétablies lorsque le contaminant disparaît. Les poisons temporaires (inhibiteurs) les plus courants des catalyseurs de reformage sont le soufre, l'azote organique, l'eau et les substances organiques oxygénées. Lorsque le contaminant n'est plus introduit, le fonctionnement normal de l'unité revient.

Le coke est un type de poison temporaire qui nécessite l'interruption du fonctionnement de l'unité pour régénérer le catalyseur et renouveler ses performances. En raison de cette discontinuité dans le fonctionnement, il est considéré comme un poison semi-permanent. [13]

IV.5.2 Les poisons permanents

Les poisons permanents sont ceux qui induisent une perte de performance qui ne peut être récupérée, même par régénération, et qui est si grave que le catalyseur doit être remplacé.

Pour les catalyseurs classiques à lit fixe ainsi que pour les catalyseurs régénérés en continu, les principaux poisons permanents sont l'arsenic, le plomb, le cuivre, le fer, le sodium, le potassium et le silicium. Parmi ces poisons, on peut citer le silicium provenant du naphta de cokerie, qui ne devient un problème que lorsque le catalyseur d'hydrotraitement en amont est surchargé par le contaminant.

Les sites métalliques et acides du catalyseur de reformage sont tous deux susceptibles d'être empoisonnés. Un résumé des principaux poisons et du type de site qu'ils affectent est présenté ci-dessous.

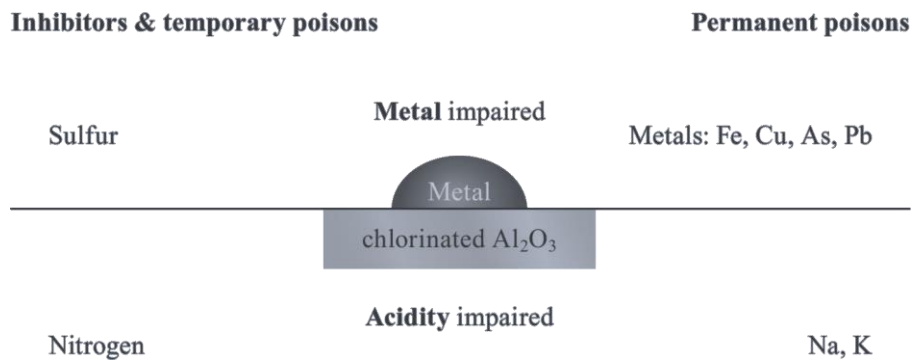


Figure 24 : Principaux contaminants du catalyseur de reformage

IV.6 Les effets des principaux poisons temporaires

IV.6.1 Soufre

Le soufre est l'impureté la plus courante dans l'alimentation de toute unité de reformage. La concentration maximale autorisée est généralement spécifiée comme étant de 0,5 ppm en poids, exprimée en S. Lorsque cela est possible, il est recommandé d'utiliser le traitement de l'alimentation NHT pour atteindre une teneur en soufre encore plus faible et fournir une stabilité et une sélectivité supplémentaires du catalyseur. [13]

L'empoisonnement est causé par le H₂S, soit contenu dans la charge de l'unité, soit résultant de la décomposition des composés soufrés contenus dans la charge. Le H₂S réagit avec le platine selon la réaction d'équilibre suivante (Fig. 25), et par conséquent il réduit l'activité du catalyseur en diminuant le nombre de sites métalliques actifs disponibles pour catalyser les réactions, le PtS étant inactif pour favoriser la déshydrogénation.



Figure 25 : Interaction entre le soufre et le platine

La contamination du catalyseur par le soufre est indiquée par :

- Une diminution du rendement en hydrogène
- Une diminution de la pureté du gaz de recyclage (augmentation du rendement en gaz).
- Une augmentation de l'hydrocraquage (augmentation du rendement en GPL)
- Une augmentation du taux de cokéfaction
- Une diminution de la chute de température dans les réacteurs, notamment le premier réacteur où se produit une déshydrogénation rapide du naphtène, et parfois une

augmentation de la chute de température à travers le deuxième réacteur lorsque cette réaction se déplace vers le deuxième réacteur.

En général, l'élimination du soufre est réalisée par un prétraitement de la charge de naphta dans une unité d'hydrotraitement (NHT). Un mauvais fonctionnement de l'unité d'hydrotraitement ou des problèmes mécaniques peuvent entraîner une pénétration du soufre dans le catalyseur de reformage.

Les causes potentielles de cette percée sont les suivantes :

- Faible activité du catalyseur de l'hydrotraiteur ou faible pression partielle d'hydrogène.
- Modification de la qualité de l'alimentation de la NHT : point d'ébullition final plus élevé, teneur en soufre ou en azote.
- Température excessive du NHT entraînant la formation de soufre recombinant (réaction de H₂S avec des oléfines pour produire des mercaptans près de la sortie du réacteur).
- Une fuite dans l'échangeur thermique d'alimentation et d'effluent du NHT qui permet au naphta non traité de contourner le réacteur.
- Un mauvais fonctionnement du stripper de l'hydrotraiteur entraînant un entraînement de H₂S dissous et de H₂O vers l'unité de reformage.

En cas de contamination par H₂S, la température du reformeur doit être maintenue dans la marge de température normale (malgré une baisse de l'indice d'octane) pour éviter une cokéfaction excessive du catalyseur. Le taux de compression du gaz de recyclage doit également être maximisé pour augmenter l'effet d'extraction du soufre et minimiser la formation de coke sur le catalyseur.

Ces conditions doivent être maintenues jusqu'à ce que la cause de la perturbation ait été trouvée et corrigée. Les conditions de fonctionnement à haute gravité peuvent être reprises lorsque la teneur en H₂S dans le gaz de recyclage est inférieure à 1-1,5 ppm en volume.

IV.6.2 Azote

Contrairement au soufre, l'azote organique est moins souvent présent dans la charge de reformage et peu présent dans le naphta de distillation directe. Il s'agit d'une impureté courante du naphta de craquage et peut également résulter de l'injection d'inhibiteurs de corrosion à base d'amine.

La concentration maximale admissible d'azote organique dans la charge est généralement spécifiée à 0,5 ppm en poids. L'azote moléculaire (N₂) n'a pas d'effet nuisible. [13]

L'azote organique est un problème car le NH₃ se forme par décomposition des composés organiques azotés en présence d'hydrogène sur le catalyseur de reformage. Dans la section de réaction, le NH₃, qui est alcalin, réduit l'acidité du catalyseur et augmente son taux de perte de chlore. L'augmentation de la déchloration est liée à la baisse de la pression partielle de HCl. En général, ces deux effets réduisent l'activité du catalyseur. Dans la section froide de l'unité, NH₃

réagit avec le chlore pour former NH_4Cl , qui devient solide en dessous de 80°C . Le dépôt de sel qui en résulte peut encrasser les refroidisseurs en aval, les séparateurs, le compresseur de gaz de recyclage, les vannes du compresseur de gaz d'exportation et les plateaux froids du stabilisateur, créant ainsi des problèmes mécaniques. Pour un reformeur de 25 000 BPD, 0,5 ppm en poids d'azote organique dans l'alimentation peut conduire à environ 2t / an de dépôt de NH_4Cl . Les dépôts de chlorure d'ammonium augmentent également le risque de corrosion sous dépôt en présence de traces d'humidité. L'absence de reconstitution de ce chlorure perdu réduira la fonction acide du catalyseur et entraînera une diminution de son activité.

Les indicateurs de contamination par l'azote sont notamment :

- Diminution de l'octane
- Légère augmentation de la production d'hydrogène et de C_5^+ .

Comme pour le soufre, l'élimination de l'azote organique est obtenue par le prétraitement de l'alimentation par NHT ; cependant, l'élimination de l'azote est plus difficile que celle du soufre et nécessite souvent l'utilisation d'un catalyseur Ni-Mo fonctionnant à une pression partielle d'hydrogène plus élevée qu'un NHT typique avec un catalyseur Co-Mo. Le naphta à forte teneur en azote nécessite un NHT spécialement conçu pour une alimentation à forte teneur en azote.

Lorsqu'une contamination par l'azote est détectée dans le reformeur :

- Éviter d'augmenter la température du réacteur du reformeur pour compenser la perte de chlorure du catalyseur et la baisse concomitante de l'indice d'octane du reformat, car cela ne fera qu'augmenter la perte de chlore.
- Prendre les mesures nécessaires dans le NHT pour abaisser la teneur en azote jusqu'au niveau acceptable de 0,5 ppm en poids.
- Augmenter l'injection de chlorure organique dans le naphta de reformage pour compenser la perte de chlorure.
- Réduire le point final des naphas à forte teneur en azote vers le NHT pour réduire l'azote dans l'alimentation du reformeur.

IV.6.3 Coke

Le coke qui se dépose sur le catalyseur est un poison temporaire puisque son effet indésirable est réversible par régénération. Comme la formation de coke est intrinsèquement liée aux réactions de reformage, il n'y a pas de véritable moyen de l'éviter. On peut seulement minimiser la formation de coke. [14]

Les conditions de fonctionnement ont un impact direct sur le taux de cokéfaction. Un fonctionnement plus sévère (température) accélère la formation de coke tandis qu'une pression partielle d'hydrogène et un taux de gaz de recyclage de l'hydrogène plus élevés retardent sa formation en raison du manque d'hydrogène du coke.

Le point d'ébullition final de l'alimentation peut avoir un impact significatif sur le taux de cokéfaction. Les naphas à point d'ébullition élevé, en particulier les naphas de craquage, ont tendance à accélérer la formation de coke en raison de la présence supplémentaire d'aromatiques plus lourds et de précurseurs polyaromatique.

Malheureusement, le point d'ébullition final D86 ne fournit pas d'informations suffisantes dans le cas d'alimentations mixtes. Chaque alimentation doit être analysée séparément pour connaître le véritable point d'ébullition final de chaque flux afin de pouvoir limiter spécifiquement les composants lourds dans les alimentations craquées. Très souvent, les charges mixtes sont responsables d'une courte durée de vie du catalyseur, même si le point d'ébullition final du mélange reste dans des valeurs acceptables.

Chapitre V

Modalisation et simulation des Procèdes chimique

V. Introduction à la simulation

Dans le passé, les raffineurs se sont traditionnellement appuyés sur des ingénieurs expérimentés et sur des estimations pour résoudre les problèmes. Cette approche n'est pas fiable, à cause du nombre croissant de professionnels de l'industrie qui prennent leur retraite en ajoutant à cela les coûts élevés des essais en raffinerie. C'est pourquoi la modélisation détaillée et la simulation des processus de raffinage deviennent de plus en plus critiques et bénéfiques.

Les simulateurs donnent la possibilité de déterminer, de manière efficace et rigoureuse, les bilans de matière et d'énergie des procédés, permettant ainsi de réduire les calculs fatigants et répétitifs pour l'ingénieur. Il est donc facile de comprendre pourquoi ils sont les outils de base de la modélisation des procédés assistée par ordinateur. [16]

V.1 Objectifs des simulateurs

Les objectifs majeurs des simulateurs de procédés sont les suivants :

- Résoudre les équations de bilans matière et énergie pour l'ensemble des appareils du procédé
- Calculer les caractéristiques (débit, composition, température, pression, propriétés physiques) pour tous les fluides qui circulent entre les appareils
- Fournir les éléments nécessaires au dimensionnement des équipements, tels que les quantités de chaleur échangées ou les débits internes d'une colonne.
- L'estimation des coûts d'investissement et de fonctionnement et, dans un contexte de développement durable, de l'impact sur l'environnement et la sécurité
- L'optimisation des conditions de fonctionnement du procédé.

V.2 Simulateurs modulaire séquentielle et orientés équation

L'aspect fondamental pour la simulation des procédés est l'identification des composants élémentaires dont l'assemblage permet de construire le modèle du procédé. Au niveau conceptuel, et comme conséquence directe au niveau numérique, deux approches s'opposent : l'approche dite « modulaire séquentielle » et l'approche dite « orientée équation ».

V.2.1 Approche modulaire séquentielle

Dans l'approche séquentielle, l'élément de base pour construire le modèle du procédé est le modèle d'opération unitaire appelé « module ». Cette approche correspond à la vision classique et naturelle du procédé qui résulte de l'agencement d'opérations unitaires dédiées à une fonction précise telle que réaction ou séparation. L'utilisateur sélectionne les modules élémentaires standardisés à partir de la bibliothèque du simulateur, fournit leurs paramètres de fonctionnement et de dimensionnement et les relie entre eux par des courants représentant les flux de matière, d'énergie et d'information circulant entre les appareils du procédé réel. Le procédé est alors vu comme un graphe orienté dont les nœuds sont les modules et les arcs les courants. La simulation est réalisée par appel séquentiel des modules suivant une liste de calcul qui respecte le sens de circulation des fluides dans le procédé.

L'approche séquentiel a été adoptée par la majorité des simulateurs commerciaux. Citons les plus largement utilisés : Aspen Plus, Chemcad, Aspen HYSYS, Pro/II et ProSimPlus. [16]

V.2.2 Approche orientés équation

Les simulateurs orientés équation sont spécifiquement dédiés à la simulation dynamique et l'optimisation des procédés, ils sont réputés plus efficaces sur le plan numérique, car basés sur une approche globale au niveau de la résolution. Par contre, les bibliothèques de modèles de ces simulateurs ne peuvent satisfaire totalement la diversité technologique ; à charge de l'utilisateur de jouer le rôle de modélisateur en codant le modèle spécifique de son procédé.

Dans l'approche orientés équation, l'élément de base de construction du modèle de procédé est l'équation et la variable, soit une vision très numérique de la modélisation. Cette vision très fine et numérique limite l'accès de ces simulateurs à un petit groupe d'experts. [16]

V.3 Introduction à Aspen HYSYS

Aspen HYSYS (ou simplement HYSYS) est un simulateur de processus chimique actuellement développé par Aspen Tech, utilisé pour modéliser mathématiquement les processus chimiques, des opérations unitaires aux raffineries et usines chimiques entières. HYSYS est capable d'effectuer un grand nombre des calculs de base du génie chimique, y compris ceux qui concernent le bilan massique, le bilan énergétique, l'équilibre vapeur-liquide, le transfert de chaleur, le transfert de masse, la cinétique chimique, le fractionnement et la perte de charge. HYSYS est largement utilisé dans l'industrie et le monde académique pour la simulation dynamique et statique, la conception de procédés, la modélisation des performances et l'optimisation.

V.4 Aspen HYSYS Petroleum Refining

Aspen HYSYS Petroleum Refining (Ex "RefSYS") est basé sur les capacités de HYSYS. Les cas de simulation HYSYS existants peuvent être utilisés dans Aspen HYSYS Refining en ajoutant des informations sur les analyses de pétrole et les opérations spécifiques des unités de raffinage.

Les modèles de Aspen HYSYS Petroleum Refining contiennent toutes les principales unités de processus de raffinage : Craquage catalytique fluide, reformage du naphta, hydrotraitement (hydrocraquage et l'hydrotraitement du naphta), cokéfaction, viscoréduction et alkylolation.

Les modèles de réacteur sont conçus pour être calibrés afin de correspondre aux données de l'unité, puis utilisés en simulation pour prédire les résultats dans diverses conditions d'exploitation.

Il existe donc deux grands modes de fonctionnement : Calibrage et Simulation. Dans le cas de Calibrage, les données de l'usine sont fixes et les paramètres du modèle se déplacent pour s'adapter aux données de l'usine. Dans le cas de la simulation, les paramètres du modèle sont fixés, puis diverses données de l'installation sont prédites.

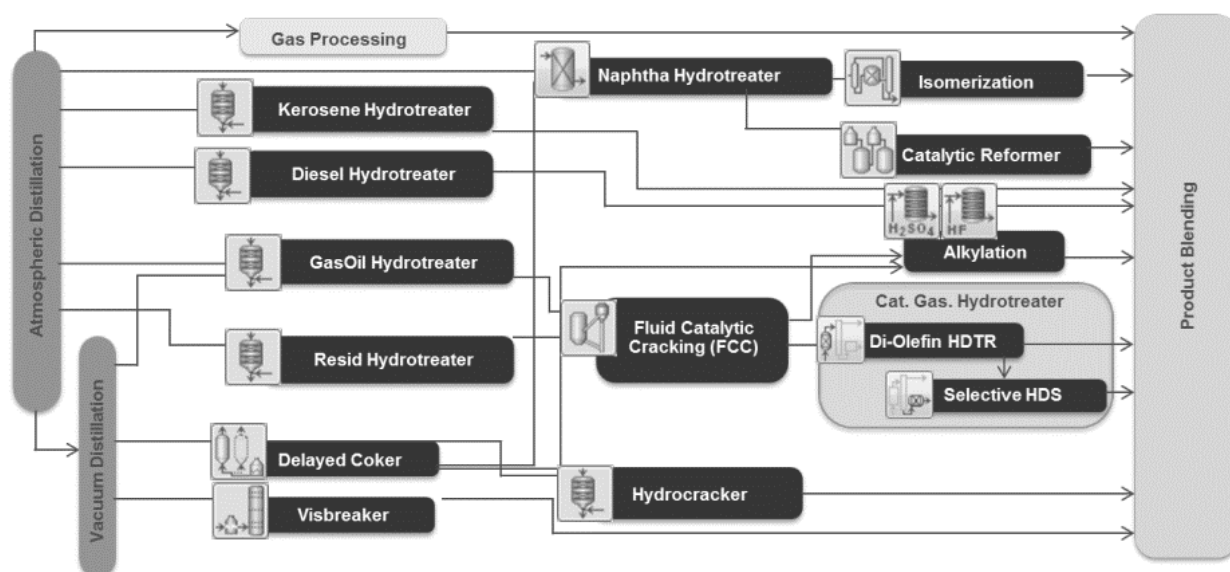


Figure 26 : Les modèles des réacteurs dans Aspen HYSYS Petroleum Refining

V.5 Système de caractérisation des alimentations

Le modèle **CatReform** de reformage catalytique dans Aspen HYSYS Petroleum Refining a sa propre bibliothèque de composants pure et de composants hypothétiques.

Le tableau ci-dessous présente les composants inclus dans le modèle CatReform :

Hydrogène	Cyclopentane	24-Mpentane	O8*	6N9*	N12*
Méthane	22-Mbutane	2-Mhexane	n-Octane	IP10*	A12*
Ethane	23-Mbutane	3-Mhexane	5N8*	n-Décane	P13*
Ethylène	2-Mpentane	3-Epentane	E-Benzène	5N10*	N13*
Propane	3-Mpentane	n-Heptane	o-Xylène	A10*	A13*
Propène	n-Hexane	O7*	m-Xylène	6N10*	P14*
i-Butane	O6*	11Mcyccpantan	p-Xylène	IP11*	N14*
n-Butane	Mcyclopentan	Ecyclopentan	6N8*	n-C11	A14*
1-Butene	Benzène	Toluene	IP9*	5N11*	
i-Pentane	Cyclohexane	Mcyclohexane	n-Nonante	A11*	
n-Pentane	22-Mpentane	MBP8*	5N9*	6N11*	
O5*	23-Mpentane	SBP8*	A9*	P12*	

Tableau 3: les composants inclus dans le modèle The CatReform

Les noms des composants hypothétiques peuvent être interprétés en identifiant le préfixe correspondant au type de composant et le suffixe au numéro de carbone. Les préfixes des types de composants sont :

- O : Oléfine
- MBP : Paraffine à branches multiples
- SBP : Paraffine à une branche
- 6N : Naphténique à 6 atomes de carbone
- IP : Isoparaffines (pas de distinction sur le nombre de branches)
- 5N : Naphténique à 5 atomes de carbone
- A : Aromatique
- P : Paraffinique (pas de distinction sur le type d'isomère)
- N : Naphténique (pas de distinction sur le nombre de carbones dans le cycle)

V.6 Composantes des réactions cinétiques

Les composants utilisés pour les voies de réaction dans le modèle CatReform sont soit présents dans la liste des composants du modèle, soit peuvent être facilement calculés en additionnant les composants appropriés. Vous trouverez ci-dessous une liste des composants utilisés dans le réseau de réaction :

H2	6N6	6N8	NP11	A14
P1	MBP7	IP9	5N11	Coke
P2	SBP7	NP9	A11	
P3	NP7	5N9	6N11	
P4	5N7	A9	P12	
P5	A7	6N9	N12	
5N5	6N7	IP10	A12	
MBP6	MBP8	NP10	P13	
SBP6	SBP8	5N10	N13	
NP6	NP8	A10	A13	
5N6	5N8	6N10	P14	
A6	A8	IP11	N14	

Tableau 4: Liste des composants utilisés dans le réseau de réaction

V.7 Les trajectoires cinétiques des réactions

Neuf types de réactions fondamentales sont utilisés dans la cinétique du reformeur :

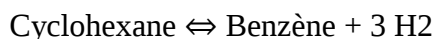
Type de réaction	Exemple
Isomérisation	$\text{NP6} \rightleftharpoons \text{SBP6}$
Fermeture/ouverture de cycle	$\text{NP6} \rightleftharpoons \text{5N6}$
Expansion du cycle	$\text{5N6} \rightleftharpoons \text{6N6}$
Déshydrogénation	$\text{6N6} \rightleftharpoons \text{A6} + 3\text{H2}$
Hydrogénolyse	$\text{6N7} + \text{H2} \Rightarrow \text{6N6} + \text{P1}$
Hydrocraquage	$\text{P5} + \text{H2} \Rightarrow \text{P2} + \text{P3}$
Hydrodésalkylation	$\text{A7} + \text{H2} \Rightarrow \text{A6} + \text{P1}$
Polymérisation	$\text{A7} + \text{P5} \Rightarrow \text{A12} + \text{H2}$

Tableau 5: Les réactions fondamentales utilisés dans la cinétique du reformeur

V.8 Expressions de réactions cinétiques

Les réactions dans le reformage catalytique suivent des formules fondamentales de la cinétique de réaction.

La réaction de déshydrogénation est utilisée ici comme exemple pour illustrer les expressions cinétiques de réaction utilisées pour modéliser ces réactions.



$$Taux = Activité \times k_f \times ([6N6] - [A6] \times [H2]^3 / K_{eq}) \times PF^X$$

Où :

- Activité = produit de l'activité du catalyseur, de l'activité du site métallique et de l'activité spécifique de la déshydrogénation.
- k_f = forme d'Arrhenius du multiplicateur de vitesse de la réaction directe
- $[6N6]$, $[A6]$, $[H2]$ = concentration de cyclohexane, de benzène et d'hydrogène
- K_{eq} = forme d'Arrhenius du facteur d'équilibre de la vitesse de réaction
- PF^X = facteur de pression, par défaut $x = 0,02$ pour la déshydrogénation

V.9 Désactivation du catalyseur de reformage

Le catalyseur de reformage est un catalyseur bifonctionnel, et la définition de l'activité du catalyseur utilisée dans la modélisation doit inclure des une formulation distincte pour les

fonctions métaux et acide. L'activité du catalyseur dans un reformeur est fonction de plusieurs facteurs, dont certains sont les suivants :

1. Dépôt de coke sur le catalyseur
2. Conditions d'eau et de chlorure
3. Poisons temporaires tels que le soufre
4. Poisons permanents tels que le plomb, le zinc et le cuivre.
5. La surface du catalyseur
6. Taille des cristaux de platine
7. Frittage
8. Passage de l'alumine gamma à l'alumine alpha
9. Rupture du catalyseur

Les facteurs de 5 à 9 sont en fait des changements mécaniques dans le catalyseur et se produisent principalement pendant la régénération du catalyseur. Ces changements mécaniques du catalyseur, qui affectent l'activité, ne peuvent être pris en compte que par une analyse directe du catalyseur ou indirectement par la mesure du fonctionnement de l'installation. Heureusement, pour prévoir le fonctionnement du reformeur sur une base continue, ces changements peuvent être regroupés dans le modèle de désactivation et ne créent donc pas de problème dans la modélisation de la réaction.

L'empoisonnement temporaire par le soufre devra être pris en compte dans le modèle de désactivation du reformeur. L'aspect le plus difficile sera de déterminer dans le changement de l'activité du catalyseur quelle part est due à l'empoisonnement temporaire et quelle part est due à un autre mécanisme. Une fois la quantité de soufre connue, la prédiction de la récupération de l'activité sera très simple.

V.10 Modèle de formation du coke

La formation de coke dans le reformeur est modélisée par la réaction des paraffines, des naphènes à cyclopentane et des aromatiques en coke selon un mécanisme de réaction de premier ordre. Tous les naphènes à C5 partagent une énergie d'activation commune, tout comme les aromatiques et les paraffines. Les facteurs d'activation varient selon le nombre de carbone et l'espèce. Chaque réacteur a une activité de formation de coke, ainsi qu'une activité totale de formation de coke pour tous les réacteurs. La vitesse de réaction est de la forme générale :

$$k_p = A_S \times A_{RXI} \times F_{Pi} \times e^{(-\frac{E_P}{R \cdot T})}$$

$$k_N = A_S \times A_{RXI} \times F_{Ni} \times e^{(-\frac{E_N}{R \cdot T})}$$

$$k_A = A_S \times A_{RXI} \times F_{Ai} \times e^{(-\frac{E_A}{R \cdot T})}$$

Où :

- k_p = facteur de débit des paraffines, nombre de carbone i en coke

- k_N = facteur de débit des naphthènes C5, du nombre de carbone i en coke
- k_A = facteur de débit des aromatiques, nombre de carbone i en coke
- A_S = Activité du coke dans le système du réacteur
- A_{RXI} = Activité du coke dans le réacteur individuel
- F_{Ni}, F_{Ai} = Facteurs de fréquence pour les naphthènes C5 et les aromatiques
- E_N, E_A = Energie d'activation les naphthènes C5 et les aromatiques

Les facteurs de vitesse sont ensuite utilisés dans les équations de réaction selon le format général suivant :

$$\frac{dC}{dt} = (k_p [TotalP] + k_N [Total5N] + k_A [TotalA]) \times PF \times H2HCF$$

- dC/dt = Coke/Temps
- $[TOTALP]$ = concentration totale des paraffines
- $[TOTAL5N]$ = Concentration totale des naphthènes C5
- $[TOTALA]$ = concentration totale des aromatiques
- $H2HCF$ = facteur d'ajustement des variations du rapport H2/HC

V.11 Contrôle de la pression du système

Les points de pression dans le système sont tous basés sur une seule pression spécifiée. Pour le reformeur catalytique dans Aspen HYSYS Petroleum Refining, il s'agit de la pression du séparateur de produit, Le reformeur catalytique utilise une équation de Bernoulli modifiée pour calculer les pertes de charge suivantes :

- Séparateur de produit vers la sortie du dernier réacteur
- Sortie du dernier réacteur vers l'entrée du dernier réacteur
- Pression d'entrée du dernier réacteur vers la pression d'entrée du réacteur(i)
- Pression à l'entrée du réacteur(i) vers la pression à l'entrée du réacteur(i+1)
- Pression à l'entrée du premier réacteur vers le refoulement du compresseur

V.12 Contrôle de la température du réacteur

Les températures d'entrée des réacteurs sont calculées sur la base de la température d'entrée delta saisie pour chaque réacteur. Dans ce modèle, une température de base est utilisée comme température de référence pour ajuster les températures d'entrée de chaque réacteur.

$$Température\ d'entrée\ du\ réacteur(i) =$$

$$température\ de\ référence + écart\ de\ température\ du\ réacteur(i)$$

Cela permet à n'importe lequel des éléments suivants d'être une constante et l'objectif de sévérité :

- Température de référence
- WAIT

- WABT
- RON pour C5+ ou C6
- Production d'aromatiques

Chapitre VI

Modalisation de l'unité de reformage catalytique Continue CCR – U520

VI.1 Model de la section rational

VI.1.1 Modèle initial de reformeur CatReform

Le modèle de reformeur **CatReform** d'Aspen HYSYS Petroleum Refining est un système de simulation d'unité de reformage catalytique de naphta à la pointe de la technologie qui peut être utilisé pour modéliser une unité de reformage CCR ou semi-régénérative.

L'opération de reformage catalytique comprend un système de caractérisation de l'alimentation, une section de réacteur, un stabilisateur et un mappeur de produit. La section réacteur comprend les réacteurs, les réchauffeurs, le compresseur, le séparateur et le recontacteur.[18]

Dans notre travail, nous n'utiliserons pas le block recontacteur et stabilisateur intégré dans le modèle CatReform (surligné en rouge), mais nous créerons notre propre modèle plus adapté à l'unité de reformage catalytique U520, basé sur les PFD de l'unité.

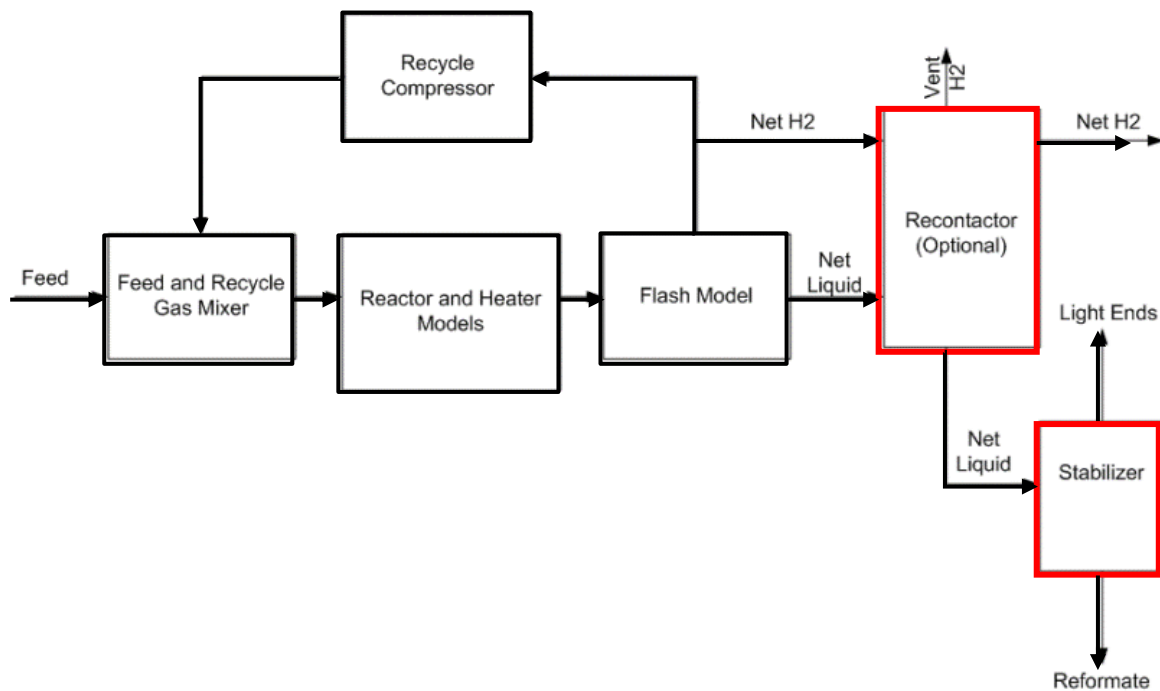


Figure 27: Organisation du modèle Aspen HYSYS Petroleum Refining CatReform.

VI.1.2.1 Composant de départ et configuration thermodynamique

La première étape de la création du modèle est la sélection d'un ensemble standard de composants et d'une base thermodynamique pour modéliser les propriétés physiques de ces composants.

HYSYS contient un ensemble prédéterminé de composants pour le modèle du reformeur (Voir section VI.5). Pour importer ces composants, nous cliquons sur "Import" et naviguons dans le

répertoire "C:\Program Files\AspenTech\Aspen HYSYS V11.0\Paks" et sélectionnons le fichier "CatRefIsom.cml".

L'étape suivante consiste à définir un "Fluid Package " pour ce modèle. Le "Fluid Package" fait référence au système thermodynamique associé à la liste de composants choisie. Après avoir importé la liste des composants, Aspen HYSYS va automatiquement mettre en place un Fluid Package, qui est nommé "REFSRK".

La dernière étape de la configuration du reformeur consiste à choisir l'option 2 pour les facteurs de calibrage du modèle. Les facteurs d'étalonnage font référence aux divers paramètres de réaction et de processus que nous allons étalonner pour faire correspondre les performances de l'usine et prévoir de nouveaux scénarios d'exploitation. Les valeurs par défaut indiquées sont basées sur des étalonnages provenant de diverses sources. En général, ces facteurs donnent un ensemble raisonnable de valeurs initiales que nous pouvons rectifier au cours du processus de calibrage. Pour l'exécution initiale du modèle, nous choisissons la valeur par défaut et cliquons sur "Done".

VI.1.2.2 Données d'entrée de la configuration du section réaction

On sélectionne l'icône du reformeur dans la palette des réacteurs de raffinage, on clique sur l'icône du reformeur et on place l'icône sur le schéma de procédés. La configuration du reformeur nécessite de choisir le type de reformeur, le nombre de réacteurs, leurs dimensions et les charges de catalyseur pour chaque réacteur. De plus, nous pouvons aussi spécifier des équipements supplémentaires de fractionnement, tels qu'un recontacteur d'hydrogène et une tour de stabilisation.

La dernière étape de la configuration du reformeur consiste à choisir l'option 2 pour les facteurs de calibrage du modèle. Les facteurs d'étalonnage font référence aux divers paramètres de réaction et de processus que nous allons étalonner pour faire correspondre les performances de l'usine et prévoir de nouveaux scénarios d'exploitation. Les valeurs par défaut indiquées sont basées sur des étalonnages provenant de diverses sources. En général, ces facteurs donnent un ensemble raisonnable de valeurs initiales que nous pouvons rectifier au cours du processus de calibrage. Pour l'exécution initiale du modèle, nous choisissons la valeur par défaut et cliquons sur "Done".

REACTEUR	LONGUEUR (m)	CHARGE DE CAT (Kg)
R1	4.921	6148
R2	5.847	9626
R3	6.110	13370
R4	7.668	24066

Tableau 6 : Caractéristique des réacteurs

NB : La charge de catalyseur fait référence à la quantité de catalyseur exposée à la charge dans chaque lit du réacteur. La longueur correspond à la distance que la charge parcourt radialement à travers le lit de catalyseur.

REFORMAT, % EN MASSE	
COMPOSANTS	CAS DESIGN
Paraffine c6	0.04
Naphtène c6	0.36
Paraffine c7	15.98
Naphtène c7	12.13
Toluène	1.68
Paraffine c8	17.63
Naphtène c8	10.8
Xylène	429
Paraffine c9	17.48
Naphtène c9	2.69
Paraffine c10	14.25
Naphtène c10	0
Paraffine c11	2.51
Paraffine c7	15.98
Naphtène c7	12.13
Paraffines % Massique	68.25
Naphtènes% Massique	25.62
Aromatiques % Massique	6.15
Débit massique (kg/h)	82500
Température(C°)	130
Pression (kg/cm²_g)	11.2

Tableau 7: Composition de la charge d'alimentation

Spécifications du recyclage de l'hydrogène	
Débit du compresseur de recyclage (STD_m3/h)	28831,14
Rapport H2HC (MOL/MOL)	--
Spécifications du séparateur de produits	
Température (C)	40
Pression (Kg/Cm2_g)	2.2
Spécifications de chauffage du produit	
Température (C)	40
Pression (Kg/Cm2_g)	2.2

Tableau 8: Les spécifications des différents équipements

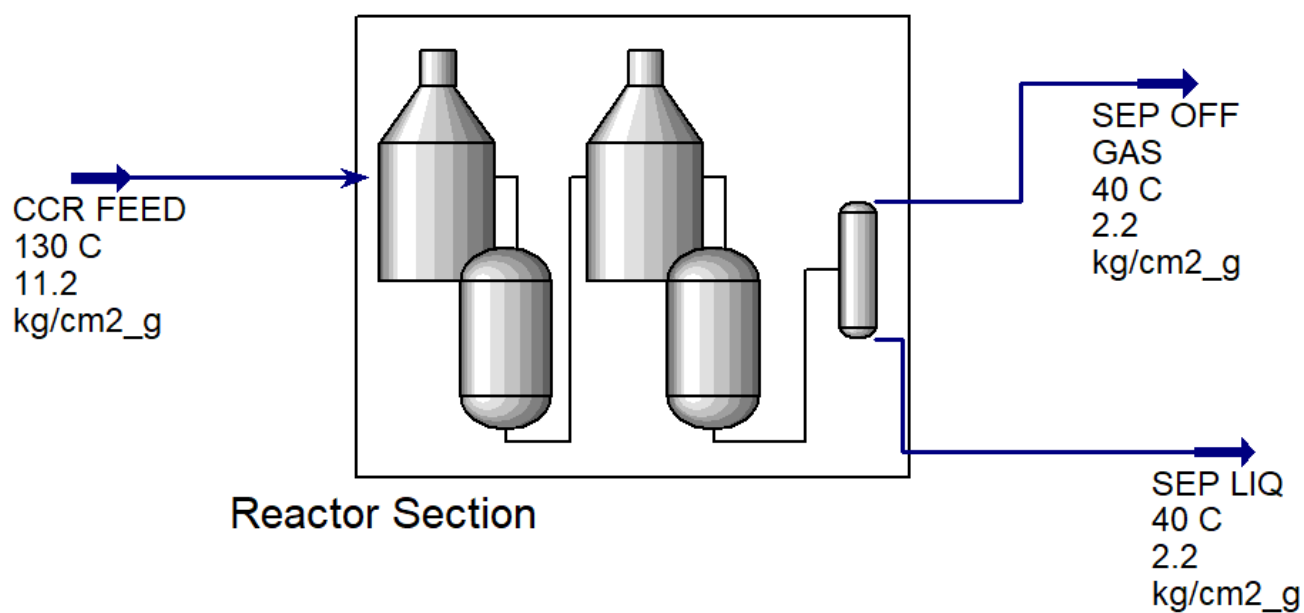


Figure 28: Modèle CatReform d'Aspen HYSYS Petroleum Refining

VI.1.2.3 Solution de première exécution

Après avoir terminé la solution initiale du modèle, nous pouvons visualiser les résultats du modèle en naviguant vers l'onglet " Results " et en cliquant sur la section " Summary ". La section Résumé montre les rendements des nombreux produits pertinents pour le processus de reformage.

Les résultats de l'exécution initiale ont tendance à être hors norme par rapport aux données réelles de l'unité, ce qui nécessite un calibrage supplémentaire pour faire correspondre les prédictions du modèle aux performances et aux rendements de l'unité.

REFORMATE	CASE DESIGN	CASE SIMULATION
Parraines % Volumique	26.85	15.51
Oléfines % Volumique	0.00	0.57
Naphtènes % Volumique	0.51	13.01
Aromatique % Volumique	72.90	70.90

Tableau 9 : Comparaison de la composition de PONA de reformat cas design et simulation

VI.1.2 Calibration de Modèle CatRefomr initial

Le modèle initial convergé permet d'obtenir des estimations initiales pour les facteurs d'activité, ce qui simplifie grandement le calibrage du modèle. Nous entrons dans l'environnement de calibrage du modèle en entrant dans la sous-schéma du reformeur et en sélectionnant l'option de menu " reformer > Go to Calibration " dans la barre de menu de l'application.

La première étape consiste à "extraire les données" de la simulation. Lorsque Aspen HYSYS extrait des données, toutes les conditions opératoires actuelles, les informations sur les matières premières et les paramètres du procédé entrent dans l'environnement de Calibrage.

Un calibrage correspond à l'ensemble des facteurs d'activité qui produisent des rendements de produit et des performances de réacteur donnés (que nous fournissons à l'environnement de calibrage) en fonction de l'état actuel du modèle. Nous extrayons les données en cliquant sur le bouton "Extraire les données de la simulation".

La deuxième étape consiste à fournir un ensemble de données mesurées sur l'installation,

- Pression d'entrée du réacteur, chute de pression, et le delta de température.
- La pression de décharge et de section du compresseur de recyclage
- L'indice d'octane mesuré
- Analyse complète par chromatographie en phase gazeuse du flux suivant, gaz riche en H₂, GPL coupe du stabilisateur, Off gaz du stabilisateur, et le reformate, ainsi que le débit de ces flux

À troisième étape de l'étalonnage, nous utilisons Aspen HYSYS pour faire varier plusieurs facteurs d'activité afin de minimiser la fonction objective.

$$\sum w_i (Mesure_i - Prédiction_i)^2$$

La fonction objective est définie comme la somme pondérée des écarts absolus par rapport aux prédictions du modèle et aux données de mesure. Nous pouvons sélectionner des termes dans la fonction objectif en allant dans la section "Objectif function" de l'onglet Calibration Control

Une fois que nous avons sélectionné la fonction objective, il est recommandé de procéder à un précalibrage du modèle, cela garantit que nous démarrons le modèle à un emplacement réalisable et indique si le processus de calibrage réussira. Nous exécutons le pré calibrage en cliquant sur le bouton "Pre-Calib" dans le menu de calibrage.

L'étape suivante consiste à choisir les facteurs d'activité du modèle à faire varier pendant le cycle de calibrage. Nous sélectionnons les facteurs d'activité en accédant à la section Paramètre de l'onglet Contrôle du calibrage.

Nous calibrons le modèle en sélectionnant chaque facteur une fois à la fois et en l'exécutant ensuite pour chaque sélection. Ensuite, nous cliquons sur "Run Calibration" pour lancer le processus d'optimisation.

VI.2 Configuration de la Section Absorption

L'objectif de la section Absorption est d'améliorer la séparation des produits légers et de récupérer les aromatiques perdues dans le flux initial provenant du séparateur des produits de reformeur.

N° d'étiquette	Description	Pression	Température
520-D-002	Ballon tampon compresseur gaz riche en H ₂	2.2 kg/cm ² g	40 °C
520-K-002 A/B	Compresseur gaz riche en H ₂	Premier étage : 10,5 kg/cm ² g	--
		Deuxième étage : 28,5 kg/cm ² g	--
520-E-003	Refroidisseur inter étages	10,5 kg/cm ² g	40 °C
520-D-003	Séparateur inter étages	10,5 kg/cm ² g	40 °C
520-E-004	Refroidisseur de charge d'absorbeur HP	Côté calandre : 38,0 kg/cm ² g	40 °C
520-M-004-E07	Refroidisseur de l'absorbeur HP	Côté tuyau : 38 kg/cm ² g	0 °C
520-D-004	Séparateur d'absorbeur HP	29,5 kg/cm ² g	0 °C
520-E-005	Échangeur de charge d'alimentation de gaz riche en H ₂ /d'absorbeur HP	Côté tuyau : 29,5 kg/cm ² g	--
		Côté calandre : 38,0 kg/cm ² g	--
520-E-006	Échangeur de charge/fond d'absorbeur HP	Côté tuyau : 29,5 kg/cm ² g	18.40 °C
		Côté calandre : 38,0 kg/cm ² g	21.30 °C

Tableau 10: Configuration de la Section Absorption

Le dégagement de gaz de la purge de l'unité d'isomérisation (unité 510) est injecté à la sortie du premier étage.

DÉGAGEMENT DE GAZ DE L'UNITÉ ISOM, % EN MASSE	
COMPOSANTS	CAS DESIGN
HYDROGÈNE	6,66
MÉTHANE	2,42
ÉTHANE	3,86
PROPANE	11,92
BUTANE	15,6
ISOBUTANE	53,92
PENTANE	0,56
ISOPENTANE	4,98
PARAFFINE C6	0,16
Débit massique (kg/h)	1959
Température(C°)	38
Pression (kg/cm ² _g)	8,2

Tableau 11:Dégagement de gaz de l'unité isom

L'Hydrogène provenant de la boucle de régénération est injecté à l'entrée du ballon séparateur (520-D-002).

HYDROGENE PROVENANT DE LA BOUCLE DE REGENERATION, % EN MASSE	
COMPOSANTS	CAS DESIGN
HYDROGÈNE	91,22
MÉTHANE	2,19
ÉTHANE	2,19
PROPANE	1,41
BUTANE	0,79
ISOBUTANE	1,06
PENTANE	-
ISOPENTANE	0,33
PARAFFINE C6	0,39
Débit massique (kg/h)	141
Température(C°)	90,0
Pression (kg/cm ² _g)	2,2

Tableau 12:Hydrogene provenant de la boucle de régénération

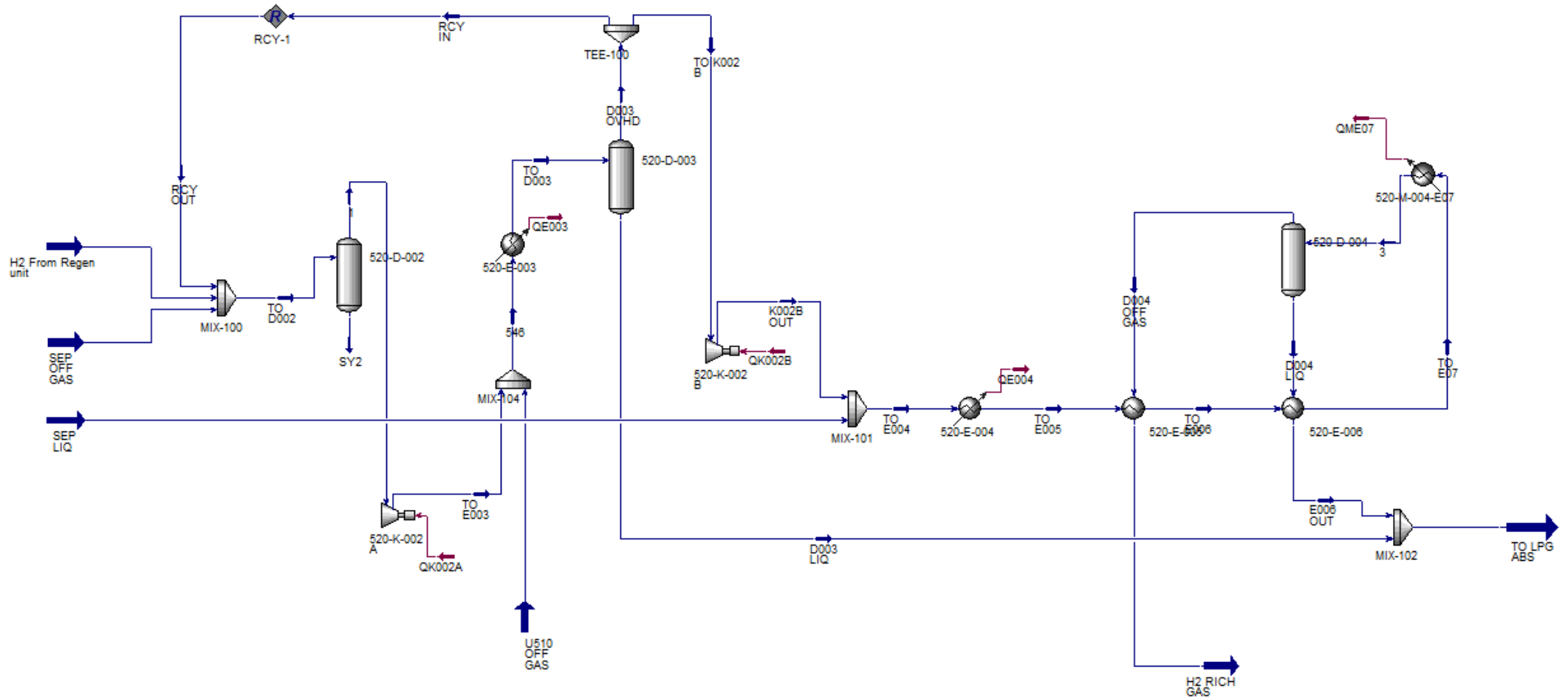


Figure 29: PFD de la section Absorption dans HYSYS

VI.3 Configuration du Section de Stabilisation

Nombre des plateaux	35
L'entrée de la charge	Plateau 19
La pression de la tête de colonne	15 kg/cm ² g
La température de tête de la colonne	81 °C
La pression de le fond de colonne	15.30 kg/cm ² g
La température de fond de colonne	241.9 °C
La fraction de C5+ dans le GPL	moins de 1,0 % en masse
La fraction de C4 du reformat	moins de 1,0 % en volume
Température de la charge	181.3
Pression de la charge	15,20 kg/Cm ² g
Température du reformat	40 °C

Tableau 13: Configuration du Section de Stabilisation

VI.4 Résultats et Validation

	CAS DESIGN			CAS SIMULATION		
	T° entré	T° sortie	Delta T°	T° entré	T° sortie	Delta T°
Réacteur 1	539,2	422,5	116,7	539,2	383.0	156
Réacteur 2	539,2	459,6	79,6	539,2	438.5	100.5
Réacteur 3	539,2	477,7	61,5	539,2	477.7	61.33
Réacteur 4	539,2	490,4	48,8	539,2	508.2	30.81

Tableau 14 : Profile de température dans les réacteurs

	CAS DESIGN			CAS SIMULATION		
	P° entré	P sortie	Delta P	P° entré	P sortie	Delta P
Réacteur 1	4,75	4,55	0,20	3.81	3.62	0,18
Réacteur 2	4,3	4,1	0,20	3,40	3,21	0,18
Réacteur 3	3,85	3,65	0,20	2,99	2,80	0,19
Réacteur 4	3,4	3,2	0,20	2,59	2,39	0,19

Tableau 15: Profile de pression dans les réacteurs

REFORMAT, % EN MASSE		
COMPOSANTS	CAS DESIGN	CAS SIMULATION
BUTANE	0,55	0.01
ISOBUTANE	0,15	0.00
PENTANE	1,18	0.49
ISOPENTANE	2,03	1.08
PARAFFINE C6	3,45	2.52
NAPHTÈNE C6	0,27	0.04
BENZÈNE	0,83	0.55
PARAFFINE C7	9,77	12.68
NAPHTÈNE C7	0,13	0.07
TOLUÈNE	21,32	22.40
PARAFFINE C8	4,04	0.24
NAPHTÈNE C8	0,06	0.07
XYLÈNE	29,36	29.73
PARAFFINE C9	1,02	0.05
NAPHTÈNE C9	0,01	0.05
AROMATIQUE C9	17,26	16.29
AROMATIQUE C10	8,56	10.37
Total kg/h	73 352	73025.68
Total kmol/h	701	697.6
p.m. kg/kmol	103,24	104.7

Tableau 16: Reformat en % massique

PROPRIETES	CAS DESIGN	CAS SIMULATION
Paraffines en % vol	26,85	20,90
Oléfines en % vol.	0,00	0,00
Naphtène en % vol.	0,50	1,41
Aromatiques en % vol.	72,64	77,69
RON	102	101,3
MON	89,5	89,90
ASTM D86 10%	101,3	107,5
ASTM D86 50%	131,6	137.2
ASTM D86 90%	171,8	173.6
Point d'ébullition Final	180,3	193.0

Tableau 17: Analyse PONA , RON, et ASTM du reformat

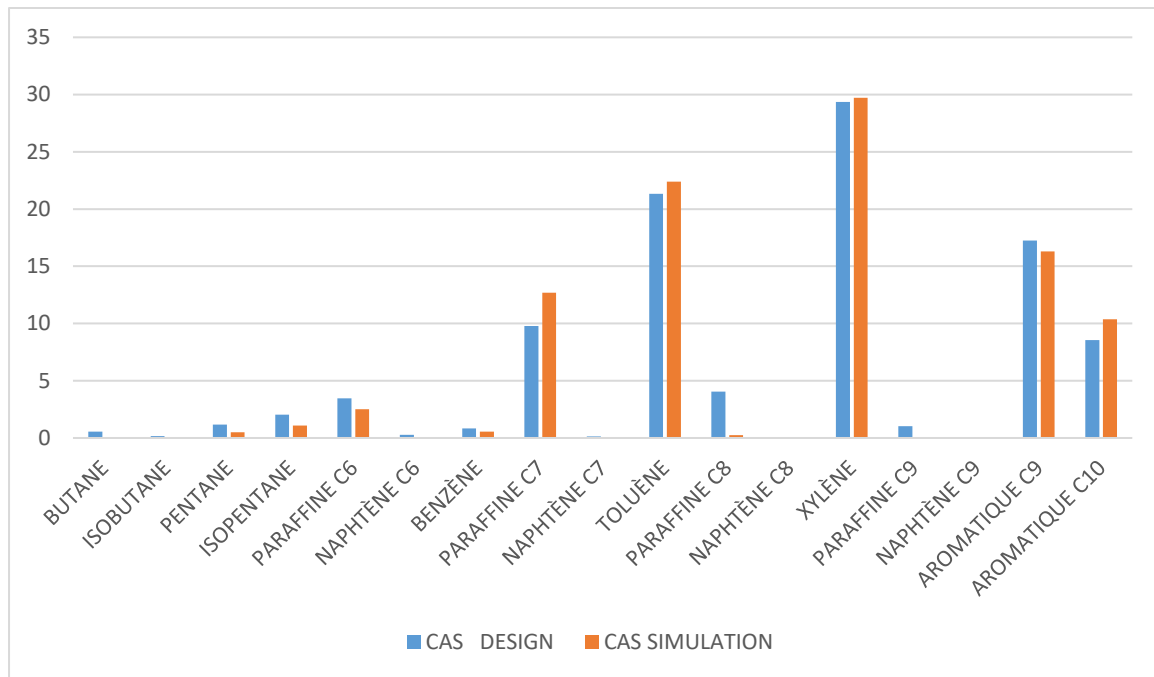


Figure 31: REFORMAT, % en masse

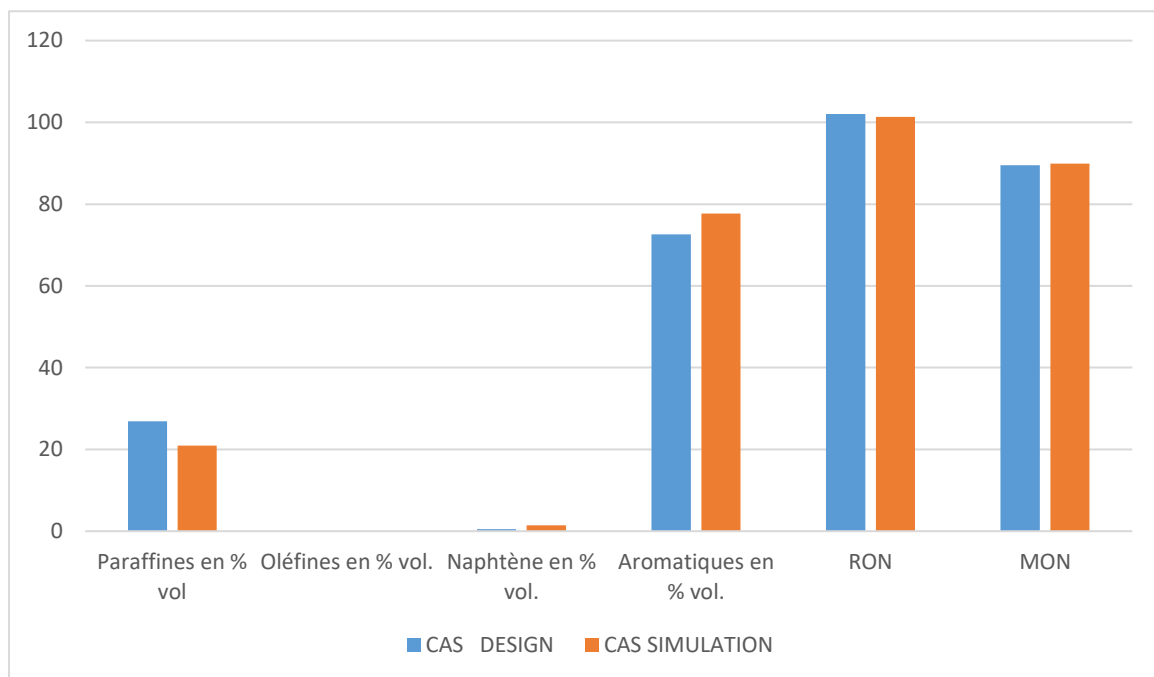


Figure 32: PONA - RON/MON

Décomposition GPL, % en masse		
COMPOSANTS	CAS DESIGN	CAS SIMULATION
HYDROGÈNE	0,02	0,02
MÉTHANE	0,35	0,09
ÉTHANE	4,10	6,70
PROPANE	15,52	17,22
BUTANE	38,84	25,18
ISOBUTANE	40,91	41,20
Total kg/h	4 818	5669
Total kmol/h	91,3	108.0
p.m. kg/kmol	52,78	52,52

Tableau 18: Décomposition GPL en % massique

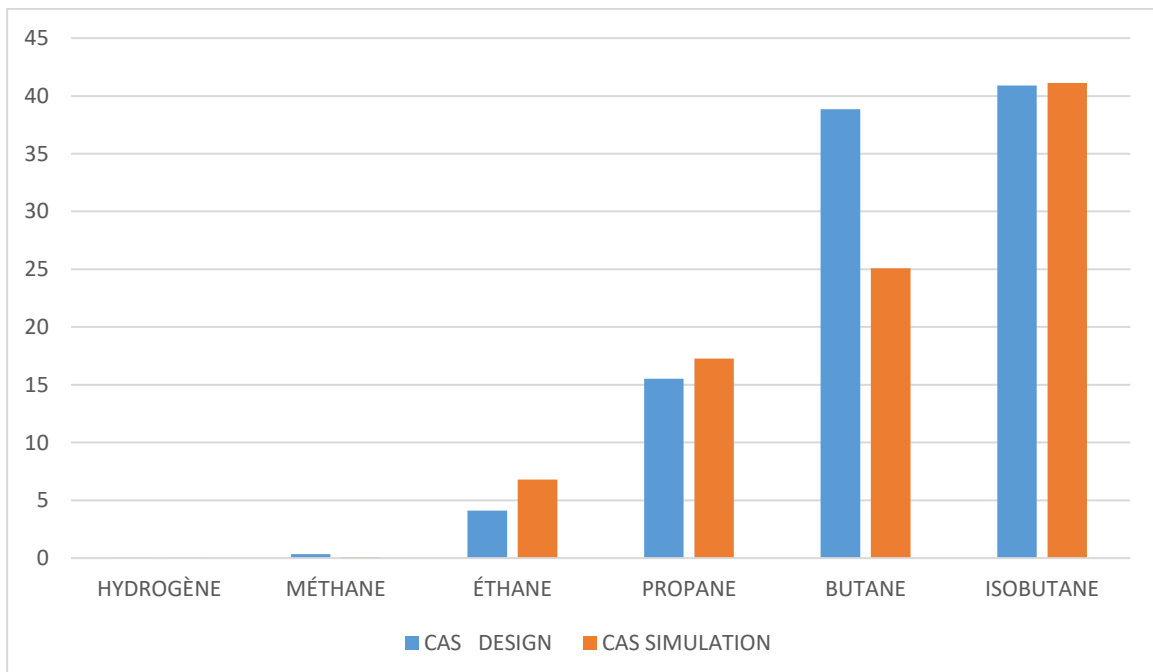


Figure 33: Décomposition GPL, % en masse

GAZ RICHE EN H2, % en masse		
COMPOSANTS	CAS DESIGN	CAS SIMULATION
HYDROGÈNE	55,33	63,62
MÉTHANE	6,72	2,81
ÉTHANE	10,68	14,18
PROPANE	8,91	8,14
BUTANE	6,08	2,48
ISOBUTANE	8,24	6,64
Total kg/h	6302	5745
Total kmol/h	1809,80	1871
p.m. kg/kmol	3,48	3,07

Tableau 19: GAZ RICHE EN H2 en % massique

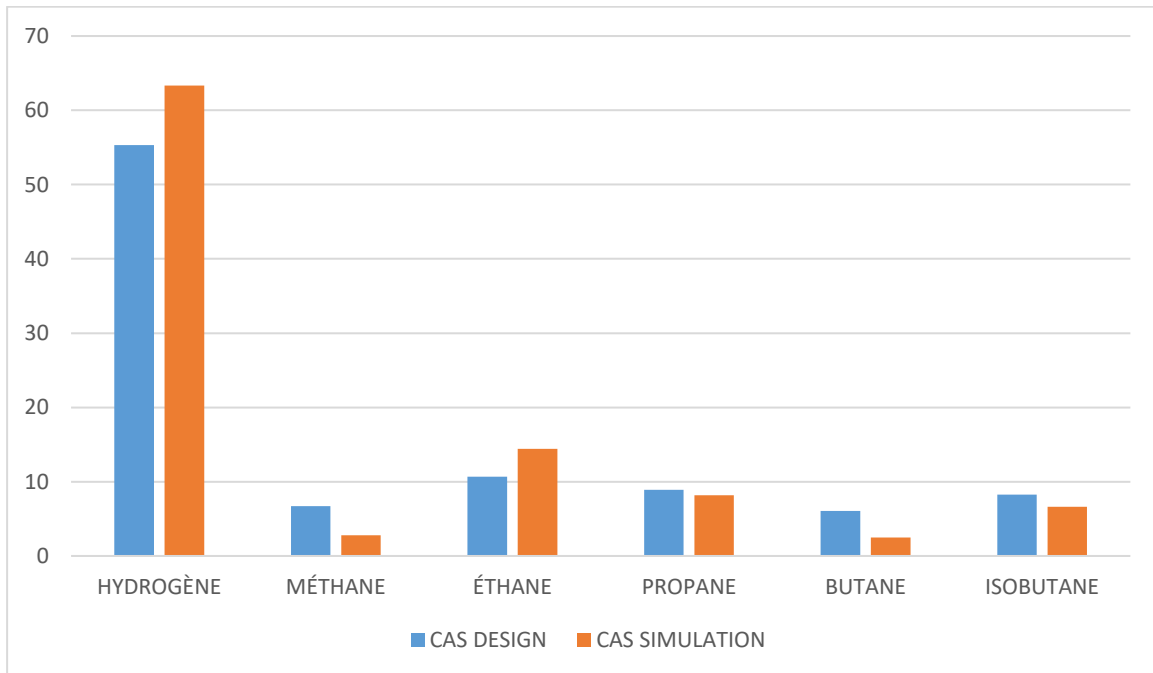


Figure 34: Décomposition de Gaz Rich en H2, % en masse

VI.5 Bilan de matière :

VI.5.1 Taux de conversion :

Le taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur et calculer selon les formules suivantes :

$$\Psi_{ji} = \left(\frac{\Delta T_i}{\Delta T_{Total}} \right) * \Psi_{j Total}$$

Ψ_{ji} : Taux de conversion des familles des hydrocarbures (j) dans chaque réacteur (i),

Avec j : Paraffines, Naphtènes, Aromatiques

$\Psi_{j Total}$: Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures

ΔT_i : La différence de température entre chaque entrée et sortie des reacteurs

ΔT_{Total} : La somme des différences de températures dans chaque réacteur

		TAUX DE CONVERSION (% Massique)				
		Charge	R1	R2	R3	R4
DESIGN	P	68.25	27,27	18,5	14,33	11,35
	N	25.62	37,54	25,47	19,73	15,63
	A	6.15	34,7	23,54	18,23	14,45
	Total	100	30,34	20,6	15,96	12,64
SIMULATION	P	68.25	33,51	21,59	13,18	6,62
	N	25.62	42,46	27,35	16,69	8,39
	A	6.15	41,37	26,65	16,26	8,17
	Total	100	36,28	23,38	14,27	7,17

Tableau 20: Taux de conversion dans chaque réacteur

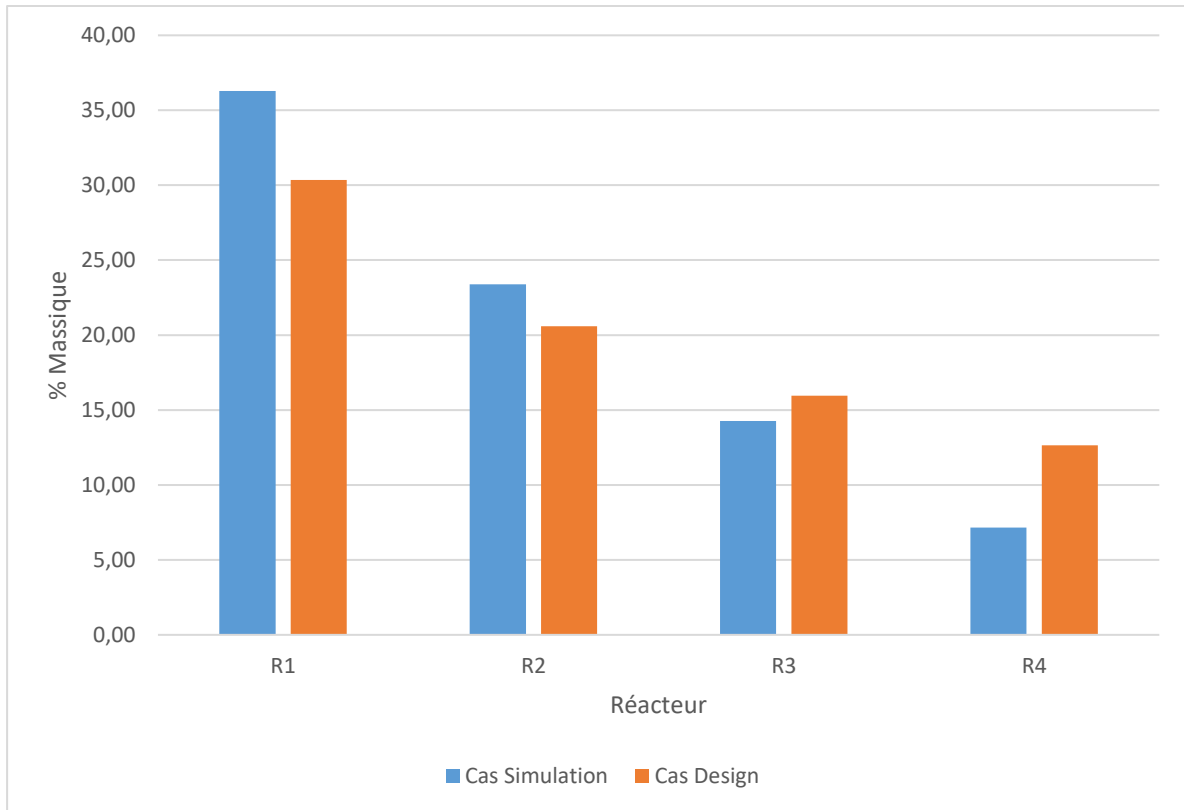


Figure 35: Taux de conversion total dans chaque réacteur (% Massique)

VI.5.2 Matière première non transformées

$$\psi_{ji \text{ nontr}} = G_{charge} \times (1 - \sum \Psi_{ji})$$

ψ_{ji} : Taux de conversion des familles des hydrocarbures (j) dans chaque réacteur (i),

Avec j : Paraffines, Naphtènes, Aromatiques

G_{charge} : Le débit massique dans la charge

Ψ_{ji} : Taux de conversion des familles des hydrocarbures (j) dans chaque réacteur (i),

$$\psi_{Total \ i \ nontr} = \sum \psi_{j \ nontr}$$

$\psi_{Total \ i \ nontr}$: Taux de conversion total correspondant de chaque réacteur (i)

$\psi_{j \ nontr}$: Les familles des hydrocarbures non transformées

		Matière première non transformée (Débit Massique kg/h)				
		Charge	R1	R2	R3	R4
DESIGN	P	68.25	40951,53	30534,87	22466,19	16075,43
	N	25.62	13201,86	7818,39	3648,16	344,52
	A	6.15	3313,16	2118,80	1193,85	460,70
	Total	100	57466,55	40472,06	27308,20	16880,65
SIMULATION	P	68.25	37435,37	25278,17	17859,25	14132,25
	N	25.62	12162,50	6381,17	2853,12	1080,75
	A	6.15	2974,67	1622,38	797,15	382,58
	Total	100	52572,54	33281,72	21509,52	15595,58

Tableau 21: Matière première non transformée

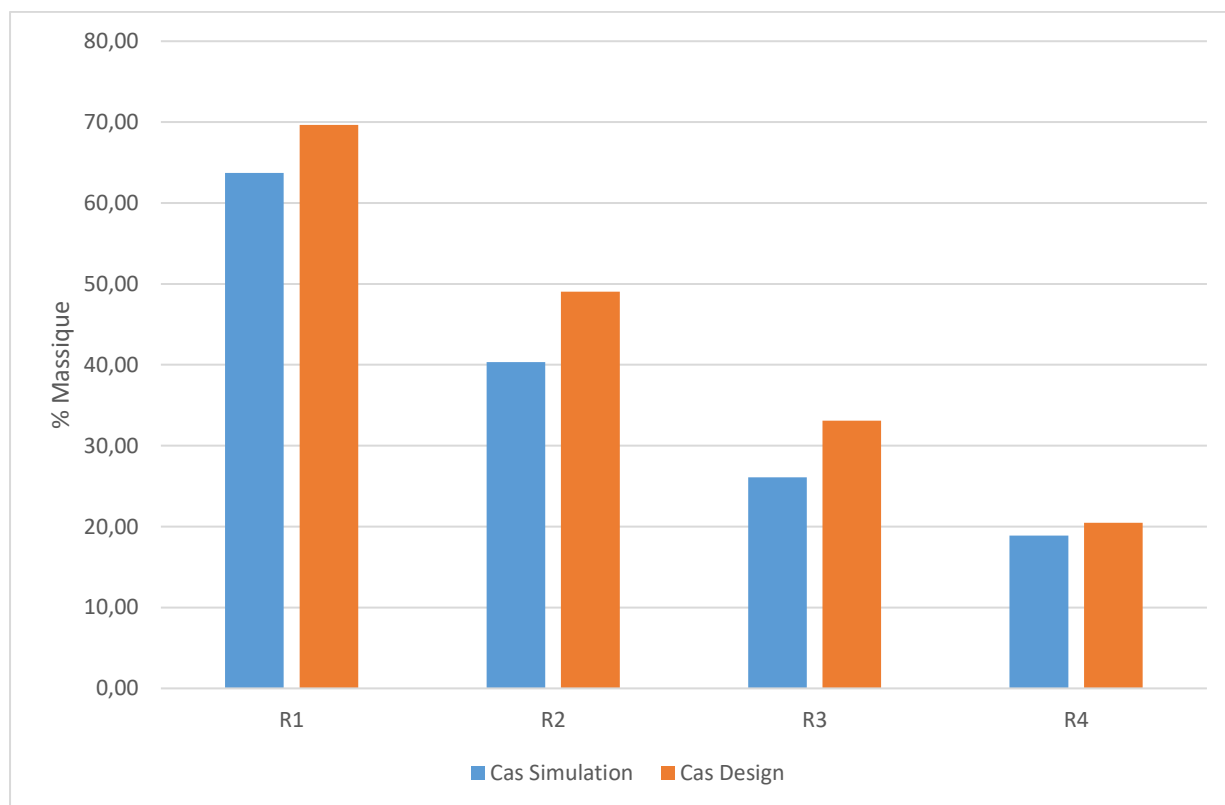


Figure 36: Matière première total non transformé (Débit massique kg/h)

VI.6 Bilan thermique

	Températures (C°)	Pression (kg/cm ² _g)	Chaleur (kcal/h)	Enthalpie massique (kcal/kg)
CCR FEED	130,0	11,20	-3,36E+07	-407,52
R1 Entré	539,0	4,75	1,89E+09	370,10
R1 effluent	383,0	3,62	-2,19E+06	-24,34
R2 Entré	539,0	4,30	1,91E+09	372,41
R2 effluent	438,5	3,21	9,53E+06	105,97
R3 Entré	539,0	3,85	1,91E+09	373,91
R3 effluent	477,7	2,80	1,72E+07	191,74
R4 Entré	539,0	3,40	1,92E+09	374,83
R4 effluent	508,2	2,40	2,19E+07	244,21
Gaz Rich en h2	28,2	29,50	-1,27E+06	-221,09
Charge de stabiliseur	185,0	15,20	-7,15E+06	-90,41
GPL	39,4	15,00	-3,55E+06	-625,45
REFORMAT	40,0	7,00	-9,49E+06	-129,97

	CAS SIMULATION		
	H entré	H sortie	Δ H
Réacteur 1	370.10	-24.34	-345.76
Réacteur 2	372.41	105.97	-266.4
Réacteur 3	373.91	191.74	-182.17
Réacteur 4	374.83	244.21	-130.62

Tableau 22: Bilan thermique

- **Premier réacteur :** Les principales réactions sont endothermiques (déshydrogénation des naphthènes).
- **Deuxième réacteur :** Les principales réactions sont endothermiques (déshydrogénation des naphthènes, isomérisation) - La diminution de l'enthalpie est due à la présence de la réaction exothermique (isomérisation).
- **Troisième réacteur :** Les principales les principales réactions sont endothermiques (déshydrocyclisation, craquage) - La diminution de l'enthalpie est due à la présence de la réaction exothermique (craquage)
- **Quatrième réacteur :** Les principales les principales réactions sont endothermiques (déshydrocyclisation). - La diminution de l'enthalpie est due à la présence de la réaction exothermique (craquage)

VI.7 Etude paramétrique

VI.7.1 Effet de vitesse spatiale sur le procédé :

PPH (H ⁻¹)	Pureté d'H ₂ (Fraction molaire)	Rendement en C ₅ + (% massique)	Aromatiques (% massique)	RON de Reform at	Coke sur le catalyseur (% massique)			
					Réacteur 1	Réacteur 2	Réacteur 3	Réacteur 4
1	0.9489	91.29	81,8	107,2	1,218	3,585	10,2	11,74
1,111	0.9487	91.37	81,18	106,5	1,331	3,97	11	12,53
1,222	0.9484	91.45	80,57	105,8	1,442	4,354	11,79	13,32
1,333	0.9481	91.51	79,98	105,1	1,549	4,737	12,59	14,11
1,444	0.9479	91.58	79,41	104,5	1,654	5,12	13,39	14,9
1,556	0.9476	91.64	78,85	103,9	1,755	5,5	14,19	15,7
1,667	0.9474	91.70	78,31	103,3	1,853	5,88	14,99	16,5
1,778	0.9473	91.77	77,77	102,7	1,949	6,257	15,79	17,3
1,889	0.9472	91.84	77,25	102,1	2,042	6,631	16,6	18,1
2	0.9473	91.92	76,73	101,5	2,132	7,003	17,41	18,91

Tableau 23: Effet de vitesse spatiale sur le procédé

Le tableau 23 montre l'effet de la vitesse spatiale sur la qualité du produit dans l'intervalle de 1 à 2 h⁻¹, 1,5 h⁻¹ étant le cas de base. L'augmentation de la vitesse spatiale de 1,5 à 2 h⁻¹ a entraîné une perte significative de la qualité de l'octane du reformat. Cependant, cela s'est accompagné d'une augmentation significative des rendements en hydrogène et en C₅+, d'une réduction des aromatiques. D'autre part, la diminution de la vitesse spatiale de 1,5 à 1 h⁻¹ a montré des effets opposés sur la qualité du produit.

On peut remarquer que les changements de vitesse spatiale peuvent avoir un effet significatif sur la qualité du reformat ainsi que sur son rendement. L'aromatization et l'isomérisation sont moins affectées par les changements de vitesse spatiale, car ces réactions sont rapides et peuvent s'approcher de l'équilibre même à des vitesses spatiales plus élevées. Ainsi, à des vitesses spatiales plus élevées, on observe une teneur en aromatiques significativement plus faible dans le reformat. En outre, les réactions d'hydrogénolyse et d'hydrocraquage sont limitées à des vitesses spatiales plus élevées car elles sont plus lentes que les autres réactions de reformage.

Ces réactions sont indésirables car elles produisent plus de fractions légères par désalkylation. Comme les réactions d'hydrogénolyse et d'hydrocraquage consomment de l'hydrogène, une augmentation du rendement en hydrogène est également observée à des vitesses spatiales plus élevées. Par conséquent, l'augmentation de la vitesse spatiale réduira la teneur en aromatiques du reformat tout en augmentant le rendement en hydrogène.

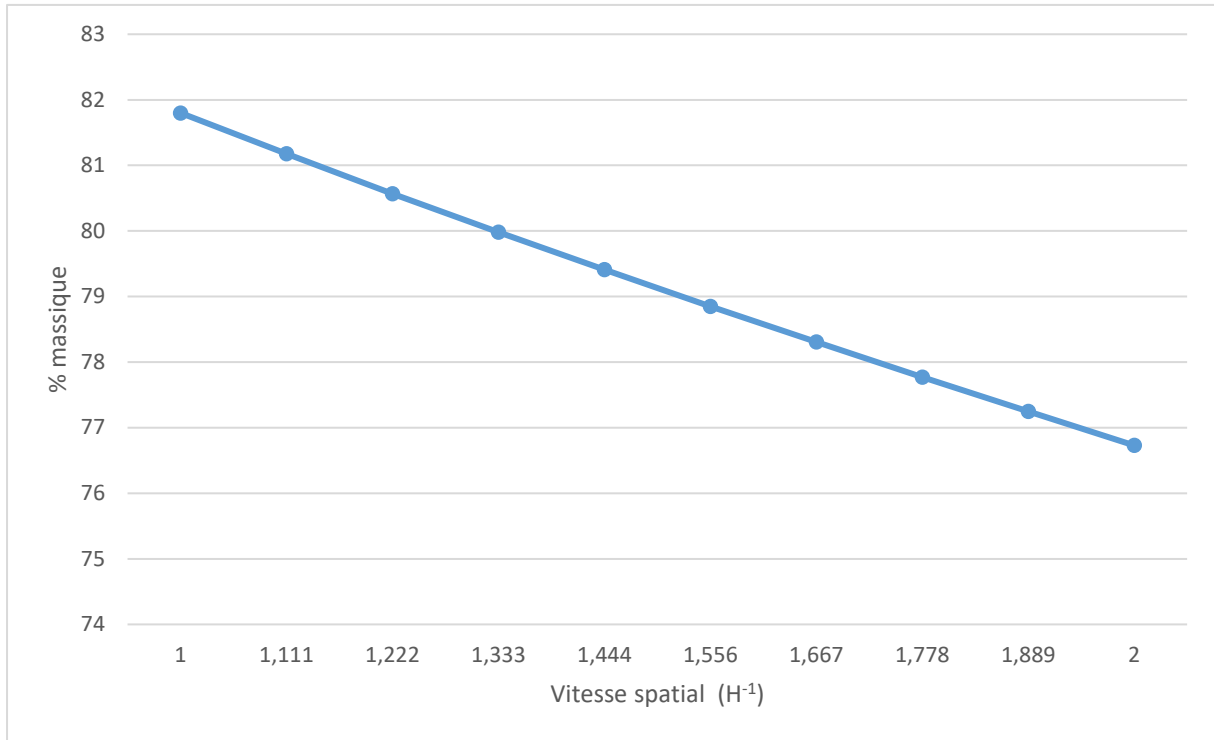


Figure 37:Aromatiques % massique

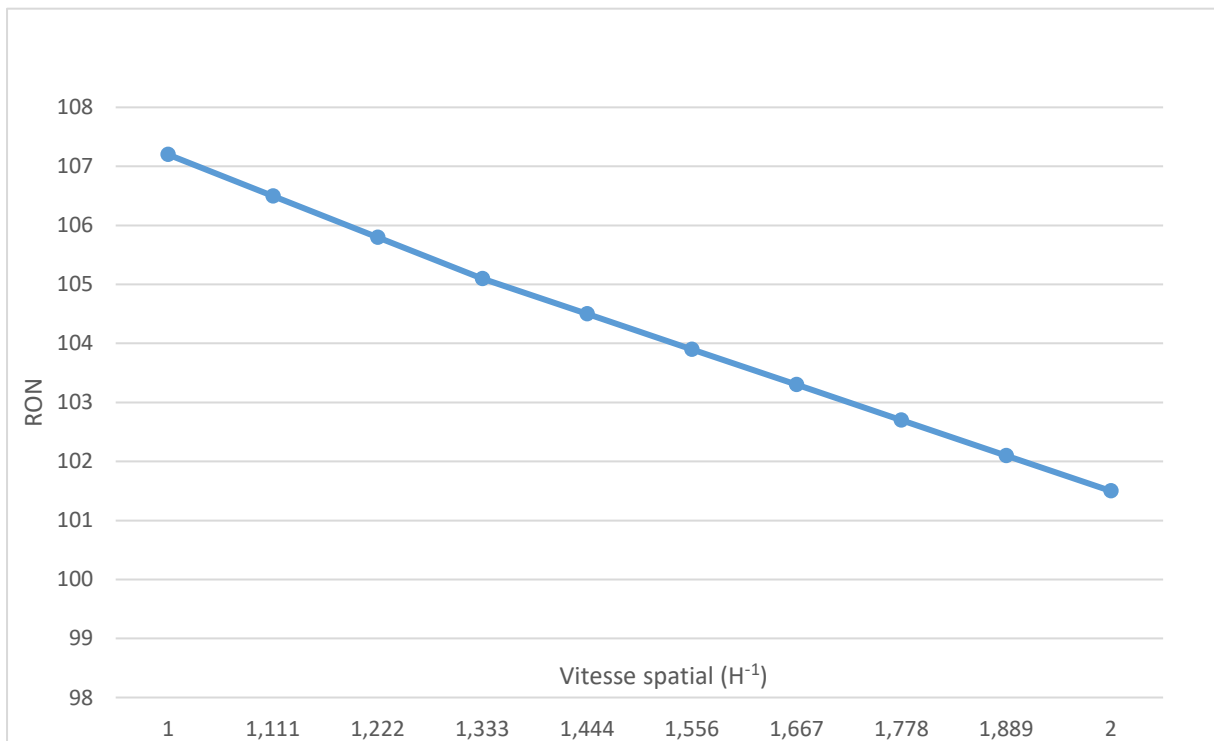


Figure 38:RON DE REFORMAT

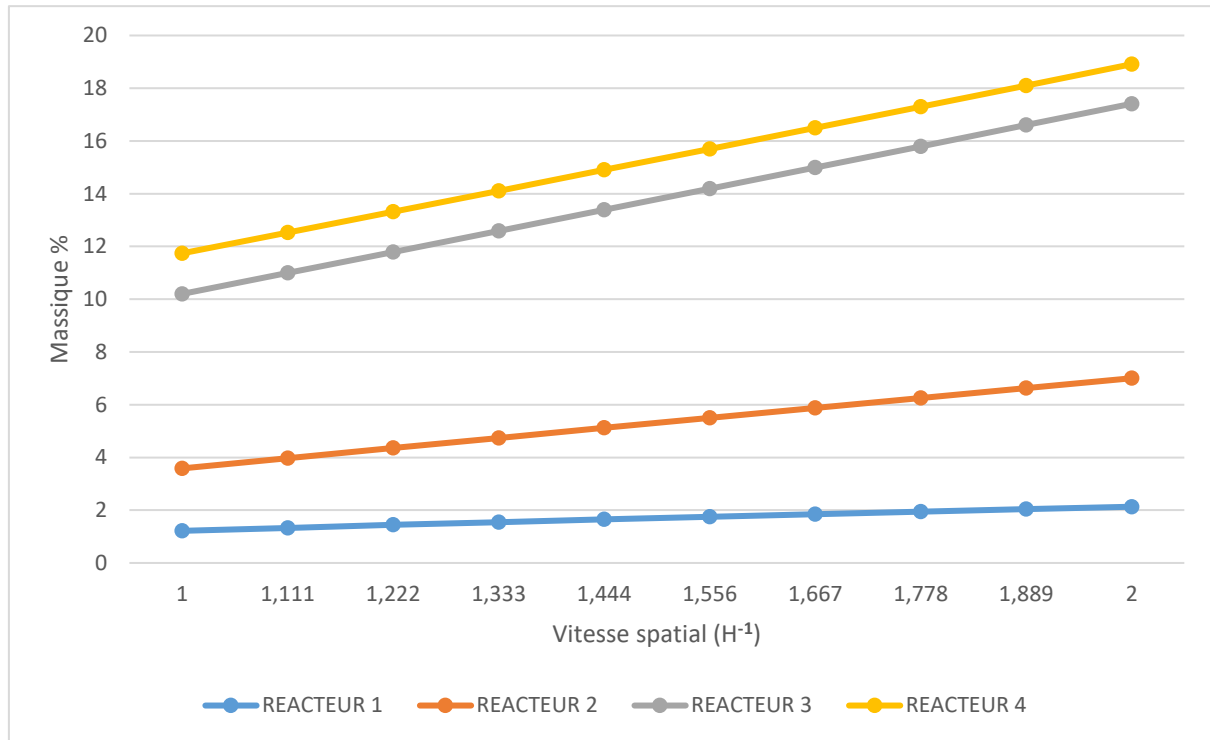


Figure 39:Coke dans Réacteur (i) % Massique

VI.7.2 Effet de taux de circulation de Catalyseur

Le taux de circulation du catalyseur est généralement modifié en fonction des variations de la composition de l'alimentation en naphte et du taux de charge de l'alimentation, afin de ne pas accumuler trop de coke sur les catalyseurs, car la quantité de coke déposée sur les catalyseurs indique la quantité de catalyseur désactivé. Le taux de circulation du catalyseur est contrôlé par le débit du gaz de soufflage [21].

Le tableau 24 montre l'effet de Le taux de circulation du catalyseur sur la qualité du produit dans l'intervalle de 350 à 650 kg/h, 450 Kg/h étant le cas de base. L'augmentation de Le taux de circulation du catalyseur de 450 à 650 kg/h a entraîné une augmentation légère du nombre d'octane du reformat. Avec un peu ou pas d'effets sur la pureté de l'hydrogène, cependant on remarque une légère diminution dans le rendement des C5+ et les aromatiques, accompagnée aussi d'une légère augmentation de l'indice d'octane. En ajoutant à cela la diminution du cock dans chaque réacteur au fur et à mesure que le taux de circulation augmente.

D'autre part, la diminution du taux de circulation du catalyseur de 450 à 350 kg/h a montré des effets opposés sur la qualité du produit

Taux de circulation de catalyseur (kg/h)	Pureté d'H ₂ (Fraction molaire)	Rendement en C5+ (% massique)	Rendement en Aromatiques (% massique)	RON de Reformat	Coke sure le catalyseur (% massique)			
					Réacteur 1	Réacteur 2	Réacteur 3	Réacteur 4
350	0,9523	92,09	79,04	103,5	2,235	6,992	18,16	20,04
400	0,9493	91,79	78,97	103,8	1,959	6,132	15,86	17,54
450	0,9477	91,63	78,92	104	1,743	5,456	14,1	15,61
500	0,9467	91,54	78,88	104,1	1,569	4,913	12,69	14,06
550	0,946	91,48	78,86	104,1	1,427	4,468	11,54	12,79
600	0,9456	91,44	78,84	104,2	1,308	4,096	10,59	11,74
650	0,9453	91,41	78,83	104,2	1,207	3,781	9,774	10,84

Tableau 24: Effet de Taux de circulation de catalyseur sur le procédé

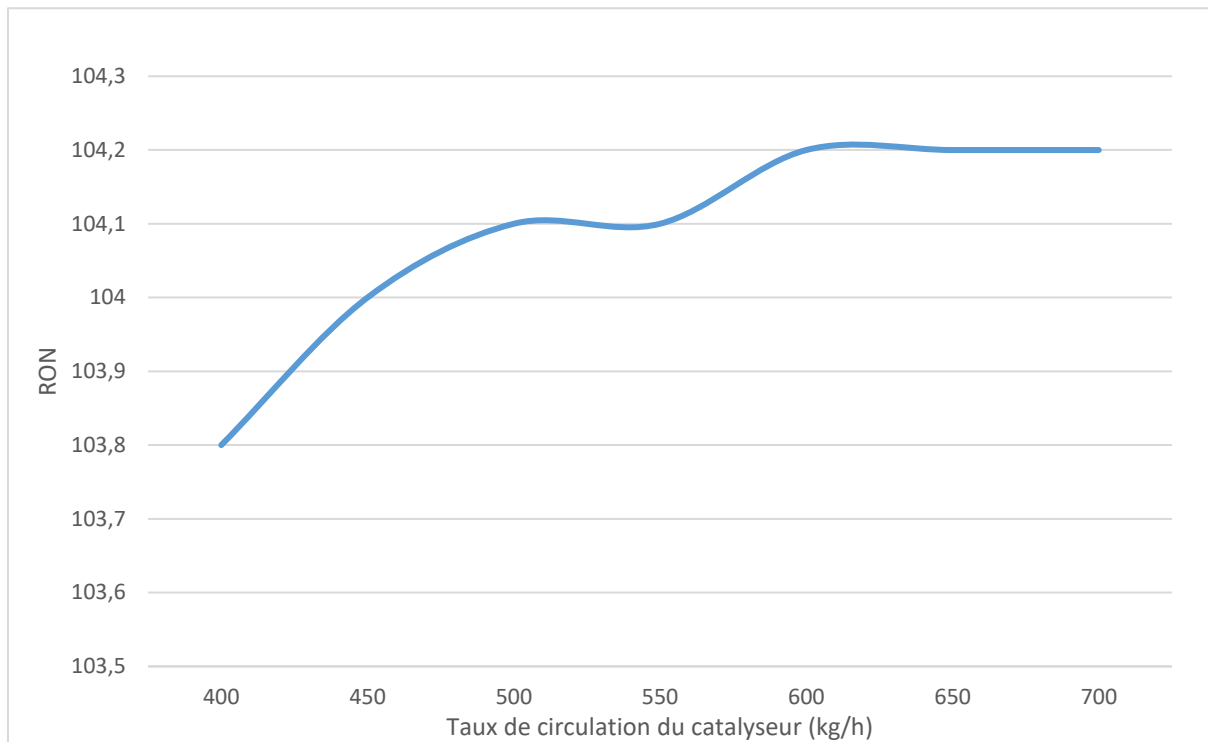


Figure 40: RON DE REFORMAT

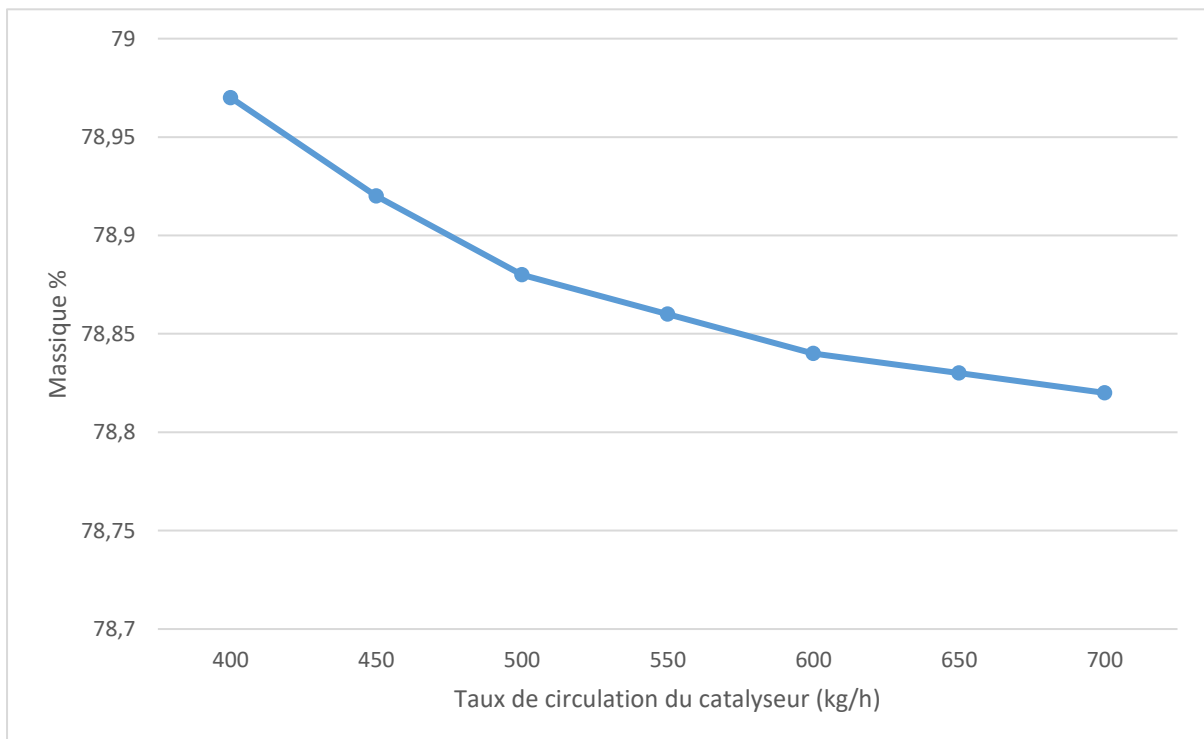


Figure 41: AROMATIQUE % massique

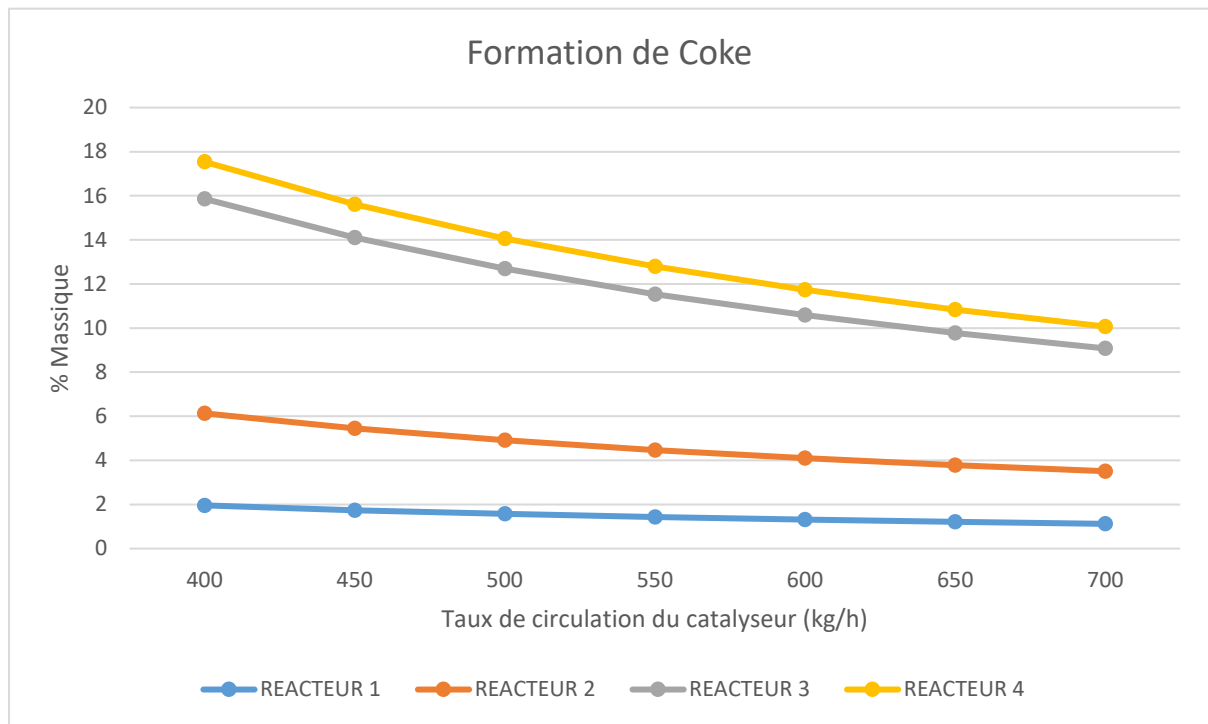


Figure 42: Formation de Coke

VI.7.3 Effet de température et le Rapport H₂/HC:

Un critère opérationnel typique est l'augmentation de la température du réacteur pour favoriser un fonctionnement plus sévère afin de produire un reformat à haut indice d'octane et des aromatiques. Les figures 43;45 indiquent les principaux changements dans les performances du reformeur en fonction de la température du procédé. En outre, nous devons également tenir compte de l'effet de la pression partielle d'hydrogène dans les réacteurs. Nous étudions cet effet en modifiant la température et diverses valeurs du rapport H₂HC.

L'augmentation de la température du réacteur augmente généralement le rendement des composants aromatiques et l'indice d'octane. Cependant, pour un rapport H₂HC donné, le rendement en aromatiques et l'indice d'octane sont maximaux, ce qui résulte de l'augmentation de l'importance relative de l'hydrocraquage par rapport à la déshydrogénation en raison de l'augmentation de la température. De même, le rendement en C₅+ (somme de tous les composants supérieurs à C₄) diminue avec l'augmentation de l'indice d'octane.

H ₂ /HC	Température (C°)	Rendement en C ₅ + (% massique)	Rendement en Aromatiques (% massique)	RON de Reformat
1	500	93,63	69,79	93,98
1	505	93,39	71,41	95,49
1	510	93,15	72,91	96,94
1	515	92,91	74,28	98,34
1	520	92,67	75,52	99,67
1	525	92,43	76,63	100,9
1	530	92,21	77,61	102
1	535	92,03	78,48	103,1
1	540	91,91	79,28	104
1	545	91,93	80,05	104,7
1,5	500	93,51	69,52	93,83
1,5	505	93,26	71,15	95,37
1,5	510	93	72,66	96,87
1,5	515	92,73	74,04	98,3
1,5	520	92,47	75,27	99,65
1,5	525	92,2	76,36	100,9

H2/HC	Température (C°)	Rendement en C5+ (% massique)	Rendement en Aromatiques (% massique)	RON de Reformat
1,5	530	91,94	77,32	102,1
1,5	535	91,69	78,16	103,2
1,5	540	91,47	78,9	104,2
1,5	545	91,32	79,59	105
2	500	93,4	69,25	93,69
2	505	93,13	70,9	95,27
2	510	92,86	72,42	96,79
2	515	92,58	73,8	98,24
2	520	92,29	75,03	99,61
2	525	92,01	76,1	100,9
2	530	91,72	77,04	102,1
2	535	91,43	77,85	103,2
2	540	91,16	78,56	104,2
2	545	90,93	79,19	105,1
2,5	500	93,3	68,98	93,55
2,5	505	93,01	70,65	95,16
2,5	510	92,72	72,17	96,7
2,5	515	92,43	73,55	98,17
2,5	520	92,13	74,77	99,56
2,5	525	91,82	75,84	100,9
2,5	530	91,51	76,76	102,1
2,5	535	91,2	77,54	103,2
2,5	540	90,9	78,22	104,2
2,5	545	90,61	78,82	105,1

Tableau 25: Effet de température et le Rapport H2/HC

Température (C°)	Production d'Hydrogène %massique	Pureté d'H2 (Fraction molaire)	Coke sure le catalyseur %massique			
			Réacteur 1	Réacteur 2	Réacteur 3	Réacteur 4
500	4,11	0,9559	0,9847	2,809	6,169	6,514
505	4,21	0,9550	1,059	3,066	6,805	7,207
510	4,31	0,9541	1,138	3,343	7,515	7,988
515	4,40	0,9530	1,224	3,642	8,31	8,872
520	4,49	0,9519	1,317	3,965	9,208	9,885
525	4,56	0,9507	1,417	4,313	10,23	11,06
530	4,63	0,9494	1,524	4,688	11,41	12,42
535	4,69	0,9483	1,64	5,092	12,77	14,03
540	4,75	0,9476	1,763	5,528	14,37	15,93
545	4,81	0,9477	1,895	5,995	16,26	18,19

Tableau 26: Effet de Température sur le dépôt de coke

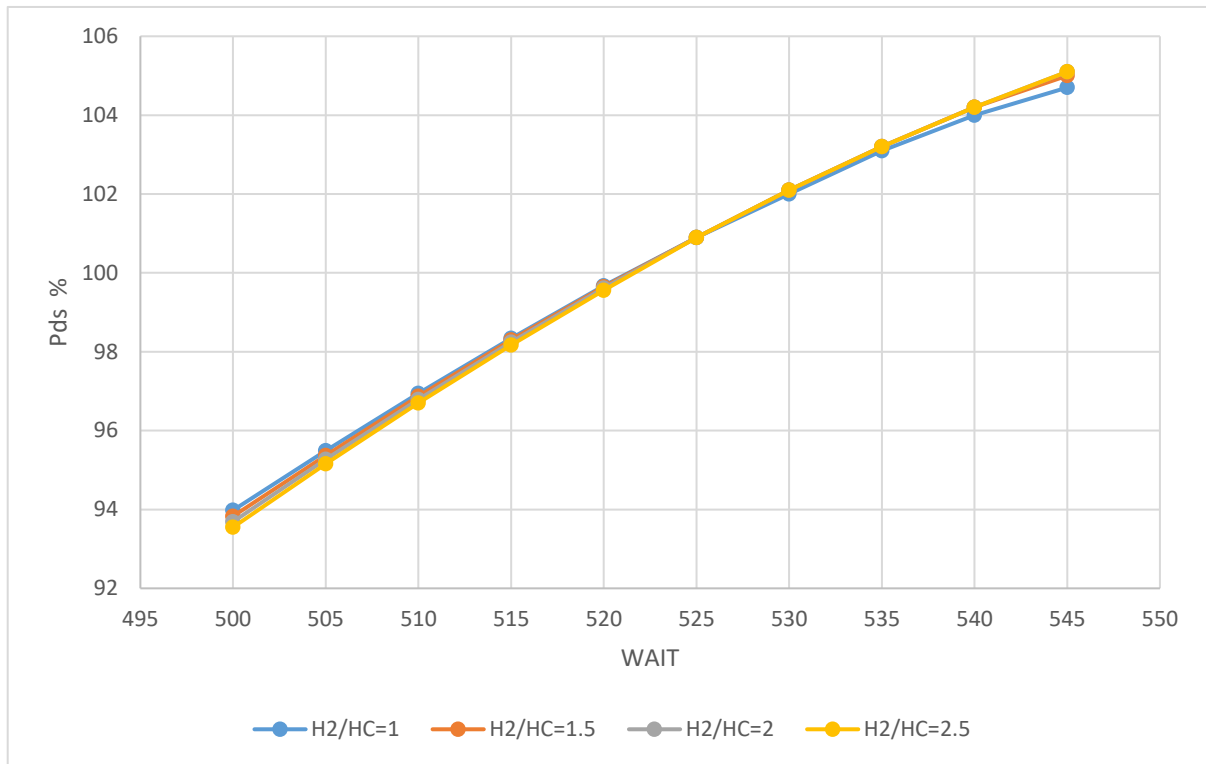


Figure 43:RON DE REFORMAT

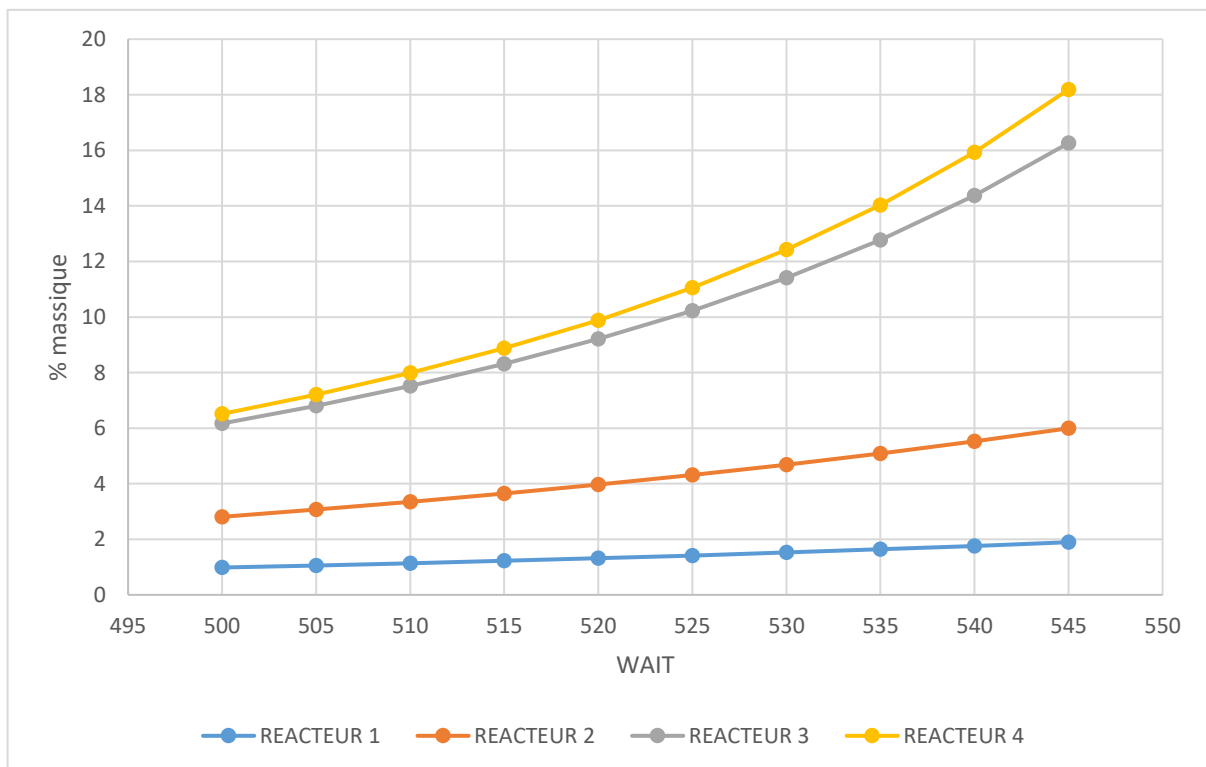


Figure 44:Depot de coke sur catalyseur

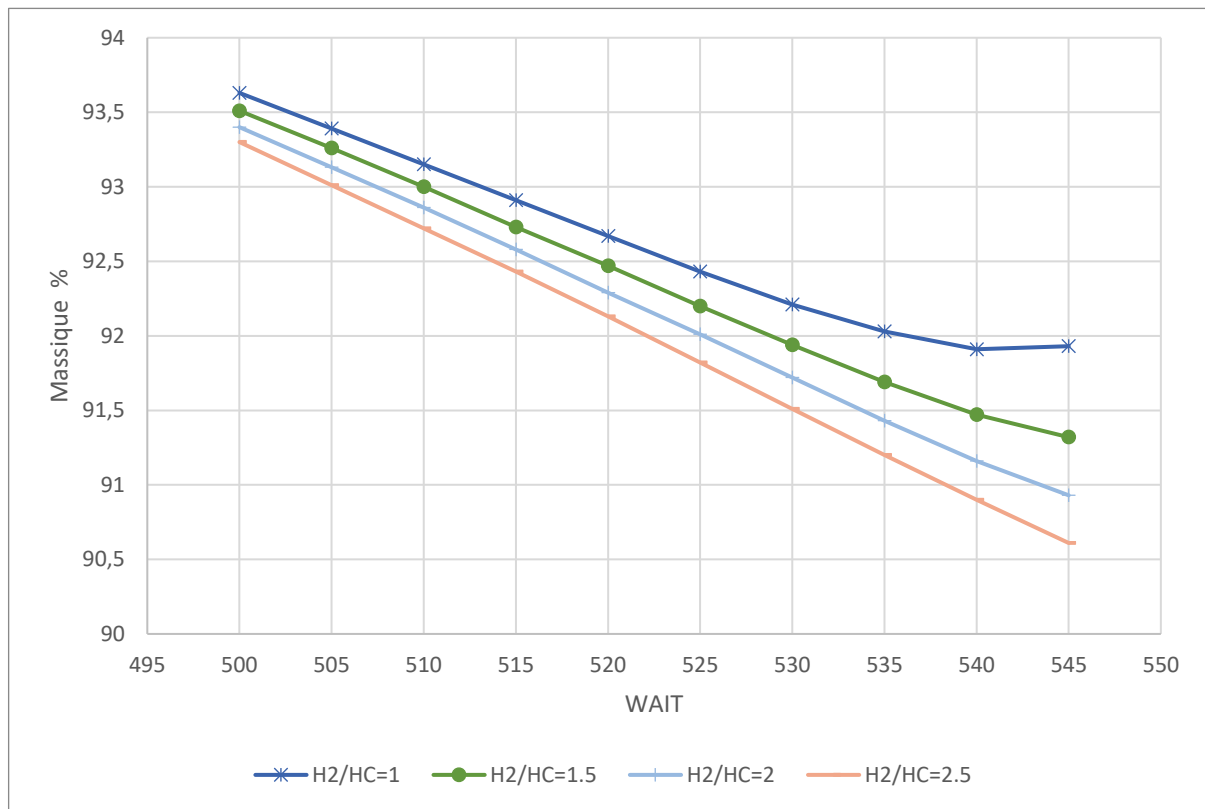


Figure 45:Rendement en C5+

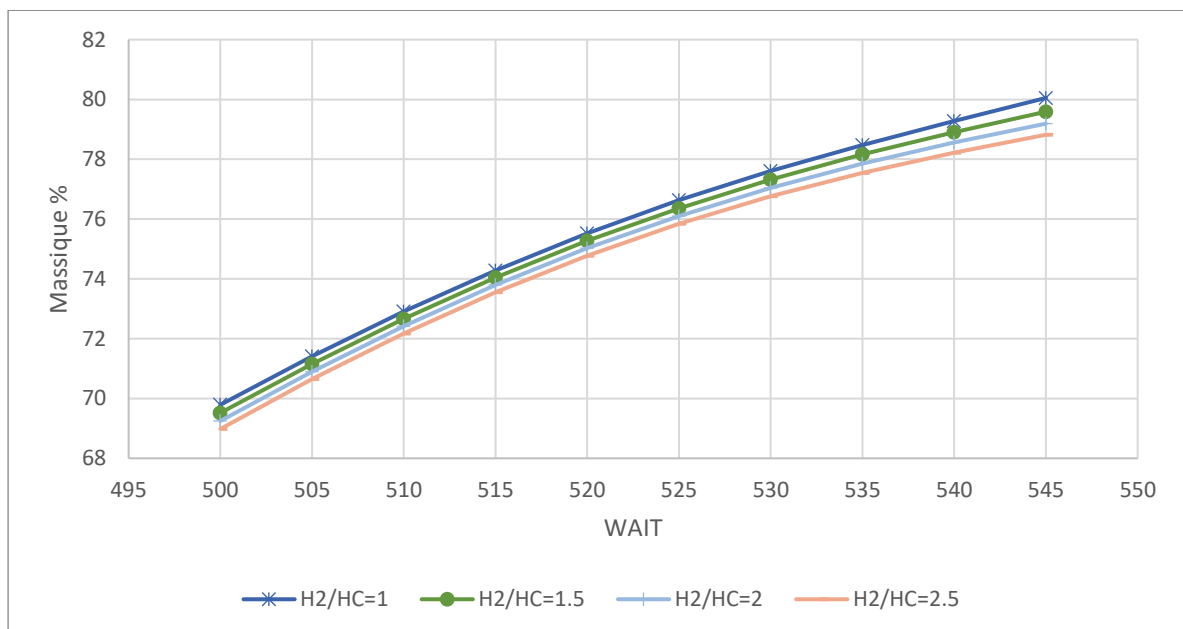


Figure 46:Rendement en Aromatiques

Conclusion générale

Conclusion

Dans ce travail, une évaluation a été développée pour l'unité du reformage CCR de la raffinerie d'Alger. Ensuite, une étude paramétrique a été réalisée afin de montrer les effets des paramètres opérationnels sur le rendement global.

Les prédictions les plus importantes du modèle de réacteur sont les rendements globaux de toutes les produits clés de l'unité. Dans le cas du reformeur, il s'agit de la production nette de gaz riche en H₂, du GPL et du reformat, aussi que la prédiction des compositions du benzène, du toluène et des xylènes, qui sont destinés vers l'industrie pétrochimique.

Les rendements indiqués dans notre modèle de simulation présentent de très bons résultats en comparant les prédictions de la simulation aux résultats de cas design.

Dans notre étude, quatre variables opérationnelles, le rapport hydrogène/hydrocarbure, la vitesse spatiale, la température et le taux de circulation du catalyseur ont été modifiés et leurs effets sur la performance du catalyseur ont été étudiés. La réduction de la sévérité de l'opération de reformage peut être obtenue en diminuant la température, en augmentant le rapport hydrogène/hydrocarbure ou en augmentant la vitesse spatiale.

Dans chacun de ces cas, les effets sur la composition et le rendement du produit ainsi que sur la désactivation du catalyseur seront différents. L'augmentation du rapport hydrogène/hydrocarbures peut réduire les aromatiques dans le reformat tout en améliorant sa qualité d'octane. Toutefois, cette option entraîne une diminution significative du rendement en hydrogène. L'augmentation de la vitesse spatiale a montré quelques pertes de qualité du produit en termes de réduction des aromatiques, d'indice d'octane et une d'augmentation du rendement du reformat.

L'augmentation du débit de circulation du catalyseur a entraîné une légère diminution des aromatiques et des C₅+, avec une légère augmentation de l'indice d'octane, ainsi qu'une forte diminution de la formation de coke dans les réacteurs.

Références bibliographiques

- [1] Steven A. Treese • Peter R. Pujado' David S. J. Jones, Handbook of Petroleum Processing Second Edition, Springer International Publishing Switzerland, 2015
- [2] W. L. Nelson, « Petroleum Refinery Engineering », 4th ed. McGrawHill, New York, 1958.
- [3] MZ. Stijepovic, AV. Ostojic, I. Milenkovic, P. Linke, « Development of a kinetic model for catalytic reforming of naphtha and parameter estimation using industrial plant data », Energy Fuels, 2009.
- [4] The Petroleum Handbook, Royal Dutch/Shell Group of Companies, 6th ed. Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [5] L. F. Hatch, and S. Matar, « From Hydrocarbons to Petrochemicals », Gulf Publishing Co., Houston, 1981.
- [6] J. G. Speight, « The Chemistry and Technology of Petroleum », Chemical Industries Marcel Dekker, New York, 1980.
- [7] Von Ballmoss R., Harris D.H., Magee J.S., Handbook of Heterogeneous Catalysis, édité par G. Ertl. H. Knözinger, Weitkamp, Wiley C.H., 1997, 4, p. 1955.
- [8] Mebarki Amina, « Etude de vérification des paramètres de fonctionnements de la Colonne C302 de l'unité Gas-plant de la raffinerie d'Alger ». Mémoire de fin d'études Pour l'obtention du diplôme de Master II, En : Génie des procédés, Option : Génie des Procédés Organiques et Macromoléculaires, Université M'Hamed BOUGARA Boumerdes année 2016/2017.
- [9] M. R. Riazi, Characterization and Properties of Petroleum Fractions First Edition, ASTM International, 2005
- [10] P. WHuitier. le pétrole : Raffinage et génie chimique (Tome I) 2eme éd. Paris : Edition Technique, 1972
- [11] J.-P. WAUQUIER, Le Raffinage de Pétrole: Tome 1, Edition Technip .
- [12] Mark P. Lapinski et al, Catalytic Reforming in Petroleum Processing, Springer International Publishing Switzerland, 2015
- [13] Springer Handbook of Petroleum Technology-Springer International Publishing (2017)
- [14] Manuel d'exploitation de l'unité de reformage catalytique de la raffinerie d'Alger.

- [15] Ali, Syed & Siddiqui, Mohammed & Ali, Mohammad Ashraf. Parametric Study of Catalytic Reforming Process. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. (2005).
- [16] Xavier JOULIA, Simulateur de procédés, Technique de l'ingénieur, 2008
- [17] Aspen HYSYS | Process Simulation Software | AspenTech.
<https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys/>. Consulté le 3 mars 2022
- [18] Aspen HYSYS Petroleum Refining Unit Operations & Reactor Models Reference Guide V10, Aspen Technology Inc, 2017
- [19]. ANNUAL REPORT 2020. Sonatrach; 2020. <https://sonatrach.com/rapports>. Consulté le 1er mars 2020
- [20]. Sonatrach S.P.A. International Structure | Sonatrach Petroleum Corporation.
<https://www.sonatrach.co.uk/our-group/international-structure/>. Consulté le 1 mars 2022
- [20]. J.W. Lee, Y.C. Ko, Y.K. Jung, K.S. Lee, E.S. Yoon, A modeling and simulation study on a naphtha reforming unit with a catalyst circulation and regeneration system, Computers & Chemical Engineering, 1997,

Annexe

Schéma de procédé : Section de réaction

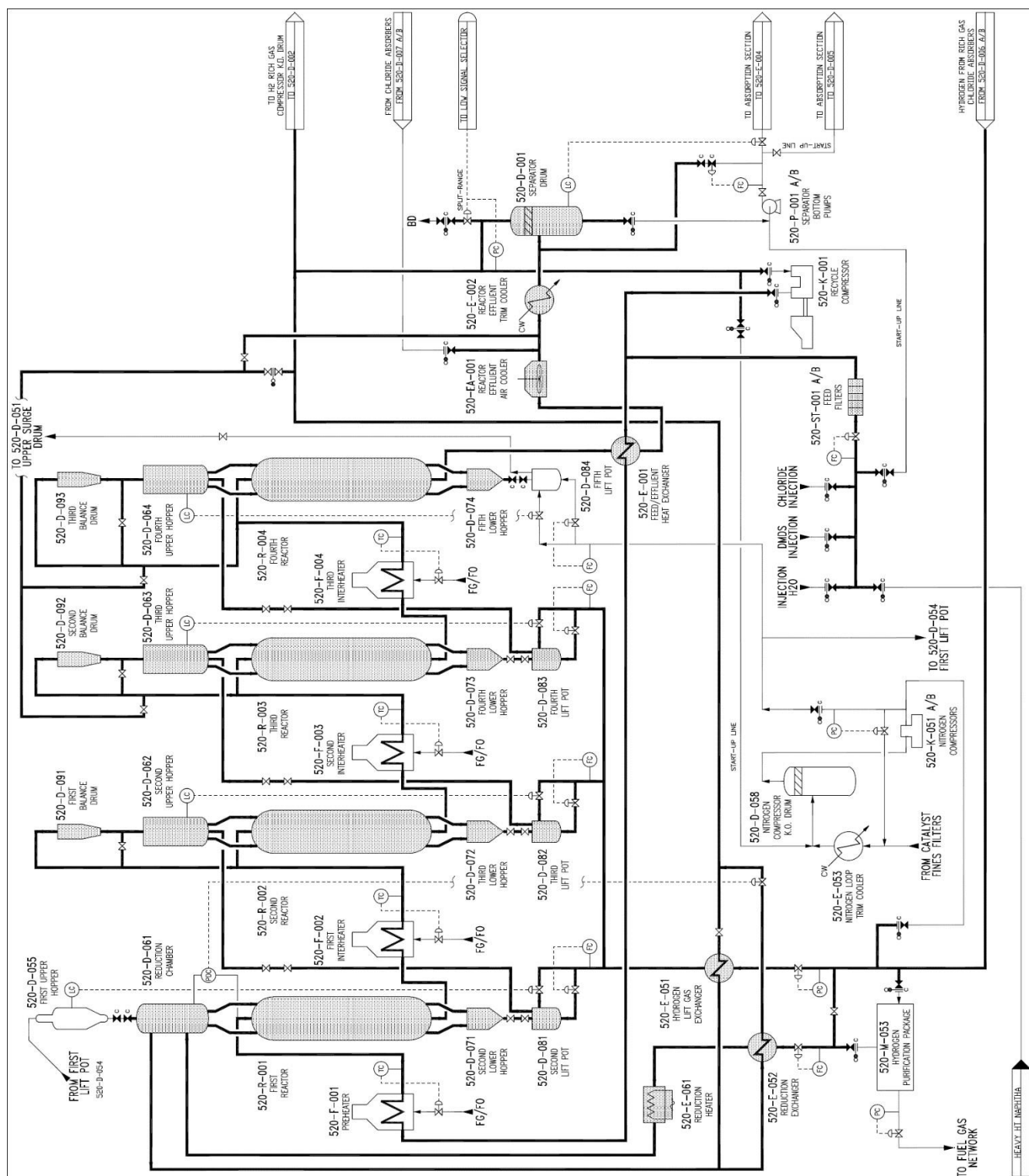
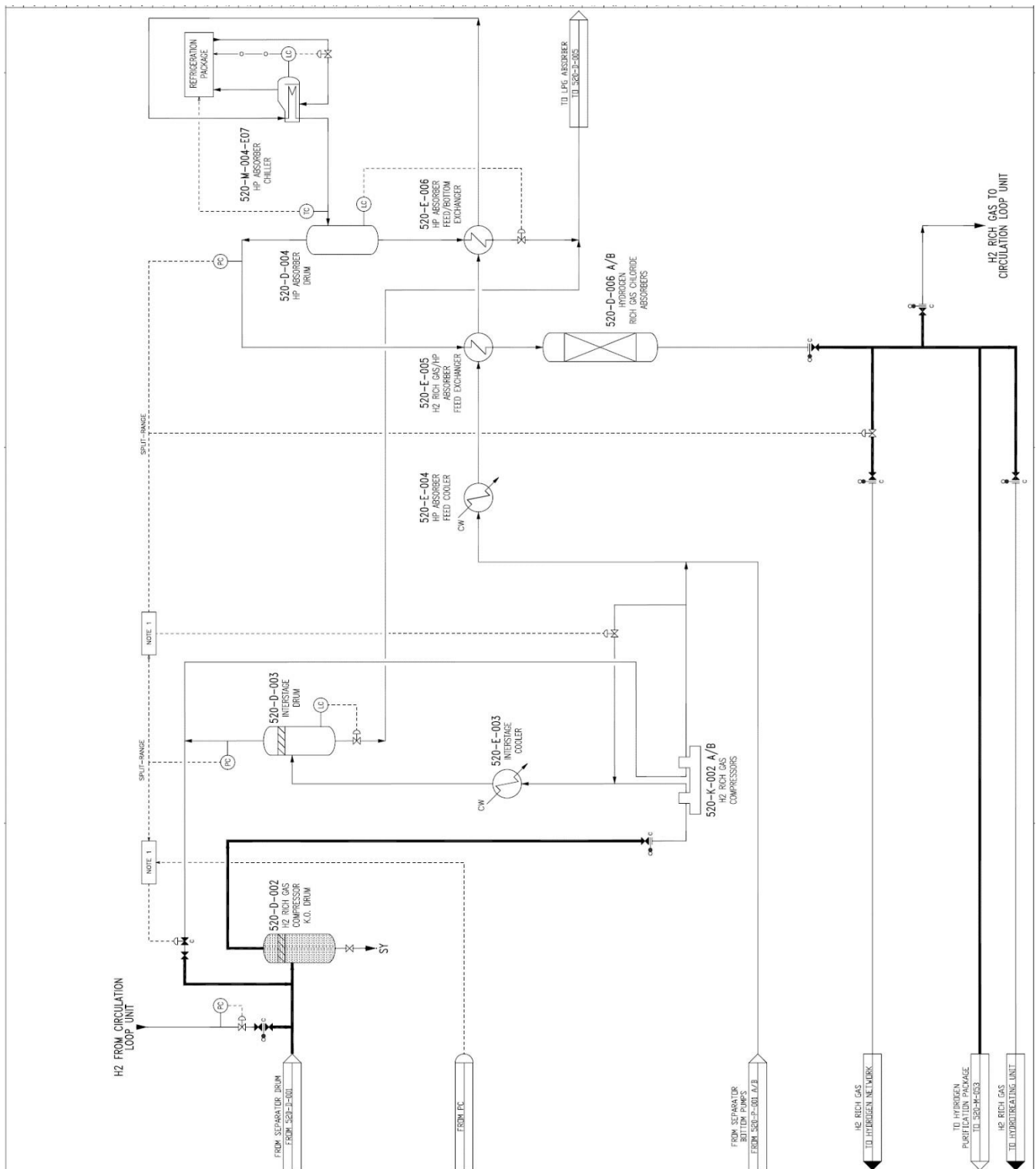
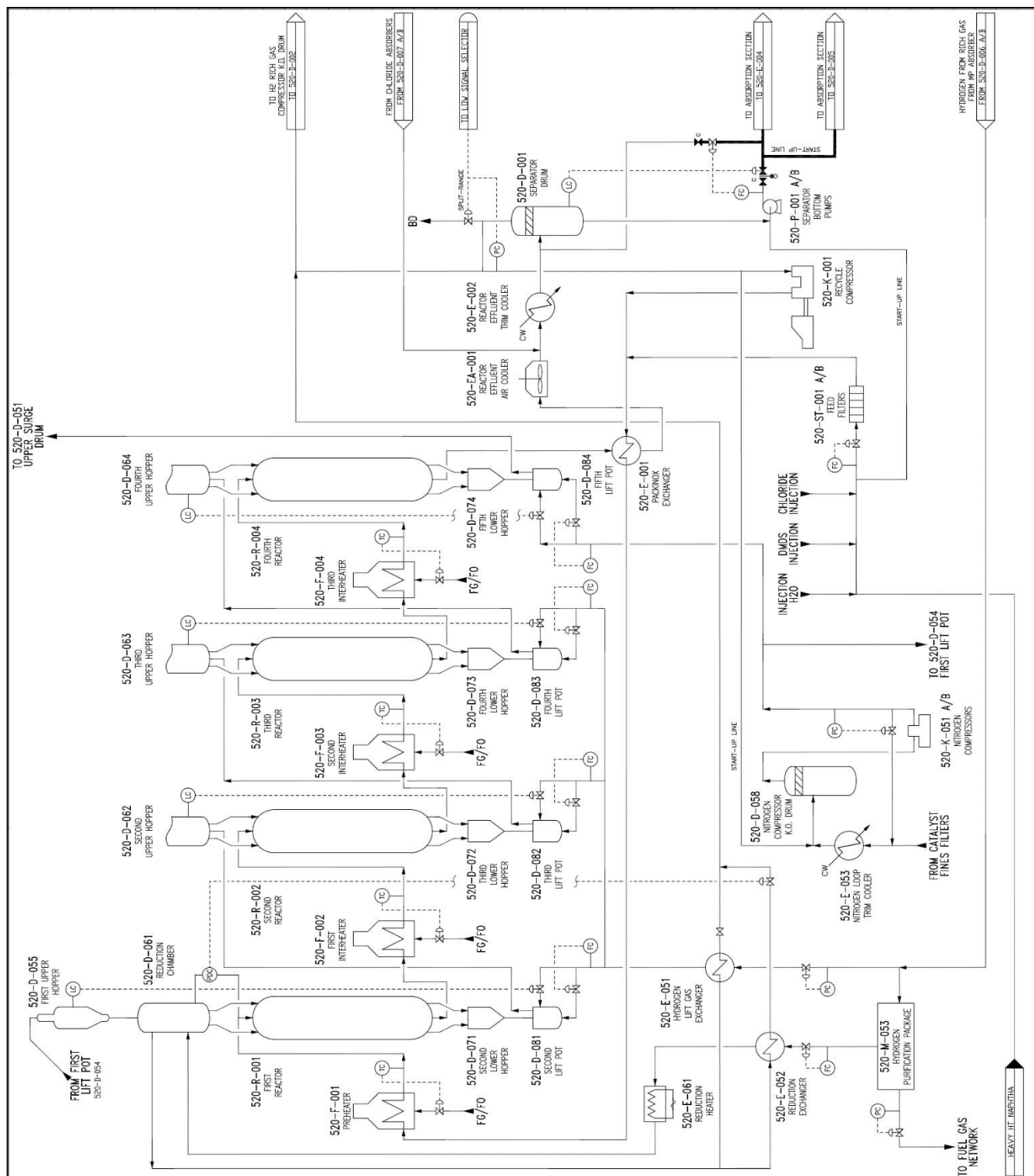


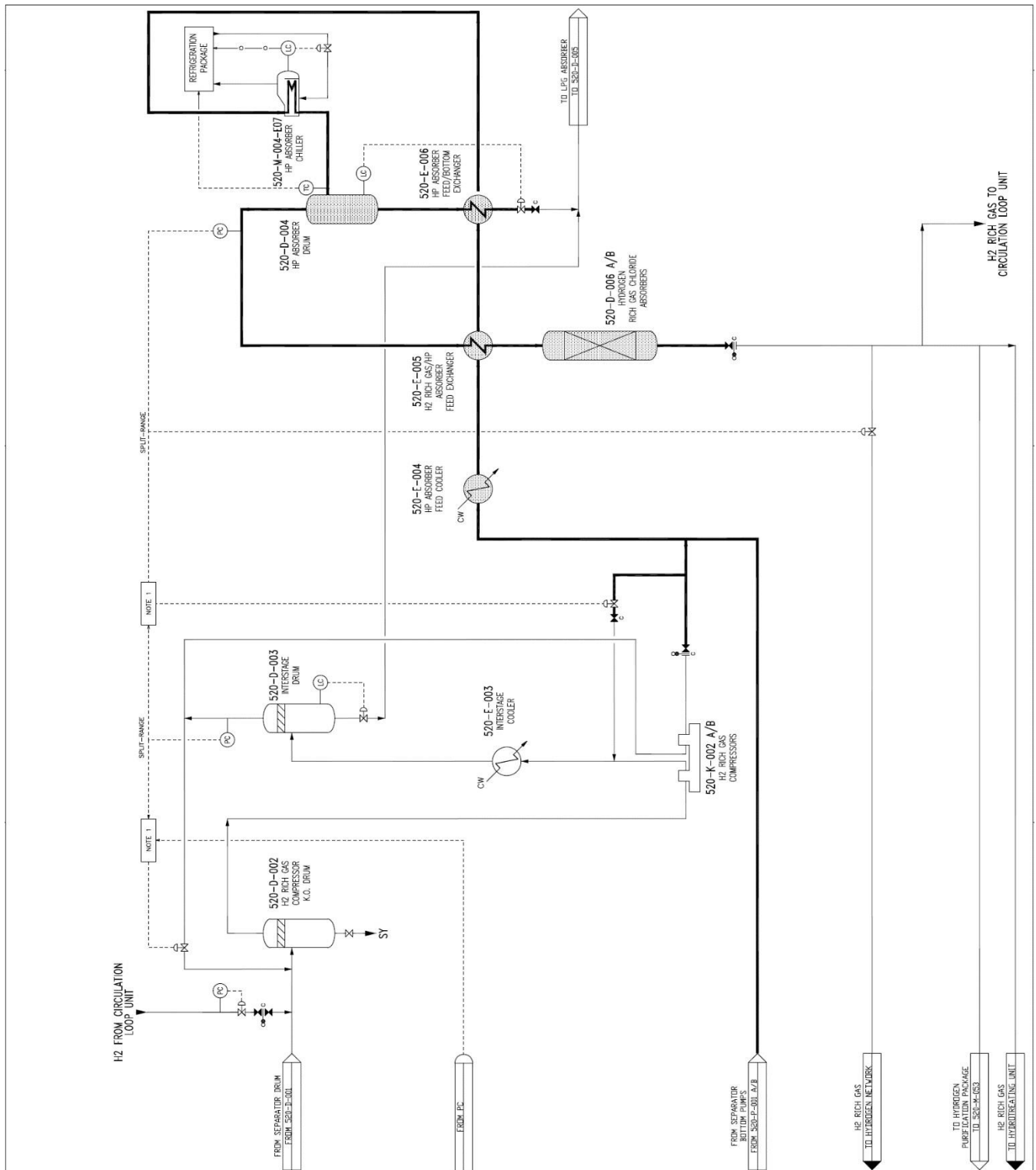
Schéma de procédé : Section d'Absorption



Section de l'absorbeur (1/3)



Section de l'absorbeur (2/3)



Section de l'absorbeur (3/3)

Schéma de procédé : Section de stabilisation

