

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



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie
Département Génie des Procédés Chimiques et
Pharmaceutiques



Mémoire de Master

Présenté par

Mlle BEKADA HADAD HALIMA

&

Mlle SAHNOUNE NESRINE

Filière : Hydrocarbures

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Raffinage

Evaluation des performances du catalyseur de reformage catalytique R86 (RA1/Z)

Devant le jury :

Mme. BEDDA Kahina	MCA	UMBB	Présidente
Mme. Benmabrouka Hafsa	MCB	UMBB	Examinatrice
Mr. SAOUD Abdesselam	MCA	UMBB	Encadrant

Remerciements

Au terme de ce mémoire, nous tenons à exprimer nos remerciements avant tout à
Allah le tout

Puissant, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.

Nos sincères gratitudee à notre encadrant **Dr. SAOUD Abdesselam** pour sa
confiance, son

Orientation, ses conseils, pour le temps qu'il a consacré, les valeureuses informations
qu'il n'a

Cessé de nous prodiguer tout au long de la période du projet et pour la disponibilité
qu'il nous

A témoigné pour nous permettre de mener à bien ce travail.

Nos remerciements à tous les membres du jury, **Mme.**

BEDDA Kahina, Mr. SAOUD Abdesselam pour avoir bien voulu examiner et juger
ce travail.

Sans oublier de remercier **Mr Youcef** ingénieur procès de reforming, ainsi

Que Mr **Mahmoudi** Chef de service Unité reforming catalytique

(Zone 04) pour leur disponibilité le long de la réalisation de ce travail, et leurs soutiens
techniques, et l'ensemble des personnels du complexe pour leurs encouragements.

Nous adressons aussi nos remerciements à tous les enseignants et le personnel du
département

De génie des procédés pour avoir enrichi nos connaissances scientifiques et techniques
et en

Particulier notre spécialité Raffinage.

Enfin, nos remerciements vont également à tous ceux et celles qui de près ou de loin
nous ont

Apporté de l'aide et encouragement, qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde
gratitude.

Dédicaces

J'ai l'immense honneur de dédier ce travail

A ma grand-mère que Dieu l'accueille dans son vaste paradis

, A mon oncle Sidahmed, A mes parents A mes frères et sœurs.

A tous mes amis de de promo H19 en particulier :Aymen ,Nesrine , Chaima ,Djihane,
guattoucha, ikram, zineb, nadjla,

Sans oublier tous mes proches : Aicha, Amina, Aymen, Ibtissem, Hanane, Sarah

A mon binôme Nesrine et toute sa famille.

A mon encadrant Mr .SAOUD ABDESSLEM

Et enfin je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, et à celles que j'ai peut être oubliées j'adresse mes sentiments les plus Chaleureux.

Et je vous remercie.

HALIMA

J'ai l'immense honneur de dédier ce travail

A mes parents les plus chères au monde surtout ma mère et mon petit frère pour leurs encouragements, conseil et amour.

A ma sœur et mon grand frère.

A tous mes amis de promo H19 en particulier : Halima,Ikram,Guatoucha,Karima,Chaima,
Djihane

Sans oublier tous mon amie proche : Ouardia

A mon binôme Halima et toute sa famille en particulier Ahmed.

A mon encadrant Mr.SAOUD ABDESSELAM.

Et enfin je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou

De loin pour que ce projet soit possible, et à celles que j'ai

Peut-être oubliées j'adresse mes sentiments les plus chaleureux.

Et je vous remercie.

NESRINE

Résume :

Le reformage catalytique est un processus de raffinage visant à convertir le naphtha lourd issu de la distillation atmosphérique en reformat à haut indice d'octane, en produisant des hydrocarbures aromatiques BTX à travers trois réacteurs successifs, en présence d'un catalyseur bifonctionnel. C'est une unité essentielle dans une raffinerie, car elle génère la majeure partie des essences. Ce processus engendre également des sous-produits tels que de l'hydrogène, du gaz léger et du gaz de pétrole liquéfié. Notre étude portera sur le calcul des bilans matières et thermiques de l'unité de reforming catalytique, ainsi que sur les rendements des produits.

Mots clés : indice d'octane, reformage catalytique, naphtha.

Abstract :

Catalytic reforming is a refining process aimed at converting heavy naphtha obtained from atmospheric distillation into reformat with a high octane number through the production of aromatic hydrocarbons BTX in three successive reactors, using a bi-functional catalyst. It is a crucial unit in the refinery, responsible for producing the majority of gasoline. Additionally, this process yields hydrogen, light gas, and liquefied petroleum gas as by-products. Our research will focus on calculating the material and thermal balances of the catalytic reforming unit, as well as determining the product yields.

Keywords: octane number, catalytic reforming, naphtha.

ملخص:

الإصلاح التحفيزي هو عملية تكرير تهدف إلى تحويل حمولة الناфта الثقيلة التي تم الحصول عليها من قطع التقطير الجوي إلى منتج ذو رقم أوكتان عالي من خلال إنتاج الهيدروكربونات العطرية في ثلاث مفاعلات متعاقبة بوجود محفز ثنائي الوظيفة. وتعتبر وحدة حاسمة في المصفاة، حيث تُنتج معظم كمية البنزين. تنتج هذه العملية أيضًا هيدروجينًا وغازًا خفيفًا وغاز البترول المسال كمنتجات ثانوية. سيتم التركيز في أبحاثنا على حساب الأرصدة المادية والحرارية لوحدة الإصلاح التحفيزي، بالإضافة إلى تقدير مردود النواتج.

الكلمات الرئيسية: رقم أوكتان، الإصلاح التحفيزي، الناфта

Sommaire :

Remerciements

Dédicaces

Résumé : 4

Sommaire : **Error! Bookmark not defined.**

Liste des figures..... 10

Liste des tableaux..... 11

Liste des abréviations : 12

Problématique 1

Introduction 2

Chapitre I : Présentation du complexe RA1/Z..... 1

I.1. Introduction : 16

I.2.Historique : 16

I.3.Localisation géographique : 16

I.4.Objectifs assignés du complexe : 16

I.5.Capacite de traitement : 17

I.6.Présentation des principales installations : 17

I.6.1.Département de production P1 : 17

I.6.2.Département de production P2 : 20

I.6.3.Département de production P3 : 21

I.6.4.Département de production P4 : 21

I.6.5.Laboratoire de contrôle : 22

I.6.6.Département de sécurité et d'environnement : 22

I.7.Conclusion : 22

Chapitre II : Généralités sur le pétrole et caractéristiques physico-chimiques des essences..... 1

II.1 Généralités sur le pétrole : 24

II.1.1. Introduction :	24
II.1.2.Définition du pétrole :	24
II.1.3.Composition du pétrole brut :	24
II.1.4.Utilisation du pétrole : Applications et secteurs clés :	25
II.1.5.Importance du pétrole dans l'économie mondiale :	25
II.2.Caractéristiques physico-chimiques des essences :	26
II.2.1.Généralités sur les essences :	26
II.2.2.Définition d'une essence :	26
II.2.3.Composition des essences :	26
II.2.4.Caractéristiques et spécifications :	27
II.2.5.Conclusion :	31
Chapitre III : Le procédé du reforming catalytique	1
III.1.Introduction :	33
III.2.Historique et évolution du reformage catalytique :	33
III.3.Les différents procédés de reformage catalytique :	34
III.4.Le mode de processus :	35
III.5.Reforming catalytique :	38
III.5.1.objectif de méthode:	38
III.5.2.L'indice d'octane :	39
III.5.3.technique de quantification :	39
III.6.explication de la méthode	40
III.6.1.Hydrotraitement du naphta :	40
III.6.2.Section de reforming :	41
III.7.Mécanisme des réactions :	44
III.7.1. Déshydrogénation des naphtènes en C6 :	44
III.7.2.Hydroisomérisation, hydrocraquage, déshydrocyclisation, formation du coke :	44
III.7.3.Cyclisation suivie de déshydrogénation ou déshydrocyclisation :	46

III.7.4. Formation de coke :	46
III.8. Les réactions principales du reformage catalytique :	47
III.8.1. La déshydrogénation des naphènes en aromatiques:	47
III.8.2. La déshydrocyclisation des paraffines:	48
III.8.3. L'isomérisation des paraffines :	48
III.8.4. Déshydroisomérisation des Alkylcyclopentanes :	48
III.8.5. L'hydrocraquage:	49
III.9. Principales réactions chimiques de prétraitement du naphta :	49
III.9.1. Elimination du soufre (désulfuration) :	50
III.9.2. Elimination de l'azote (dénitrification) :	50
III-9-3- Elimination d'oxygène (Hydrogénation des hydrocarbures oxygénés) :	51
III-9-4- Hydrogénation des oléfines :	51
III.9.5. Elimination des halogénures :	52
III.9.6. Elimination des métaux :	52
III.10. Les paramètres du procédé :	52
III.10.1. Température :	52
III.10.2. Pression :	52
III.10.3. Vitesse spatiale ou temps de contact :	53
III.10.4. Rapport hydrogène/hydrocarbures : H₂/HC :	53
III.10.5. Influence des charges :	53
Chapitre IV : Catalyseurs de Reformage Catalytique	54
IV.1. Introduction :	55
IV.2. Définition d'un catalyseur :	55
IV.3. Différents types de catalyseur :	55
IV.3.1. Catalyse homogène :	55
IV.3.2. Catalyse hétérogène :	55
IV.4. Mode d'action d'un catalyseur :	56
IV.4.1. Transport des réactifs :	57

IV.4.2.Phénomène catalytique :	57
IV.4.3.Evacuation des produits :	58
IV.5.Détermination des propriétés catalytiques des catalyseurs :	58
IV.6.Principe bi fonctionnel :	59
IV.7.Fonctions du catalyseur :	60
IV.8.Performances du catalyseur :	60
IV.9.Equilibre eau / chlore:	60
IV.10.Maintien des performances du catalyseur:	61
IV.11.Causes de la désactivation des catalyseurs:	62
IV.12.L'empoisonnement par des impuretés:	63
IV.13.Vieillessement du catalyseur et sa régénération:	64
<i>Chapitre V:Partie Calcul</i>	65
V.1.Calcul du bilan matière et rendements des produits :	66
V.2.Calcul des taux de conversion et des rendements des familles d'hydrocarbures :....	68
V.2.1.Taux de conversion des familles d'hydrocarbures dans les trois réacteurs de la section de reforming :	69
V.2.2 Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur :	73
V.3. Calcul des paramètres de fonctionnement de la section de reforming :	75
V.4. Calcul de la désactivation du catalyseur R86 :	79
V.4.1.La température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) :	79
V.4.2.Calcul de Δ (WAIT):	80
V.5 .Chute de température le long du lit catalytique :	81
V.6.Perte de charge le long du lit catalytique :	82
V.7.Calcul de la sélectivité du catalyseur R86 :	82
V.7.1.Effets des variables sur le rendement du reformat :	82
V.7.2.Effet total des variables sur le rendement du reformat :	85
V.8.Calcul de la stabilité du catalyseur R86 :	86
V.8.1. Calcul des vitesses de désactivations relatives du catalyseur :	86

V.8.2.Calcul des rapports de désactivations relatives propres du catalyseur 87

Conclusion : 89

Références Bibliographiques

Annexes

Liste des figures

Figure 1:Localisation géographique de la raffinerie d'Arzew	16
Figure 2. 1:Représentation graphique de la composition de l'essence.....	27
Figure 2. 2: moteur cfr	30
Figure 3. 1:schéma de principe de reformage catalytique.....	35
Figure 3. 2:Reformage catalytique semi régénératif classique	36
Figure 3. 3:Reformage régénératif - Procédé U.O.P (Platforming continu).....	37
Figure 3. 4:Reformage régénératif. Procédé I.F.P	38
Figure 3. 5:Principe de reformage catalytique.....	38
Figure 3. 6:Section d'hydrotraitement	41
Figure 3. 7:section reforming	43
Figure 3. 8:Schéma réactionnel de la déshydrogénation des naphènes.....	44
Figure 3. 9:Réactions impliquent la fonctionnalité.....	45
Figure 3. 10:Mécanisme de cyclisation.....	46
Figure 3. 11:Transformations essentielles des paraffines dans la réformation catalytique	47
Figure 4. 1:diffusion des réactifs sur le catalyseur [6]	57
Figure 4. 2:phénomène catalytique du catalyseur [6]	58
Figure 4. 3:support dalumine	59
Figure 4. 4:Equilibre d'élution du chlore sur le catalyseur de reformage	61
Figure 5. 1 Evolution du rendement de reformat	68
Figure 5. 2:Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures	69
Figure 5. 3:Taux de conversion en aromatiques dans chaque reacteur	70
Figure 5. 4:Taux de conversion des naphenes dans chaque reacteur	71
Figure 5. 5:Taux de conversion des paraffines dans chaque reacteur	72
Figure 5. 6:l'évolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans le premier réacteur.....	74
Figure 5. 7:7 représente l'évolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans le deuxième réacteur.....	74
Figure 5. 8:l'évolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans le troisième réacteur	74
Figure 5. 9 Evolution du rapport H ₂ /H _c	76
Figure 5. 10:Evolution de la vitesse spatiale	77
Figure 5. 11:Evolution du rapport Eau sur chlore	78
Figure 5. 12: Evolution de la teneur en chlore sur le catalyseur	79

Liste des tableaux

Tableau 1. 1:Capacité de production des différents produits pétroliers	17
Tableau 2. 1:Difference entre methode MON et RON	29
Tableau 3. 1: Indice d'octane des composants chimiques	39
Tableau 4. 1:Principaux types de catalyseurs	56
Tableau 5. 1:Données de base pour les constituants liquides [3].....	66
Tableau 5. 2:Données de base pour les constituants gazeux [3].....	66
Tableau 5. 3:Bilan matière de la section hydrobon (voir l'annexe 2) [6, 11]	67
Tableau 5. 4:Bilan matière de la section reforming (voir l'annexe 2) [6, 11]	67
Tableau 5. 5:Composition en paraffines, oléfines, naphènes et aromatiques (PONA) dans la charge et dans le reformat. [6].....	68
Tableau 5. 6:Taux de conversion total des familles d'hydrocarbures.....	69
Tableau 5. 7:Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur	70
Tableau 5. 8:Taux de conversion des naphènes dans chaque réacteur	71
Tableau 5. 9:Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur	72
Tableau 5. 10:Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur	73
Tableau 5. 11: Evolution du rapport hydrogène sur hydrocarbures en fonction du temps	75
Tableau 5. 12:Evolution de La vitesse spatiale en fonction du temps	76
Tableau 5. 13:Evolution du rapport Eau/Chlore en fonction du temps	77
Tableau 5. 14:Evolution du teneur en chlore sur le catalyseur R86 en fonction du temps.....	78
Tableau 5. 15: Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) calculée	80
Tableau 5. 16:Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) actuelle.....	80
Tableau 5. 17:Différence entre le WAIT calculée et actuelle.....	81
Tableau 5. 18:Chute de température le long du lit catalytique	81
Tableau 5. 19:Perte de charge le long du lit catalytique	82
Tableau 5. 20:Données des variables influant sur le rendement [6]	83
Tableau 5. 21:Effet de l'indice d'octane	83
Tableau 5. 22:Effet de la réformabilité	84
Tableau 5. 23:Effet de la pression.....	84
Tableau 5. 24:Effet du point d'ébullition à 50%.....	85
Tableau 5. 25:Effet total des variables sur le rendement du reformat.....	85
Tableau 5. 26:Données des variables influents sur la stabilité du catalyseur pour le cas de base	86
Tableau 5. 27: Données des variables influents sur la stabilité du catalyseur pour le cas actuel [6]	86
Tableau 5. 28: Vitesses de désactivation relatives pour le cas de base	87
Tableau 5. 29:Vitesses de désactivation relatives pour le cas actuel	87
Tableau 5. 30:Rapports de désactivations relatives propres du catalyseur.....	88

Liste des abréviations :

SONATRACH : Société Nationale de Transport et de Commercialisation des Hydrocarbures.

RA1/Z : la raffinerie d'Arzew.

AIE: L'Agence Internationale de l'Énergie

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfiés.

CTE : LA CENTRALE THERMOELECTRIQUE.

HP : Vapeur haute pression.

MP : Vapeur moyenne pression.

BP : Vapeur basse pression.

NO : nombre d'octane.

MELEX : Mélange et Expédition.

ERDP : Entreprise Nationale de Raffinage et de Distribution des Produits Pétroliers.

BRI : Brut Réduit Importé.

UOP : Universal Oil Products.

IFP: institut français du pétrole

PH2: la pureté d'hydrogène

LHSV : La vitesse spatiale horaire du liquide

HC : hydrocarbures

Wppm : Weight Parts per Million (Pièces de poids par million)

RON : Reserch Octane Number (Numéro d'Octane Recherché).

ASTM : American Society for Testing and Materials

PSV : Pressure Safety Valve (Vanne de sécurité)

API : american petroleum institute

VOL: volume

IBP :(Initial Boiling Point)**FBP** :(Final Boiling Point)

Pds% : pourcentage by mass

R-86 : catalyseur de magnafoming engelhard série- 86

Pt : platine

Al2O3 : alumine

P : pompe

C : colonne

E : échangeur

MEA : Aéroréfrigérant

V : ballon (vaccuum)

F: four

FG: fioul gaz

LIC: Level Indicator Controller

Pic : pressure indicator controller

TIC : temperature indicator controller

SOR : début de cycle

EOR : fin de cycle

GRM : gaz de recyclage magnaforming

T°c : température (c)

WATB: Température moyenne pondérée du lit catalytique.

WAIT : température d'entrée moyenne pondérée.

PONA : paraffines, oléfines, naphtènes, aromatiques.

E : entrée du réacteur.

S : sortie du réacteur.

CCL4 : tétrachlorométhane

TVR : tension de vapeur (kg/cm²)

DCP : 1.2 Dichloropropane

DMDS: Disulfure de diméthyle

V_{o2}: volume d'oxygène dans l'air(Nm³)

n_{o2T}: Nombre de mole total d'oxygène dans l'air (kmoles)

MDCP : masse molaire de DCP (kg/kmol)

DCP : masse volumique de DCP (kg/L)

n₂ : l'oxygène consommé par le coke

n_C : Le nombre de moles de carbone brûlé.

%C_{Rx} : du pourcentage de carbone brûlé dans chaque réacteur

ΣΔTRX : la somme des différences de température (entrée – sortie) d'un réacteur pendant la phase combustion (chaque heure).

ΣΔT : la somme des différences de température des 4 réacteurs.

ΔP: perte de charge (kg/cm²)

R2, R3, R4, R5 : réacteur de magnaforming

m_C: masse total du coke brûlé en Kg.

mc_X : masse de coke brûlé dans chaque réacteur en Kg.

V_c : Le volume du catalyseur

M : Masse du catalyseur en Kg

ρ : Masse volumique du catalyseur en Kg/m³

V : volume du catalyseur en m³

%C_X : Le pourcentage partiel de carbone brûlé en poids par rapport au poids du catalyseur dans chaque réacteur.

%C : Le pourcentage en poids du coke brûlé par rapport au poids du catalyseur

Problématique

La société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation et la commercialisation des hydrocarbures, Sonatrach, est consciente des défis futurs liés à la demande croissante en produits raffinés et aux normes de santé, sécurité et environnement. Pour répondre à ces défis, elle lance un vaste programme de réhabilitation de ses raffineries, notamment celle d'Arzew. Ce projet comprend l'augmentation de la capacité de production du topping et du Gaz, l'acquisition de nouvelles unités utilisant des technologies respectueuses de l'environnement, et l'installation d'une turbine à gaz pour la production d'électricité. Pour cela, il est nécessaire d'augmenter la capacité de production d'hydrogène, essentiel à divers processus de production. L'hydrogène est généré par l'unité de reformage catalytique, qui doit être améliorée pour répondre aux besoins en carburants et en hydrogène des nouvelles unités. Cela implique d'évaluer et d'améliorer les performances de cette unité à Arzew, en se concentrant sur la section de reformage.

Dans notre recherche, nous réexaminons le procédé de reformage catalytique déployé à Arzew. Ensuite, nous évaluons ses performances à travers différents critères tels que le bilan matière, les rendements des produits, les taux de conversion des hydrocarbures, les paramètres opérationnels de l'installation et la durabilité des catalyseurs R86. Ces évaluations reposent sur les données recueillies en Février/Mars 2024.

Introduction

Introduction :

Le pétrole est l'énergie récente d'amélioration du confort de vie et de généralisation des moyens de transport et automobile.

Apparue au cours de la première moitié du 20^{ème} siècle, pour donner des formes nouvelles au mouvement irréversible de mécanisation du monde.

Le pétrole brut est le cœur de l'industrie Algérienne et la rente essentielle de son économie, ce qui a accordé une place privilégiée pour ce produit énergétique tant convoité à l'échelle nationale voir mondiale.

Cette source d'énergie est traitée dans les Raffinerie par une première séparation qui permet d'obtenir des coupes pétrolières différentes tels que : les combustibles essences, les carburants, le kérosène et certains produits de bases pour la pétrochimie tels que : le benzène, toluène et xylène. Les coupes obtenues du raffinage sont de nature et d'appellations différentes, ces dernières ne répondent pas aux exigences du marché des produits pétroliers, ni en qualité, ni en quantité c'est pour cela que la raffinerie doit répondre aux objectifs suivants :

- Modifier les rendements des différentes coupes pétrolières obtenues.
- Jouer sur la teneur en soufre et améliorer l'indice d'octane.
- Une production d'hydrogène plus importante.

La majorité des installations de raffinage sont dotée d'un processus de reformage catalytique, un élément essentiel de l'industrie pétrolière et pétrochimique. Cette méthode est largement employée pour transformer les hydrocarbures du naphtha à faibles indice d'octane en hydrocarbures à indice d'octane supérieur, afin de produire du reformat renfermant des composés aromatiques précieux (BTX) ainsi que d'autres produits pétrochimiques cruciaux. En outres, l'hydrogène, un sous-produit du processus de reformage catalytique du naphtha, est couramment utilisé dans les raffineries pour des procédés tels que l'hydrocraquage, l'hydrotraitement et d'autres opérations nécessitant de l'hydrogène.

La hausse de l'indice d'octane résulte principalement de l'élévation substantielle de la concentration en composés aromatiques. Pour parvenir à cet objectif, il était impératif de bien appréhender tous les défis associés aux équipements, ainsi que d'examiner attentivement et d'optimiser les conditions opérationnelles, que ce soit au niveau de l'unité ou en ce qui concerne le catalyseur employé.

Le catalyseur de reforming catalytique fourni, est un catalyseur bi-fonctionnel très élaboré constitué d'une fonction hydrogénante- déshydrogénante et une fonction acide.

Notre travail porte l'évaluation des performances du Catalyseur R86. Pour ce faire, nous commençons dans le premier chapitre par présenter brièvement la raffinerie d'Arzew et ses principales installations et procédés ainsi que nous décrirons l'unité d'affectation (platforming).

Dans le deuxième chapitre nous donnerons des généralités sur le pétrole, Nous allons parler aussi sur des caractéristiques physico-chimiques des essences.

Le procédé de reformage catalytique sera bien détaillé dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré sur l'étude du catalyseur.

Le cinquième chapitre sera consacré à la présentation des résultats de calculs des performances du catalyseur R86.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I : Présentation du complexe RA_1/Z

I.1. Introduction :

Dans ce premier chapitre, nous abordons la présentation du complexe RA1/Z. Nous analyserons ses objectifs, notamment la transformation du pétrole brut en produits raffinés pour répondre aux besoins du marché national, la production de produits stratégiques comme les lubrifiants et les bitumes, ainsi que les différents départements qui composent le complexe. [1]

I.2. Historique :

La raffinerie d'Arzew se distingue comme le principal complexe industriel du pays en raison de sa diversité de produits. Son histoire remonte à sa fondation durant le plan quinquennal 1970-1973 par la Japan Gasoline Company (JGC). Au fil des années, elle a été étendue, intégrant des unités de production de bitumes en 1975 et de lubrifiants en 1983. Depuis 1987, elle est sous la gestion de NAFTEC. Ses activités ont débuté en juillet 1972, avec une date de mise en service initiale prévue pour mars 1973. En 1978, afin de répondre à la demande croissante en lubrifiants, un ensemble de production d'huiles de base a été ajouté. [1]

I.3. Localisation géographique :

La raffinerie d'Arzew (RA1Z) est située sur une superficie de 150 hectares dans la zone industrielle du plateau d'El Mahgoun, à l'est d'Oran, à environ 5 km de la mer Méditerranée. Le site est divisé en deux axes, Nord/Sud et Est/Ouest. Le département de production P1 occupe la partie Nord/Ouest, tandis que le département de production P2 occupe la partie Sud/Ouest. La zone s'étendant du Nord/Est au Sud/Est est principalement dédiée au stockage des différents produits, aux mélanges et à l'expédition.



Figure 01 : Localisation géographique de la raffinerie d'Arzew

I.4. Objectifs assignés du complexe :

La conception de la raffinerie d'Arzew visait à deux objectifs majeurs :

- Le traitement du pétrole brut provenant de Hassi-Messaoud ainsi que du brut réduit importé.

- La réponse à la demande croissante en carburants sur le marché national.
- La production de produits stratégiques tels que les lubrifiants et les bitumes.
- La stimulation du développement d'industries en aval.

I.5.Capacite de traitement :[1]

La raffinerie d'Arzew traite en moyenne 3,8 millions de tonnes de pétrole brut par an, ainsi que 190960 tonnes de brut réduit importé (BRI) pour la production de bitumes.

Produits	Quantité (T/an)
Propane	30000
Butane	70000
Essence normale	430000
Essence super	70000
Naphta	420000
Fuel BTS	550000
Fuel HTS	70000
Kerozene	150000
Gazoil	980000
Lubrifiant	160000
Paraffines	7000
Bitumes routiers	120000
Bitumes oxydes	20000
Graises	7000

Tableau 1. 1:Capacité de production des différents produits pétroliers

I.6.Présentation des principales installations :[1]

La raffinerie d'Arzew (RA1Z) est structurée en quatre départements de production, à savoir le P1, P2, P3 et P4. Chacun de ces départements est composé de plusieurs zones dédiées à des activités spécifiques.

I.6.1. Département de production P1 :

Les équipements du département P1 sont responsables de la fabrication de carburants, de lubrifiants et de bitumes. Ces installations comprennent :

I.6.1.1. Zone 3 (Utilités I) :

- **Unité 31 (Production de vapeur et d'électricité) :**

La production de vapeur haute pression (50 bars) est garantie par trois chaudières (H1, H2 et H3). Les deux premières chaudières ont une capacité de 60 tonnes par heure chacune, tandis que la troisième a une capacité de 120 tonnes par an. La vapeur moyenne pression (MP) et basse pression (BP) est obtenue par détente de la vapeur haute pression.

L'approvisionnement en électricité de l'usine provient de deux sources. La première source est la turbine à gaz (GTG) d'une capacité de 25 mégawatts, tandis que la deuxième est le réseau SONELGAZ, auquel l'usine est connectée via une ligne haute tension de 60 000 volts.

En cas de coupure du réseau SONEGAS et d'arrêt de la turbine à gaz GTG, le groupe électrogène de secours diesel (31K5) se met automatiquement en marche pour maintenir le fonctionnement des priorités et permettre un arrêt normal des installations.

- **Unité 32 (Production de l'eau distillée) :**

Deux évaporateurs sont en place pour garantir la production d'eau distillée à haute pureté, atteignant 80 tonnes par heure avec une conductivité inférieure à 10 microsiemens par centimètre, nécessaire au bon fonctionnement des chaudières. Récemment, un troisième évaporateur a été installé et mis en service, produisant 50 tonnes par heure d'eau distillée.

- **Unité 33 (Circuit d'eau de refroidissement) :**

L'eau de refroidissement est principalement employée pour la condensation des gaz et le refroidissement des composants internes des équipements rotatifs tels que les paliers de pompes et de compresseurs, ainsi que les garnitures. Pour maintenir ses propriétés de refroidissement, cette eau est refroidie dans un circuit semi-ouvert au moyen d'une tour à ventilation forcée comprenant quatre cellules, avec une capacité de 5500 mètres cubes par heure.

- **Unité 34 (Réception d'eau dessalée) :**

Composée de réservoirs de stockage, la station "KAHRAMA", située à 10 kilomètres de la raffinerie, est équipée de cinq pompes chargées de pomper l'eau vers l'installation.

- **Unité 35 (Récupération et distribution du gaz combustible) :**

Cette unité est conçue pour recevoir le gaz naturel de Hassi R'mel ainsi que le gaz provenant de la raffinerie, qui émane de la zone des carburants. Ces deux gaz sont combinés dans le ballon 35 D1 à une pression de 3,5 bars et sont ensuite utilisés comme combustible dans les fours et les chaudières.

- **Unité 36 (Unité d'air comprimé) :**

L'approvisionnement en air de service requis pour les installations et l'air instrument nécessaire aux appareils de contrôle sont assurés par un ensemble comprenant :

- Quatre compresseurs à piston désignés 36G/A/B/C/D, chacun ayant une capacité de 1230 Nm³/h.
- Un compresseur 36 G1E, offrant une capacité de 2400 Nm³/h.

I.6.1.2. Zone 4 (Carburants) :

Cette zone englobe six unités, à savoir :

- **Unité 11 (Unité de distillation atmosphérique « Topping ») :**

Son objectif est de générer des carburants et se divise en deux sections distinctes :

- Une section principale de fractionnement.

➤ Une section de stabilisation.

- **Unité 12 (Unité Platforming) :**

Cette unité est chargée de produire le platformat à partir du HSRN de l'unité 11. Cette charge renferme du soufre, de l'azote, de l'oxygène et d'autres composés indésirables, tous potentiellement nuisibles pour le catalyseur du Platforming. La section d'hydrogénation des hydrocarbures est spécifiquement conçue pour éliminer ces composants indésirables tout en saturant simultanément les oléfines.

- **Unité 13 (Séparation des gaz « Gas Plant ») :**

Le but de cette unité est de séparer le GPL en gaz « propane » et « butane », provenant à la fois de l'unité de stabilisation de l'unité 11 et de la section de Platforming.

- **Unité 17 (Unité Isomérisation) :**

Cette unité fabrique de l'isomérisat à partir du LSRN de l'unité 11. Cette charge renferme du soufre, de l'azote, de l'oxygène et d'autres composés indésirables, tous susceptibles de nuire au catalyseur d'isomérisation. La section d'hydrogénation des hydrocarbures est spécialement conçue pour éliminer ces composants indésirables tout en saturant simultanément les oléfines.

- **Unité 18 (Hot Oil) :**

Cette unité a pour but de fournir l'énergie de la CHALEUR pour les différents rebouilleurs de l'unité 11 et l'unité 17.

Unité 65 (Torche) : Zone d'évacuation des gaz de la raffinerie.

I.6.1.3. Zone 7 (Unités huiles de base) :

Production d'huiles de base à partir du brut réduit atmosphérique de l'unité topping.

Le processus de fonctionnement et de fabrication est le suivant :

- **Unité 21 (Distillation sous vide) :**

Cette unité est chargée de préparer les distillats qui seront transformés en huiles de base. Le brut réduit atmosphérique (BRA) provenant de l'unité topping est la charge de cette unité. Il est chauffé par la batterie d'échange et le four en dernière étape avant d'alimenter la colonne de distillation sous vide. Au sommet de la colonne, on obtient le Gasoil sous vide (VGO). Latéralement, les distillats (SPO, MVO, VO) sont soutirés, tandis qu'au fond, un résidu sous vide (RSV) est récupéré pour être utilisé comme charge de l'unité 22.

- **Unité 22 (Désasphaltage au propane) :**

L'objectif de cette unité est d'extraire les asphaltes à partir du résidu sous vide (RSV) provenant de l'unité 21 en utilisant le propane (C₃H₈) comme solvant pour l'opération de désasphaltage. Le résidu sous vide est ainsi divisé en deux parties : l'huile désasphaltée, également appelée le quatrième distillat, et l'asphalte récupéré qui est dirigé vers l'unité de bitume.

- **Unité 23 (Extraction des aromatiques) :**

Cette unité est chargée d'extraire les aromatiques des distillats et de l'huile désasphaltée (DAO) afin d'augmenter l'indice de viscosité de ces coupes d'huile. Pour réaliser cette extraction, l'utilisation d'un solvant, le furfural, est nécessaire.

- **Unité 24 (Déparaffinage au MEK-Toluène) :**

L'objectif de cette unité est de réduire le point de solidification (Point de Pour) et le point de trouble (Cloud Point) des huiles de base à la sortie de l'unité d'extraction, en éliminant les molécules paraffiniques à point de cristallisation élevé. Le mélange MEK-Toluène est le solvant utilisé pour cette opération, dissolvant l'huile et précipitant la paraffine.

- **Unité 25 (Hydrofinishing) :**

Cette unité vise à éliminer les impuretés présentes dans l'huile telles que le soufre, l'oxygène et l'azote. Elle est équipée d'un réacteur contenant un catalyseur à base de cobalt-molybdène et d'alumine, disposé en trois lits catalytiques où se déroulent des réactions physico-chimiques sous hydrogène pour éliminer les composés indésirables. Une fois traitée, l'huile (SPO, SAE 10, SAE 30 ou BS) est dirigée vers des réservoirs dédiés pour le stockage des huiles de base.

-Zone 10 (BITUMES) :

Cette zone comprend deux ensembles :

- **Unité 14 (Bitumes routiers) :**

Après un préchauffage par les échangeurs et le four, la charge alimente la colonne de flash sous vide "14C1", où les coupes de gasoil (LVGO, MVGO, HVGO) sont obtenues ainsi qu'un résidu sous vide. Ce résidu subit ensuite une oxydation dans la colonne d'oxydation "15C1" pour produire un bitume routier.

La charge de cette unité est un mélange d'asphalte provenant des Zones 5 et 7 ainsi que du brut réduit importé (BRI).

- **Unité 15 (Bitumes Oxydés) :**

Cette unité est chargée de produire des bitumes oxydés à haut point de ramollissement. Elle traite une charge constituée d'un mélange approprié de résidu sous vide et HVGO provenant de la colonne de flash sous vide de l'unité 14.

I.6.2. Département de production P2 :

La mise en place de ce département fait suite à une demande importante en lubrifiants. Il comprend trois principales zones.

I.6.2.1. Zone 05 : Les huiles de base :

Cette zone assume les mêmes tâches que la zone 7. De plus, elle abrite l'unité 150 de production d'huile caloporteur.

I.6.2.2. Zone 19 : Utilités

Cette zone garantit le bon déroulement de la chaîne de production des huiles de base et comprend les unités suivantes :

- **Unité 1100** : Production de vapeur.
- **Unité 1200** : Production d'énergie électrique.
- **Unité 1300** : Tour de refroidissement des eaux.
- **Unité 1400** : Gaz de combustion.
- **Unité 1500** : Production d'air comprimé (air instrument et air de service).
- **Unité 1600** : Traitement et production d'eau distillée et déminéralisée.
- **Unité 1700** : Réseau de torche P2.
- **Unité 280** : Production de gaz inerte.

I.6.3. Département de production P3 :

Une réorganisation récente des départements de production a introduit un troisième département, comprenant les zones suivantes :

I.6.3.1. Zone 06 (Production des huiles finies) :

Cette zone est dédiée au mélange et à l'emballage des huiles finies à partir des huiles de base produites. Les mélanges sont enrichis en additifs pour améliorer leurs caractéristiques. Les lubrifiants sont conditionnés en fûts de 200 litres. La gamme des lubrifiants inclut les huiles pour moteur, les huiles industrielles, les huiles de graissage, les huiles hydrauliques, les huiles de coupe et les graisses industrielles. Elle englobe les unités suivantes :

- **Unité 3000 (Production des huiles finies et des graisses) :**

Cette unité est chargée de fabriquer des huiles finies à partir des huiles de base produites dans les unités 100 à 500, en y ajoutant des additifs importés. Les différentes catégories d'huiles produites sont les suivantes :

-Huiles pour moteurs (essence, diesel, transmissions)

-Huiles industrielles (hydrauliques, de turbines, d'engrenages, de compresseurs, et diverses autres huiles).

- **Unité 3900 (Production des huiles finies) :**

Cette unité, mise en service en 1997, assume les mêmes responsabilités que l'unité U3000.

I.6.4. Département de production P4 :

I.6.4.1. Zone 28 (Stockage et expédition) :

Cette zone est dédiée au stockage des matières premières, des mélanges, des expéditions et des produits semi-finis et finis, ainsi que du pétrole brut.

I.6.4.2. Zone 30 (Chargements de produits finis) :

Cette zone se spécialise dans le chargement des carburants (essences, gasoil, etc.) dans les camions.

I.6.4.3. Zone 27 (Station de traitement des effluents) :

Il s'agit d'une nouvelle station de traitement des eaux usées en complément de l'unité 1800.

I.6.5. Laboratoire de contrôle :

Le laboratoire effectue un contrôle de qualité rigoureux sur les produits semi-finis et finis à toutes les étapes du raffinage. Avant tout transfert ou expédition de produit fini, un certificat de qualité attestant sa conformité aux spécifications définies est établi.

Le laboratoire analyse également la qualité des eaux, les rejets et effectue des analyses sur divers échantillons spéciaux.

I.6.6. Département de sécurité et d'environnement :**• Service prévention :**

Ce service assure la maintenance, les sessions de sensibilisation (photos et conseils sur les lieux de travail), l'hygiène de l'unité et les statistiques des accidents du travail (en utilisant l'arbre des causes).

• Service intervention :

Ce service est responsable de l'entretien des équipements de lutte contre l'incendie (fixes et mobiles), de la formation du groupe d'intervention de réserve (GIR), de la gestion des produits extincteurs et de la maintenance (les jours de repos et fériés, lorsque l'inspecteur n'est pas présent). La mise en œuvre quotidienne du plan de sauvetage et des exercices prévus dans les plans d'intervention en cas d'incendie.

I.7. Conclusion :

Le premier chapitre nous a introduits au complexe RA1/Z, en exposant ses origines et ses objectifs. Nous avons appris que cette raffinerie a été établie dans le but de raffiner le pétrole brut en produits diversifiés, répondant ainsi à la demande nationale en carburants et produisant des articles stratégiques tels que les lubrifiants et les bitumes, tout en favorisant le développement d'industries en aval.

Chapitre II : Généralités sur le pétrole et caractéristiques physico-chimiques des essences

II.1 Généralités sur le pétrole :[2]

II.1.1. Introduction :

Le pétrole est l'une des ressources énergétiques les plus importantes et largement utilisées dans le monde. Cette substance inflammable et combustible, également connue sous le nom de pétrole brut, est une source naturelle non renouvelable. Issu de la décomposition de matières organiques sur une période géologique, le pétrole est une ressource essentielle pour de nombreux secteurs de l'économie mondiale. Son utilisation s'étend des transports, à la production d'électricité, à l'industrie chimique et bien d'autres domaines encore.

II.1.2. Définition du pétrole :

Le pétrole, également connu sous le nom d'hydrocarbures, est une substance liquide d'origine naturelle composée principalement d'hydrogène et de carbone. Il est formé à partir de la décomposition de matières organiques telles que les plantes et les organismes marins qui se sont accumulés au fond des océans et des lacs, subissant une transformation complexe sous l'effet de la chaleur et de la pression. Le pétrole se présente dans différentes viscosités, allant du liquide très fluide au bitume très épais.

Cette substance très précieuse a des utilisations multiples dans divers domaines de la vie quotidienne. Dans le secteur de l'énergie, le pétrole est la principale source utilisée pour produire de l'électricité, alimenter les moteurs des véhicules, chauffer les maisons et alimenter les industries. Il est également utilisé dans la production de nombreux produits chimiques et plastiques, tels que les engrais, les médicaments, les emballages et les fibres synthétiques.

Cependant, l'utilisation massive du pétrole a des conséquences néfastes sur l'environnement. Les émissions de gaz à effet de serre provenant de la combustion du pétrole contribuent au réchauffement climatique et aux changements climatiques. Les marées noires causées par les accidents navires pétroliers peuvent également entraîner des dégâts écologiques importants, affectant la biodiversité marine et les écosystèmes côtiers.

Face à ces défis environnementaux, de nombreux pays ont entrepris des initiatives visant à réduire leur dépendance au pétrole et à développer des sources d'énergie alternatives, telles que l'énergie solaire, éolienne et hydraulique. Ces sources d'énergie renouvelables offrent des avantages considérables en termes de durabilité et de préservation de l'environnement.

Le pétrole reste une ressource essentielle dans notre société moderne, mais son utilisation excessive pose des défis environnementaux majeurs. Il est crucial de diversifier nos sources d'énergie et de promouvoir des pratiques durables pour assurer un avenir viable pour les générations futures.

II.1.3. Composition du pétrole brut :

Le pétrole brut est principalement constitué d'hydrocarbures, dont le carbone représente entre 83% et 87% du volume, tandis que l'hydrogène est présent de 10 à 15%, ainsi que des composés oxygénés, azotés et sulfurés, ainsi que des traces de métaux spécifiques tels que le vanadium, le molybdène et le nickel.

Les différents hydrocarbures présents dans le pétrole sont classés en trois catégories :

- Les paraffines sont des alcalins.
- Les naphènes (alcanes cyclique).
- Les aromatiques.

II.1.4. Utilisation du pétrole : Applications et secteurs clés :

Le pétrole est une ressource polyvalente avec une multitude d'utilisations dans de nombreux secteurs économiques. Dans le secteur des transports, il est transformé en carburants tels que l'essence, le diesel et le kérosène, qui alimentent les voitures, les avions et les navires à travers le monde.

Dans l'industrie chimique, le pétrole est utilisé comme matière première pour la fabrication de produits chimiques, de plastiques, de médicaments et de produits de nettoyage. Il est également utilisé dans la fabrication de produits de consommation tels que les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et les produits d'entretien ménager.

II.1.5. Importance du pétrole dans l'économie mondiale :

Le pétrole joue un rôle crucial dans l'économie mondiale en tant que principale source d'énergie. Il est utilisé comme carburant pour les véhicules, les avions et les navires, ainsi que pour la production d'électricité et le chauffage résidentiel et industriel. En plus de son utilisation directe comme combustible, le pétrole est également une matière première essentielle pour l'industrie chimique, la production de plastiques, de médicaments, de fertilisants et bien d'autres produits. L'industrie pétrolière représente une part importante du PIB de nombreux pays producteurs, et sa demande et son prix ont un impact significatif sur l'économie mondiale

L'extraction du pétrole nécessite une infrastructure complexe et coûteuse, comprenant des plates-formes offshore, des pipelines, des raffineries et des moyens de transport spécialisés. Les grandes compagnies pétrolières sont impliquées dans chaque étape de la chaîne d'approvisionnement, de l'exploration et de la production à la distribution et à la vente au détail.

Cependant, l'industrie pétrolière fait également face à des défis importants, notamment en ce qui concerne son impact sur l'environnement et les changements climatiques.

Ces dernières années, il y a eu une prise de conscience croissante des effets néfastes de la combustion du pétrole sur l'environnement. Les émissions de gaz à effet de serre provenant de la combustion des carburants fossiles contribuent au réchauffement climatique et à la dégradation de la qualité de l'air. En réponse à ces préoccupations, de nombreux pays ont commencé à investir dans des sources d'énergie alternatives telles que l'énergie solaire, éolienne et hydroélectrique. Il y a également eu des progrès dans le développement de technologies visant à réduire l'empreinte carbone de l'industrie pétrolière, tels que la capture et le stockage du carbone.

Malgré ces défis, la demande mondiale de pétrole reste élevée. Les économies en croissance rapide, notamment en Chine et en Inde, ont besoin de quantités massives de pétrole pour alimenter leur développement industriel et pour répondre à la demande croissante de transports.

Cependant, à long terme, il est probable que la transition vers des sources d'énergie durables deviendra inévitable, compte tenu de l'épuisement des réserves de pétrole et de la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

Le pétrole joue un rôle vital dans l'économie mondiale en tant que principale source d'énergie. Son utilisation est essentielle dans de nombreux domaines, de la mobilité au chauffage en passant par l'industrie chimique. Cependant, l'industrie pétrolière doit faire face à des défis environnementaux et climatiques importants. Une transition vers des sources d'énergie plus durables est nécessaire à long terme pour assurer la sécurité énergétique mondiale et atténuer les effets du changement climatique.

II.2. Caractéristiques physico-chimiques des essences : [3]

II.2.1. Généralités sur les essences :

Les essences alimentent les moteurs d'automobile à allumage commandé par étincelle de façon impropre c'est à dire « à explosion ». Les essences sont utilisées en quantité massive dans le monde entier, avec le développement de l'automobile et du moteur à essence à taux de compression de plus en plus, cela augmentait la demande en carburant à haut indice d'octane, donc elles possèdent un traitement spécifique.

II.2.2. Définition d'une essence :

C'est un liquide inflammable, issu de la distillation du pétrole, utilisé comme carburant dans les moteurs à combustion interne.

L'essence est composée des mélanges d'hydrocarbures qui varient avec l'origine géographique du pétrole utilisé et les procédés de raffinage appliqués. Le mélange ne peut être commercialisé que si les propriétés physiques sont vérifiées (densité, volatilité) énergétiques (pouvoir calorifique) et chimiques (indice d'octane).

On distingue deux types de l'essence : légère traitée par l'isomérisation, et une lourde traitée par le reformage catalytique dont l'objectif est l'amélioration de l'indice d'octane.

II.2.3. Composition des essences :

La composition majeure de l'essence c'est les hydrocarbures en pourcentage distribué comme il convient :

-(20% à 30%) des hydrocarbures saturés « les paraffines ou alcanes » de formule brut (C_nH_{2n+2}).

-(5% à 6%) de cyclo-alcanes « les cyclanes », hydrocarbures saturés cycliques de formule brut (C_nH_{2n}).

-(30% à 45%) des d'hydrocarbures insaturés (alcènes) sont « les oléfines à double liaison » de formule brut (C_nH_{2n}).

-(30% à 40%) d'hydrocarbures aromatiques, de la famille du benzène.

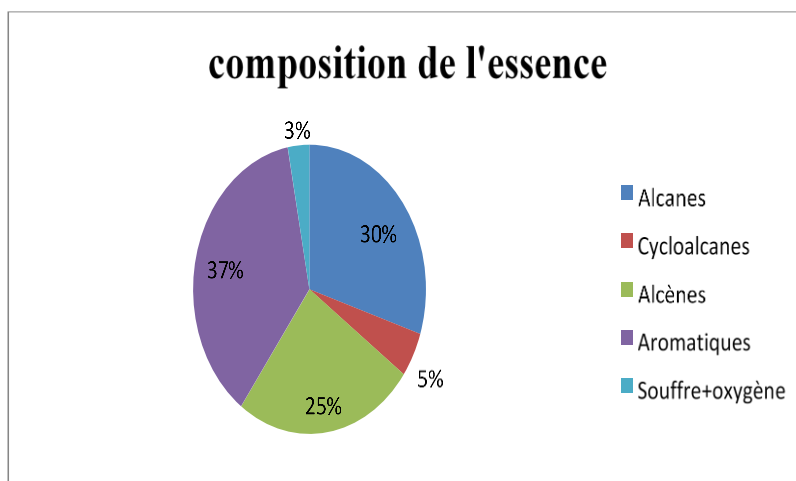


Figure 2. 1:Représentation graphique de la composition de l'essence

On trouve aussi des fractions non hydrocarbonées, sont des résines ou les impuretés que l'on trouve en (ppm) dans l'essence, ces résines sont : le soufre qui se trouve en quantité maximale autorisée (≤ 100 voire 50 ppm), ainsi qu'une présence d'une base de l'oxygène (teneur en oxygène $\geq 2\%$ de masse).

La détermination des caractéristiques physico-chimiques est le début de toute étude de valorisation. Ces caractéristiques sont obtenues à partir des essais simples et normalisés, les essences possèdent des caractéristiques physiques et chimiques.

II.2.4. Caractéristiques et spécifications :

II.2.4.1. Propriétés physiques :

Elles exercent une influence primordiale sur l'alimentation et la combustion que ce soit au cours du démarrage qu'au cours du fonctionnement (par temps chaud ou froid).

Les plus importantes sont celles liées à la masse volumique et à la volatilité.

La chaleur de vaporisation et la viscosité sont également importantes, mais moins.

II.2.4.1.a) Masse volumique :

Elle varie suivant la qualité de l'essence et le pays. En Algérie :

Essence sans plomb : 0,745 kg/l à 15°C.

II.2.4.1.b) Volatilité :

- **Courbe de distillation :**

La courbe de distillation des essences est une distillation ASTM.

Les spécifications sont les suivantes :

10% à 70 °C

50% au moins à 140 °C

95% au moins à 195°C

PF ≤ 205 °C

En pratique, il ne dépasse pas 200 °C. En effet, la présence de fractions trop lourdes entraîne :

- Encrassement de la chambre de combustion.
- Consommation plus élevée.
- Dilution du lubrifiant.
- Usure prématurée du moteur.

II.2.4.1.C) Pression de vapeur Reid :

Les spécifications dépendent des saisons :

PVR < 0,65 bar en été.

PVR < 0,8 bar en hiver.

II.2.4.1.d) Indice de volatilité :

Appelé également Fuel volatilité Index FVI.

$FVI = PVR + 7 * E70$

PVR : mbar.

E70 : en pourcentage volumique.

II.2.4.1.e) Rapport V/L :

Surtout utilisé au Japon et aux USA.

A température et pression fixées, le rapport V/L correspond au volume de vapeur formé par unité de volume de liquide pris à 0°C. La volatilité du produit s'exprime alors par les niveaux de température pour laquelle (V/L) = 12 ou 20 ou 36.

II.2.4.1.f) Viscosité :

Ce n'est pas un paramètre déterminant pour les essences. Elle reste d'ailleurs faible et inférieure à 1 ct jusqu'à - 20 °C.

II.2.4.1.g) Chaleur de vaporisation :

La plupart des hydrocarbures constituant l'essence présentent des chaleurs de vaporisation voisines, de l'ordre de 300 kJ/ kg à 350 kJ/kg.

Elle n'influence pas le processus d'alimentation et de combustion.

II.2.4.2. Propriétés chimiques :

II.2.4.2.a) Indice d'octane :

Définition :

Exprime la capacité de l'essence à résister à l'auto-allumage ou à l'allumage non contrôlé d'un carburant dans un moteur à allumage commandé.

II.2.4.2.b) Méthode de Mesure :

On augmente le taux de compression du moteur CFR jusqu'à obtention de cliquetis. Le taux de compression critique est noté et encadré par deux valeurs issues de mélanges n-heptane/isooctane.

Méthodes RON et MON :

Il existe 2 procédures normalisées pour obtenir un indice d'octane :

La méthode « Moteur » ou F2 ou MON (ASTM D2700) elles diffèrent principalement par :

	RON	MON
Le régime de rotation (tr/mn)	600 ± 6	900 ± 9
La température d'admission de l'air	48°C à 1 bar	38°C ± 14
La température d'admission du carburant	-	148,9°C ± 1
L'avance à l'allumage (°r)	13	14 à 26

Tableau 2. 1:Diffrence entre méthode MON et RON

Le MON est toujours plus faible que le RON, la différence, qui peut varier entre 10 et 12 points, est appelée Sensibilité S et est une indication de la sensibilité du carburant aux conditions expérimentales.

La plupart des essences se rangent dans un domaine entre 90 et 100 pour le RON, et 80 à 90 pour le MON.

Sensibilité du carburant :

Vue les conditions sévères de la mesure le MON est généralement inférieur à RON.
Différence (RON – MON) est appelée sensibilité d'un carburant. Une spécification du MON ou de sensibilité est une garantie de bon comportement du carburant en conditions sévères d'utilisation.

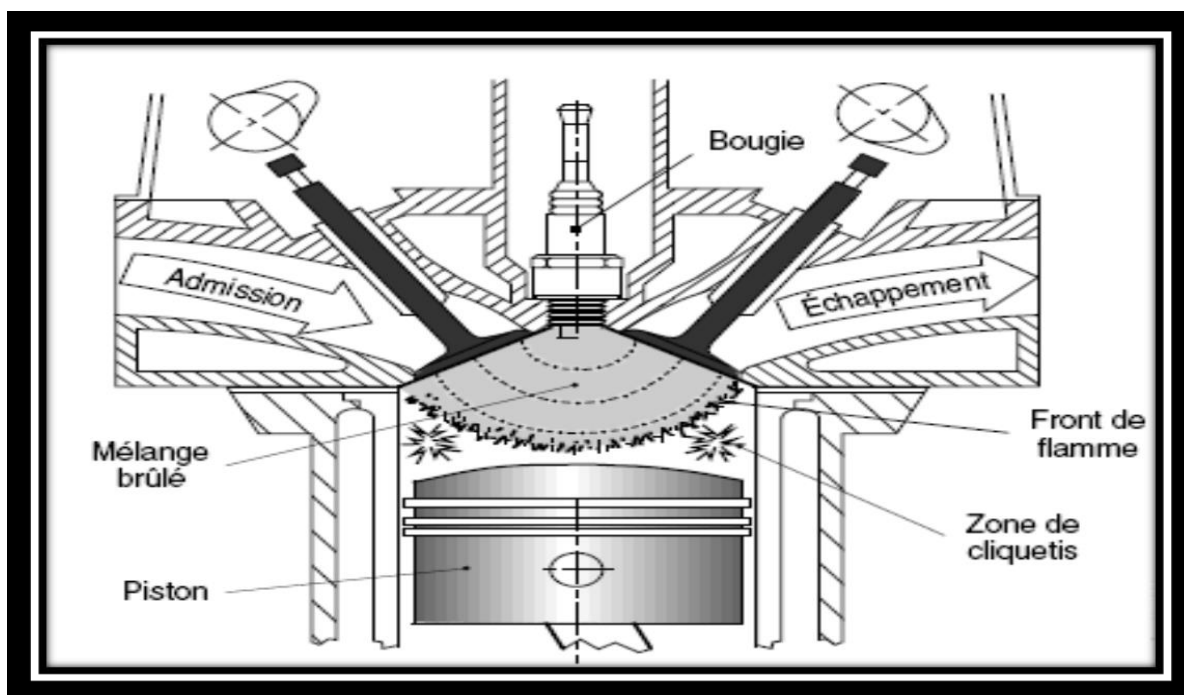


Figure 2. 2: moteur CFR

II.2.4.2.c) Evolution des indices d'octane en fonction des familles HC :

Paraffine :

Pour les normales paraffines, le RON baisse très vite avec le nombre de carbone et s'annule par définition à n-C7. Par contre, une ramification des paraffines (iso-paraffines) permet de maintenir le RON entre 90 et 100.

Pour toutes les paraffines, le MON n'est que légèrement inférieur au RON (2 à 3 points).

Oléfines :

Elles présentent des caractéristiques d'évolution équivalente à celles des paraffines, mais avec quelques différences notables :

Leurs indices d'octane est nettement supérieur pour un même nombre de carbone.

Le MON est nettement plus faible que le RON (de 10 à 15 points).

Naphtènes :

Ils présentent des RON plus élevés que leurs homologues ouverts, mais diminuent rapidement. La longueur de la chaîne et sa ramification deviennent très vite prépondérantes.

Aromatiques :

Les aromatiques présentent des RON de l'ordre de 110 à 120 et dès MON de 100 à 110. Ils ont tous le même comportement car c'est l'influence de la molécule benzénique qui reste toujours la plus forte.

II.2.5. Conclusion :

De la comparaison des familles d'hydrocarbures, nous pouvons en déduire qu'il serait intéressant de privilégier les coupes riches en aromatiques et en iso paraffines.

Chapitre III : Le procédé du reforming catalytique

III.1. Introduction :

Malgré les conséquences néfastes sur l'environnement provoquées par la combustion de tout combustible fossile, elles représentent la principale source d'énergie dans notre société. Pour préserver l'environnement, plusieurs lois sont mises en place, dont l'augmentation de l'indice d'octane. L'un des processus essentiels dans le domaine du pétrole et de la pétrochimie est le processus de reformage catalytique du naphta.

Afin de maintenir un niveau d'octane final constant, il sera nécessaire de surpasser le reformage catalytique dans la production de molécules à indice d'octane élevé, telles que les aromatiques et les structures isoparaffiniques très branchées. [4]

Deux autres événements récents ont ensuite renforcé cette tendance à augmenter les rendements en composés aromatiques. Il s'agit d'une réglementation antipollution (les problèmes de lutte contre la pollution conduisent à prévoir ou envisager, selon les pays, la suppression ou la réduction des additifs à base de plomb dans les essences) et de l'obligation d'économies d'énergies et, pour cela, de mieux valoriser les coupes pétrolières. [5]

Actuellement, afin de faire face aux exigences énergétiques croissantes, les entreprises cherchent à de nouvelles méthodes plus spécifiques. En raffinage, ils utilisent des reformeurs fonctionnant à haute sévérité, mais avec une stabilité de fonctionnement accumulée et des rendements en essence améliorés. En pétrochimie, ils utilisent des réacteurs à haute température pour optimiser la production d'aromatiques BTX.

Le processus a évolué en suivant les deux tendances suivantes : [4]

- Les propriétés du catalyseur ont été améliorées en passant du monométallique aux bi et trimétalliques.
- Des avancées dans les méthodes de mise en œuvre ont conduit à l'utilisation de procédés à lits fixes et de procédés à lit fluidisés.

III.2. Historique et évolution du reformage catalytique :

Les années 1930 ont été marquées par une croissance rapide de l'utilisation de l'automobile, tandis que la demande en essence augmente tant en quantité qu'en qualité. Plus tôt que la Seconde Guerre mondiale, les méthodes de reformage catalytique ont été utilisées avec des catalyseurs bifonctionnels à base d'alumine et d'oxydes de chrome ou de molybdène dopé au cobalt.

Le chimiste allemand Vladimir Haensel a élaboré un processus de reformage catalytique pour Universal Oil Products (UOP) dans les années 40, en utilisant un catalyseur platine sur alumine chloré qui fonctionne à une pression d'environ 70 bar. En 1949, cette méthode a été mise en vente pour fabriquer de l'essence à haut indice d'octane à partir des naphthas, appelée méthode de plateforme. La première unité de la raffinerie de « Old Dutch Refinig Company » a été construite à Muskegon. Le catalyseur employé a été régénéré dans l'unité (c'est pourquoi ce processus est connu sous le nom de semi-régénatif). [6]

Entre 1950 et 1960, plusieurs autres versions du processus ont été mises au point en améliorant les catalyseurs et en particulier la pression opératoire jusqu'à 30 bar. À la fin des années 60, les catalyseurs bimétalliques ont atteint un nouveau stade et sont progressivement approchés de la pression opératoire dès 10 bar.

Le troisième changement majeur a eu lieu au début des années 1970, avec la régénération continue avec des reformages qui fonctionnent à une pression d'une dizaine de bar. À la fin des années 80, les pressions ont connu une diminution significative, atteignant jusqu'à 3 mesures.

Bien entendu, cette évolution s'accompagne d'une complexité de l'opération, de la NOR et de la vitesse spatiale, ainsi que d'une des rendements.[5]

III.3. Les différents procédés de reformage catalytique :

Au sein des multiples méthodes actuelles, il y a deux catégories de réformateurs catalytiques :

- **Les unes semi-régénératives :**

C'est la technologie la plus ancienne et utilise un lit catalytique fixe et trois réacteurs de plus en plus gros. A la fin du cycle, l'unité est arrêtée pour permettre la régénération du catalyseur dont la durée est estimée entre 6 et 12 mois. Dans le meilleur des cas, le catalyseur peut être régénéré vingt fois avant d'être remplacé.

- **Les autres régénératives cycliques :**

Cette technologie utilise un réacteur supplémentaire, même pendant la régénération, afin de garantir une production continue (réacteur rotatif). Avec le développement de nouvelles générations de systèmes catalytiques polymétalliques, le processus de régénération est présenté. Ils sont continuellement extraits et régénérés, puis le catalyseur est recyclé vers le réacteur. Cette technique est adaptée à la production d'essence, en particulier d'aromatiques. Elle permet un traitement plus rigoureux qui permet une cyclisation poussée de la paraffine, qui élimine la paraffine résiduelle et une hydrodésalkylation de composés plus lourds.[7]

- **Procédés principaux de reformage :**

Il existe différentes méthodes commerciales à travers le monde, mais les méthodes semi-régénératives et les méthodes en continu sont largement dominées par la technologie UOP et Axens (ou IFP). La procédure de régénération du catalyseur, le type de catalyseur et la conception des équipements sont les principales distinctions entre les différentes méthodes commerciales de reformage.[7]

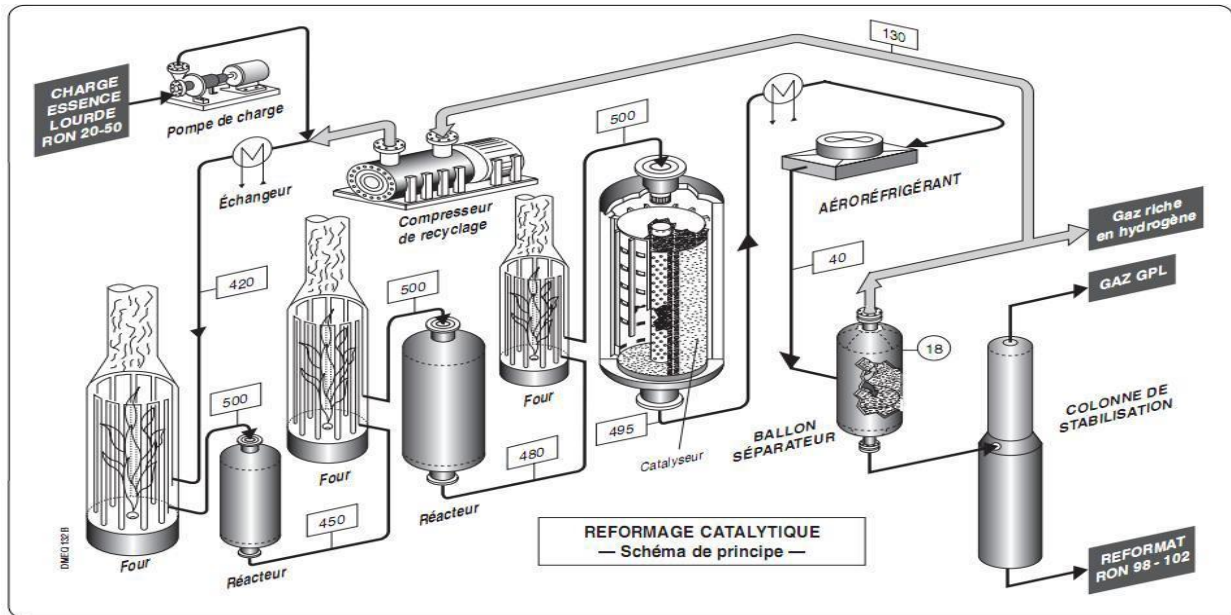


Figure 3. 1:schéma de principe de reformage catalytique

Parmi les multiples méthodes actuelles, on peut identifier les méthodes de reformage en elles-mêmes :

- Ultraforming (standard oil)
- Houdriforming (Houdry)
- Powerforming (ESSO)
- Platforming (U.O.P)
- Magnaforming (Englehard, Atlantic Richfield).
- Reforming catalytique (I.F.P, Engelhard, Kellogg, Asahi, Amoco, etc.)

III.4. Le mode de processus :

- **Procédés semi-régénératifs et régénératifs cycliques :**

Le schéma de principe des différents types de reformage semi-régénératifs ou régénératifs cycliques est pratiquement identique en première analyse.

Il est composé de trois ou quatre réacteurs et de fours en alternance. La plupart du temps, la charge est préchauffée en premier lieu par échange thermique avec l'effluent, puis refroidie, puis détende pour permettre la récupération et stabilisée en éliminant les composants légers (C2, C3) qu'elle contient. Pour les systèmes régénératifs cycliques, il est prévu d'utiliser un réacteur supplémentaire appelé « swing ». L'idée des technologies régénératives mises en place par U.O.P et I.F.P est tout autre.

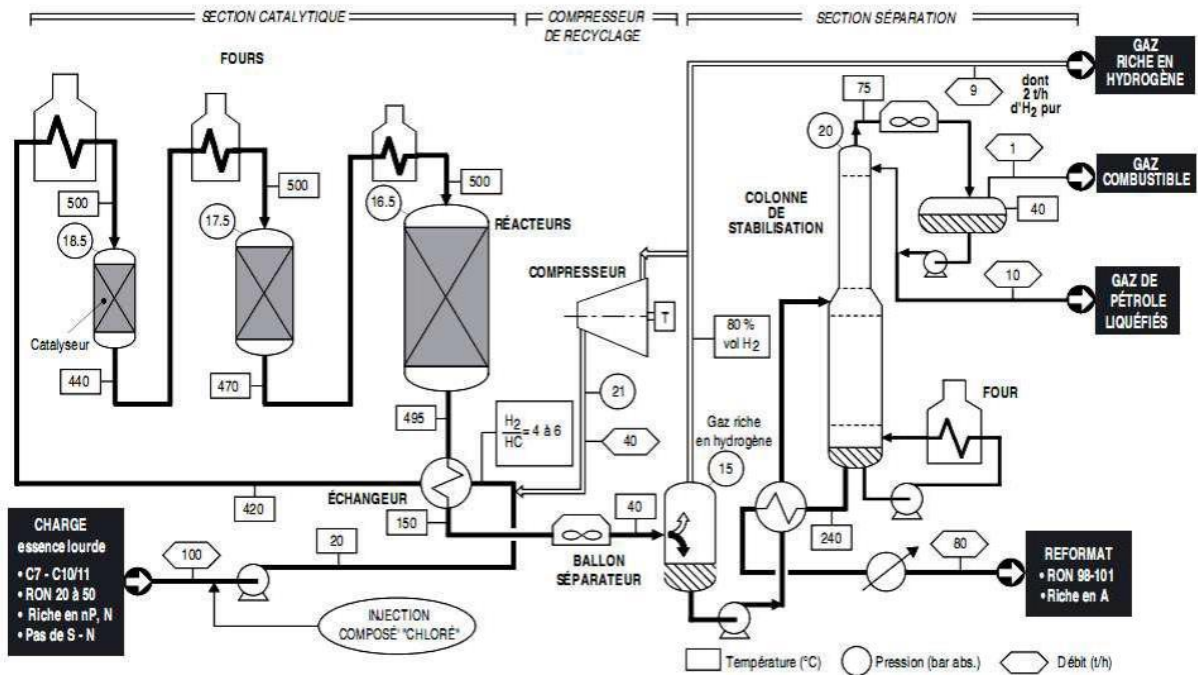


Figure 3. 2:Reformage catalytique semi régénératif classique

• **Procédés UOP régénératif (Platforming continu) :**

Plus de la moitié de toutes les installations de reformage utilisent la technologie UOP Platforming, avec plus de 750 unités disponibles à travers le monde. Son utilisation est adaptée aux deux types de reformage, à savoir semi-régénératif et en continu. En ce qui concerne le procédé U.O.P (figure.3.3), la partie réaction est composée de quatre réacteurs à écoulement radial, disposés en série. Les trois premiers sont assemblés en série, tandis que le dernier contient la moitié de la quantité totale de catalyseur de l'unité.

- Les fours disposés de manière spécifique garantissent une réduction de charge maximale.
- Le catalyseur, placé en tête des éléments 1 et 4, s'écoule par gravité, puis est soutiré en fond des réacteurs 3 et 4, où il est purgé des hydrocarbures qu'il retient et envoyé à l'aide de deux lits de gaz inerte à la section de régénération. Cette section comprend une trémie d'engagement, un régénérateur et un balancier de stockage qui circulent par gravité.
- Deux nouveaux lifts sont utilisés pour renvoyer le catalyseur à la section réaction. Un système électronique extrêmement sophistiqué permet de surveiller de manière précise le déroulement des différentes étapes de l'opération.

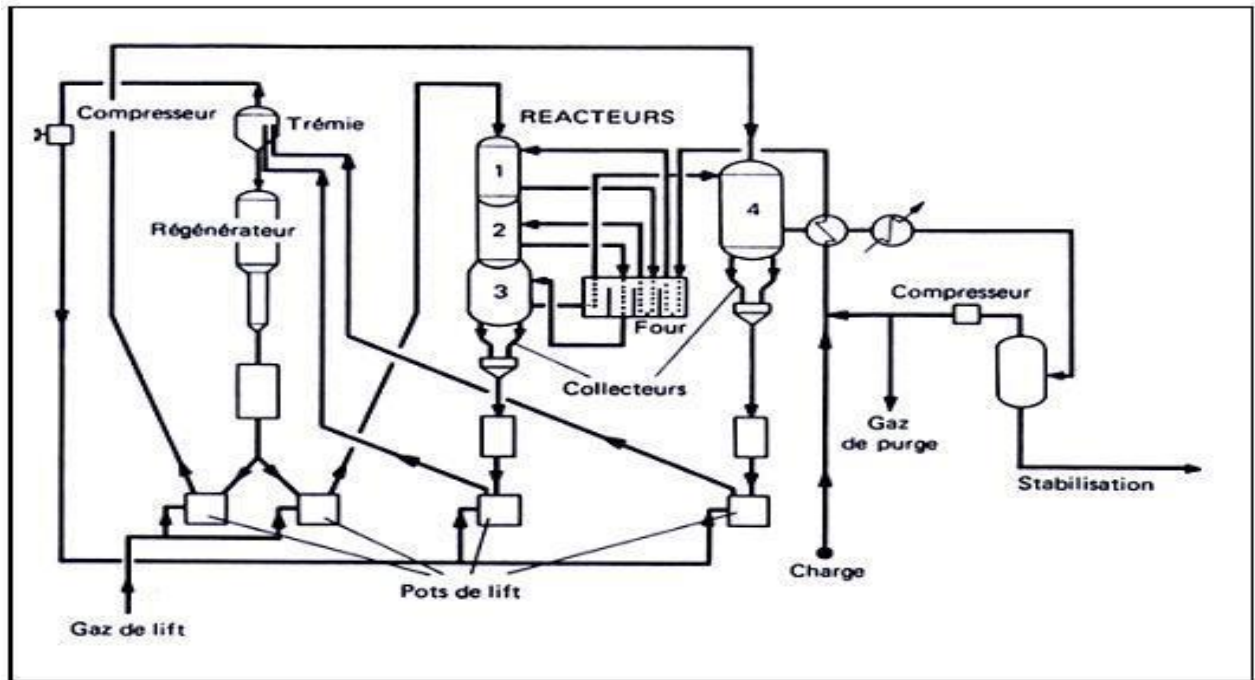


Figure 3. 3:Reformage régénératif - Procédé U.O.P (Platforming continu).

- **Procédés IFP régénératif :**

Le procédé I.F.P (Figure 3.4) ressemble davantage aux schémas traditionnels où quatre réacteurs sont séparés et la charge passe à travers un four. Le catalyseur circule dans chacun de ces éléments par gravité, il passe de l'un à l'autre grâce à des lifts, dont le gaz moteur est prélevé pour le refoulement du compresseur d'hydrogène de recyclage.

Il est repris par un nouveau lift au fond du dernier et envoyé à la section de régénération. Elle est constituée de deux ballons de stockage placés en dessus et en dessous du régénérateur lui-même, ainsi qu'un système de vannes adapté. La régénération du catalyseur est toujours effectuée par lift en tête du premier réacteur ; les différentes étapes de l'opération sont préprogrammées et entièrement automatisées.

Pour la fabrication des aromatiques, après le reformage, on procède à un fractionnement (dépentaniseur en particulier) afin de ne conserver que la coupe contenant les hydrocarbures recherchés. [7]

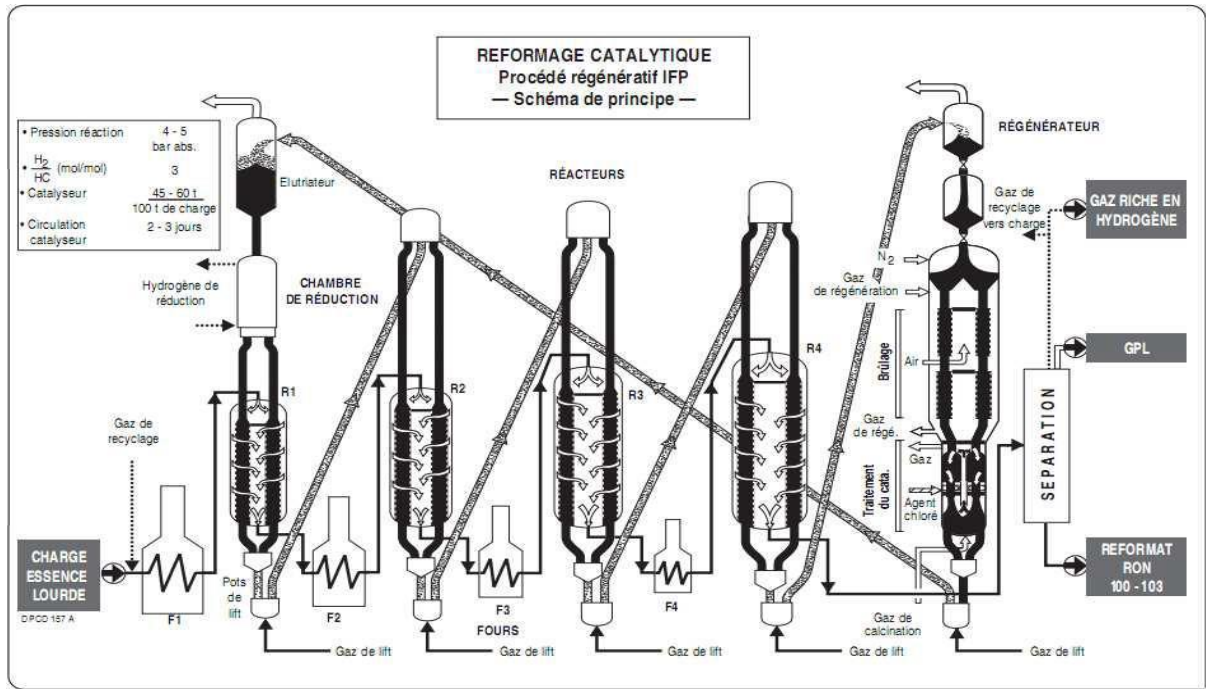


Figure 3. 4:Reformage régénératif. Procédé I.F.P

III.5. Reforming catalytique :

III.5.1. Objectif de méthode :

Le reformage catalytique consiste, dans un premier temps, à générer des aromatiques contenant entre 6 et 10 atomes de carbone, avec un maximum de 7, 8 ou 9. Dans cette optique, on commence par des charges contenant des paraffines ou des naphènes qui possèdent un nombre équivalent d'atomes carbone. Deux charges extrêmes typiques sont présentées dans le tableau : l'une, avec 63 % de masse de paraffines, et l'autre, avec 63 % de masse de naphènes. Il convient de souligner que les concentrations d'aromatiques dans ces deux charges de première distillation sont inférieures à 15 % de la masse. La partie (b) du tableau 3.1 présente les caractéristiques générales de ces deux charges, avec un NOR faible de 50 pour la charge paraffinique et 66 pour la charge naphénique. Le poids moléculaire est d'environ 115 donc nous nous concentrons sur les C8. [5]

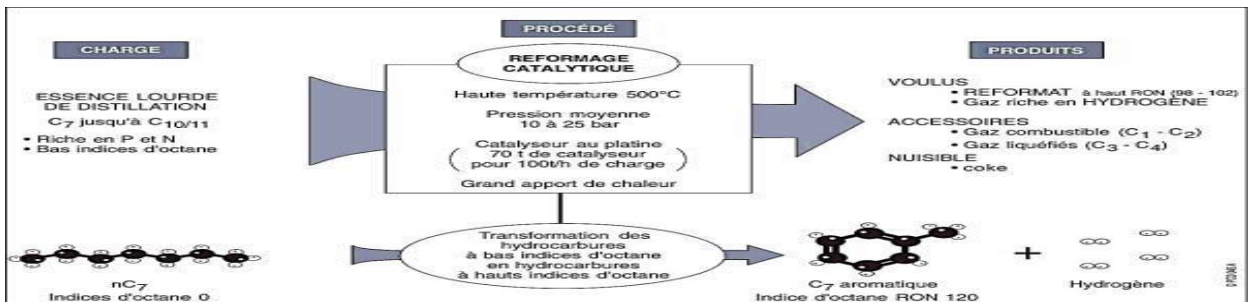


Figure 3. 5:Principe de reformage catalytique [8]

III.5.2. L'indice d'octane :

L'indice d'octane (NO) est un paramètre chimique qui influence la qualité de l'essence en fonction de sa composition. Il définit la manière dont le carburant est combusté et est lié au rendement du moteur. La résistance à l'autoallumage (l'auto-inflammation) est évaluée par l'indice d'octane.

L'indice d'octane est mesuré en utilisant une méthode standardisée sur un moteur de laboratoire conçu pour la recherche sur le carburant commun.

Il existe 3 catégories d'indice d'octane :

- 1) L'indice de risque de cliquetis à bas régime (600 tr/min) est élevé.
- 2) MON : il s'agit d'un indicateur fiable de risque de cliquetis à un régime élevé (900 tr/min).
- 3) L'indice d'octane d'un produit sans ajout d'additifs à base de plomb est appelé NO clair.

III.5.3. Technique de quantification :

Le moteur CFR comprend un appareil qui permet de changer le taux de compression en fonctionnement et un détecteur de cliquetis en utilisant le diagramme de pression. Le carburant testé est utilisé pour évaluer le taux de compression qui entraîne une intensité donnée de cliquetis et pour comparer le comportement de différents mélanges de deux hydrocarbures purs : le 2,2,4 triméthylpentane ou iso-octane et le n-heptane.

Ces indices d'octane sont définis par définition comme étant respectivement 100 et 0. Si un carburant a un indice d'octane x , il aura la même résistance au cliquetis sur le moteur CFR qu'un mélange composé de x % d'iso-octane et $(100-x)$ % de n-heptane.

Hydrocarbures	NOR	NOM
Isobutane	100	99
<i>n</i> -Butane	94	89,1
Isopentane	92,3	90,3
<i>n</i> -Pentane	61,7	61,9
Diméthyl-2,2 butane	91,8	93,4
Diméthyl-2,3 butane	100,5	94,3
Méthyl-2 pentane	73,4	73,5
Méthyl-3 pentane	74,5	74,3
<i>n</i> -Hexane	24,8	26
Diméthyl-2,2 pentane	92,8	93
Diméthyl-2,3 pentane	91,1	89
Diméthyl-2,4 pentane	83,1	82
Diméthyl-3,3 pentane	80,8	84
Méthyl-2 hexane	42,4	45
Méthyl-3 hexane	52	55,8
Éthyl-3 pentane	65	69,3
Triméthyl-2,2,3 butane	112,1	101
<i>n</i> -Heptane	0	0

Tableau 3. 1: Indice d'octane des composants chimiques

III.6. Explication de la méthode

La fonction originale du procédé de reforming est de valoriser le naphta lourd (HSRN) provenant de la distillation atmosphérique avec un faible indice d'octane.

Pour obtenir un mélange de carburant à indice d'octane élevé en favorisant catalytiquement des groupes spécifiques de réactions chimiques.

L'installation se divise en deux sections :

- ✓ Section hydrobon.
- ✓ Section platforming.

III.6.1. Hydrotraitement du naphta :

Étant donné les exigences du catalyseur, il est essentiel de traiter la charge de reformage catalytique pour éliminer les impuretés telles que le soufre, l'azote et les métaux (As, Pb, Cu, Fe, Ni...). Ce processus utilise de l'hydrogène pour éliminer le soufre et l'azote sous forme d'hydrogène sulfuré « H₂S » et d'ammoniac « NH₃ » volatils, tout en préservant les oléfines et en piégeant les métaux. Pour obtenir des produits de haute qualité, l'unité « Hydrobon » est utilisée pour transformer et éliminer ses composants.

Toute la coupe gaz avec des essences de la distillation atmosphérique peut être traitée avec le traitement à H₂, ce qui permet de retirer le soufre de toutes les coupes légères ou réservées à l'essence lourde avant le reformage.

- **Fonctionnement :**

Le Naphta lourd HSRN provenant de l'unité de distillation atmosphérique contient du soufre, de l'azote, de l'oxygène et d'autres composants constituant un poison pour le catalyseur du Platforming. C'est la section d'Hydrobon qui est destinée à transformer et à éliminer les composants indésirables par hydrogénation et en même temps à saturer les oléfines pour obtenir des produits de haute qualité. Le réacteur d'Hydrobon 12C1 est chargé avec le catalyseur **S120** de type CO-MO sur le support d'alumine.

La capacité de l'unité d'Hydrobon est de 56 m³/h.

Le Naphta lourd est mélangé à un gaz riche en hydrogène qui s'écoule de l'unité de platforming passe à travers les échangeurs de chaleur de la charge combinée 12E1ABC et entre dans le four 12F1. La charge d'alimentation chauffée dans le four jusqu'à la température requise est envoyée vers le réacteur d'Hydrobon 12C1 où se produisent la désulfuration, la dénitrification ainsi que l'élimination des métaux.

Le four est divisé par une paroi centrale en 2 sections :

Une est équipée des serpentins de charge et l'autre équipée des serpentins de Rebouillage de stripper 12C2. L'effluent du réacteur est envoyé à travers 12E1 ABC et aéroréfrigérants 12E2 AB vers le séparateur d'Hydrobon 12D1. La pression de service du séparateur est réglée à 17,6 kg/cm² sous contrôle de la PICV 4A. La quantité de gaz riche en hydrogène sortant de l'unité d'Hydrobon est envoyée vers les unités d'hydrofinishing

U.25 et 500 et le reste est envoyé vers le ballon tampon du fuel gaz 12D8 duquel il est fourni aux fours d'Hydrobon et de Platforming 12F1,12F2 et 12 F3. Une partie de fuel gaz est envoyée vers le ballon d'équilibre du fuel gaz 35D1, se trouvant dans les installations d'utilités.

Une injection d'eau distillée est prévue périodiquement de la sortie du 12E1C vers 12D1, afin de dissoudre les chlorures d'ammonium formés au niveau du 12C1.

Le PHILM PLUS 5K646 est injecté dans la conduite de tête du stripper 12C2 comme inhibiteur de corrosion. Tout le liquide sortant de la tête du stripper 12C2 excepté celui du reflux est envoyé vers la 11C5 de l'unité de Topping pour être retraité. Après être chauffé dans le four 12F1(12TIC2) , le fond du stripper 12C2 est envoyé vers la section Platforming.

Le réservoir T203 est prévu pour stocker la charge hydro traitée (Unifinat) utilisée lors du démarrage de la section d'Hydrobon - Platforming. Les gaz de tête (12FI3) sont envoyés vers 11C7.[9]

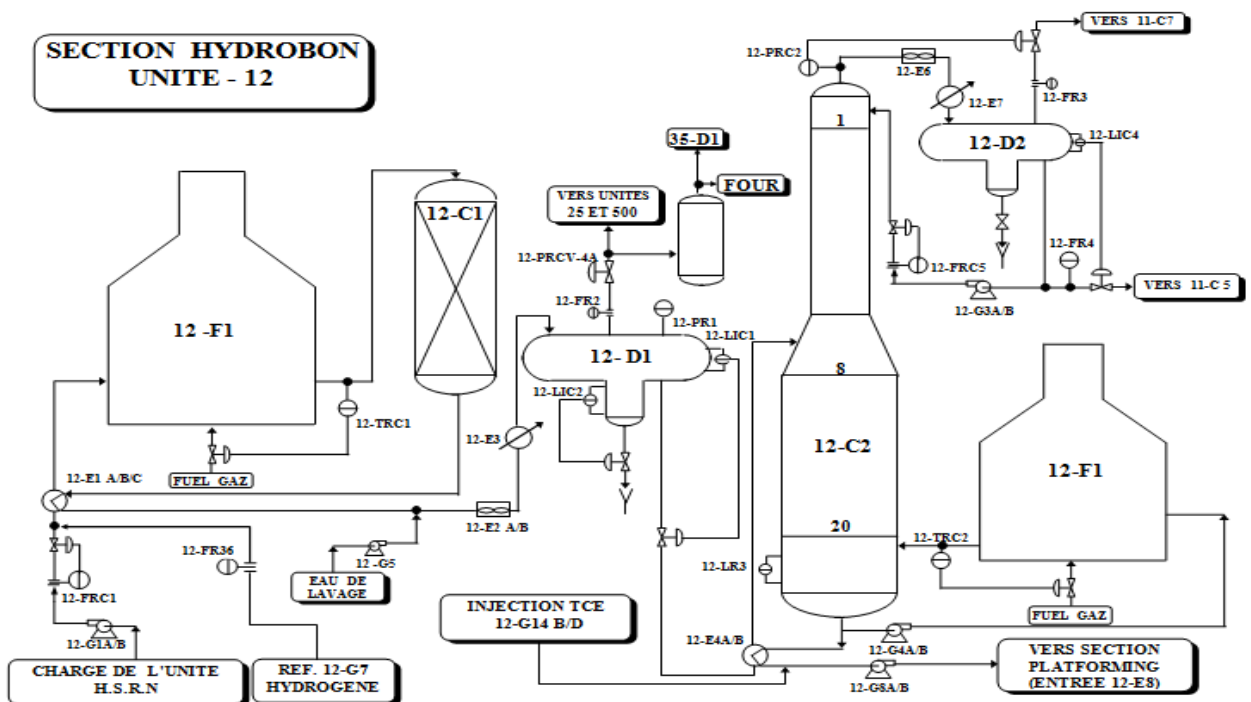


Figure 3. 6:Section d'hydrotraitement

III.6.2. Section de reforming :

Le Platforming est un procédé catalytique où on emploie un catalyseur sélectif afin de transformer en présence de l'hydrogène, l'Unifinat en produit de base de meilleure qualité pour la fabrication des essences. La capacité de l'unité de Platforming est de 56 m³/h. Les réacteurs de Platforming 12C3, 12C4 et 12C5 sont chargés avec le catalyseur R86 bimétallique à base de Platine et Rhénium sur le support d'alumine Al₂O₃.

Dans l'unité de Platforming, la charge pompée du fond 12C2 par 12G8 venant de l'unité d'Hydrobon est mélangée au gaz riche en hydrogène comprimé par le compresseur du gaz de

recyclage 12G7 puis passe à travers les échangeurs de chaleur de la charge combinée 12E8 A à H et est envoyée vers le four 12F2. La pompe 12G8 d'alimentation s'arrêtera d'elle même dans le cas où les débits de la charge et du gaz de recyclage sont très faibles.

Le four de Platforming 12F2 comprend 3 chambres de combustions :

La zone de convection est utilisée comme source de chaleur pour le Rebouillage du Débutaniseur 12C6. La charge d'alimentation chauffée jusqu'à la température désirée est envoyée dans les trois réacteurs de Platforming. Comme les réactions sont endothermiques, il est nécessaire de réchauffer la charge.

La réaction qui se réalise dans le réacteur n°1 12C3 est principalement la déshydrogénation des Naphtènes, tandis que celles du réacteur n°2 12C4 sont l'isomérisation et la cyclisation des paraffines, ces derniers suivent la déshydrogénation des naphtènes. Dans le réacteur n°3 12C5 se produisent les mêmes réactions que celles qui se produisent dans le réacteur n°2 (12C4) ainsi que l'hydrocraquage des paraffines. L'effluent du réacteur 12C5 est séparé en liquide et en gaz dans le séparateur du Platforming 12D5 dont la pression est réglée à 17,5 kg/cm². Le gaz d'hydrogène ainsi séparé est comprimé par le compresseur 12G7 et est utilisé comme gaz de recyclage. Tous les gaz en excès sont envoyés vers l'Hydrobon. Le liquide est envoyé vers le débutaniseur 12C6 et les gaz sortant de la tête de la colonne sont refroidis au niveau de l'aéroréfrigérant 12E14 et le condenseur 12E15 et sont récupérés dans le receveur 12D6.

Une partie de ces gaz condensée est envoyée comme reflux et le reste est récupéré dans l'unité 13 du fond de la colonne est soutiré le réformât vers stockage après être refroidi au niveau de l'aéroréfrigérant 12E12 et le condenseur 12E13.

Afin de maintenir la teneur en chlorure requise du catalyseur il faut injecter du trichloréthylène (TCE) dans la charge d'alimentation du Platforming pour assurer la fonction acide, de même que l'injection d'eau pour le maintien de la balance eau /chlore du catalyseur.[9]

Le réservoir de stockage d'hydrogène 12D9 est prévue pour le démarrage de l'unité.

La quantité totale du catalyseur chargée dans les trois réacteurs est de l'ordre de 24 tonnes répartie comme suit :[9]

- 12C3 : 20%
- 12C4 : 30%
- 12C5 : 50%

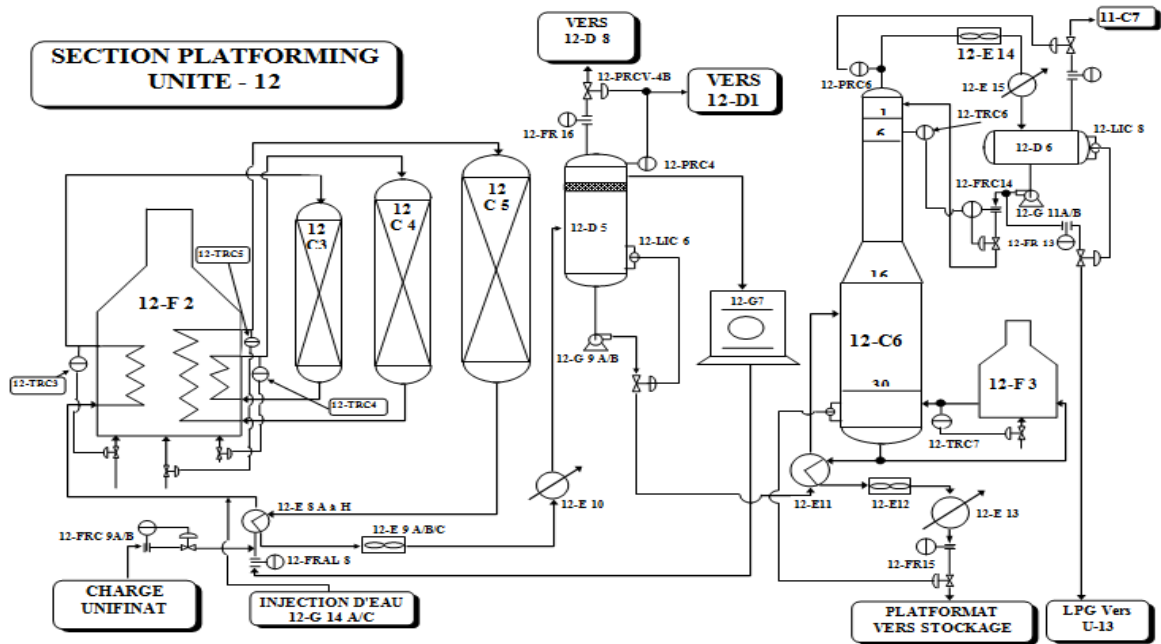


Figure 3. 7:section reforming

• **Caractéristiques du procédé :**

Le procédé de l'unité de reformage catalytique se caractérise par :

-Une dilution de la charge par un gaz riche en hydrogène, afin d'éviter la formation du coke sur le catalyseur.

Plusieurs étages (four-réacteur) pour ramener la charge combinée à la température de réaction et pour compenser la consommation de chaleur des réactions Chimiques.

-Une section de séparation comprend :

-Un ballon séparateur qui permet d'obtenir le gaz riche en hydrogène dont une partie est recyclée, l'autre partie constitue le produit de l'unité.

-Une colonne de stabilisation qui sépare les hydrocarbures en gaz combustible, gaz de pétrole liquéfié (GPL) et le reformat stabilisé.

-Un turbocompresseur, destiné à l'augmentation de la pression du gaz de recyclage, injecté à l'entrée de l'unité.[2]

• **Description de l'unité :**

La charge pompée au fond de la colonne de la section hydrobon 12C2 est mélangée au Gaz riche en hydrogène passe à travers les échangeurs de chaleur 12F8 A et B, envoyée vers le four 12F2 ou elle est chauffée jusqu'à la température désirée puis injectée dans le premier réacteur 12C3.La réaction qui se déroule est la déshydrogénation des naphènes qui est fortement endothermique.

Les effluents passent par la deuxième chambre du four pour compenser la consommation de chaleur puis pénètrent dans le deuxième réacteur 12C4, les réactions qui se déroulent sont principalement déshydrocyclisation des paraffines, qui sont exothermiques.

Les produits de la réaction reviennent dans la troisième chambre du four et alimentent le troisième réacteur 12C5. Les réactions d'isomérisation, de cyclisations suivies d'hydrocraquage des paraffines qui se manifestent. L'effluent du réacteur est séparé en liquide et en gaz dans le séparateur 12D5.

Le gaz hydrogène est comprimé et utilisé comme gaz de recyclage, les autres gaz en excès sont envoyés vers la section hydrobon. Le liquide est envoyé vers le débutaniseur 12C6.

Les gaz sortant de la colonne sont refroidis dans l'aéroréfrigérant et le condenseur, récupérés dans le ballon 12D6.

Une partie de gaz est condensée et sert comme reflux de tête et le reste est récupéré dans l'unité de gaz plan.

Du fond de colonne on suture le reformat stabilisé, refroidi et stocké. [2]

III.7. Mécanisme des réactions :

Dans le catalyseur de réformation, une fonction hydrogénante-déshydrogénante, fournie par le platine déposé, a été ajoutée de manière volontaire à une fonction acide, fournie par le support. Le fonctionnement de ce catalyseur bifonctionnel est actuellement assez bien connu.[10]

III.7.1. Déshydrogénation des naphènes en C₆ :

La déshydrogénation se produit uniquement sur le platine, les étapes essentielles sont illustrées dans la figure (3.8).

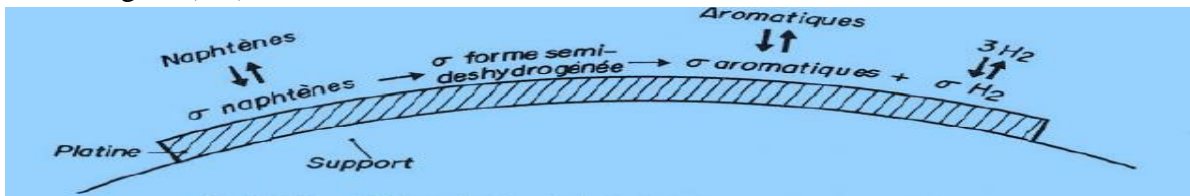


Figure 3. 8:Schéma réactionnel de la déshydrogénation des naphènes

Dans cette figure (3.8), la relation entre les naphènes σ formes semi-déshydrogénées \rightarrow σ aromatiques ne correspond pas à une migration dans l'espace des espèces adsorbées, mais plutôt à une transformation sur le site déshydrogénant, ce qui donne l'aromatique, car les conditions thermodynamiques sont favorables.[10]

III.7.2. Hydroisomérisation, hydrocraquage, déshydrocyclisation, formation du coke :

Selon le schéma global, les deux types de fonctions catalytiques sont impliqués dans ces réactions.

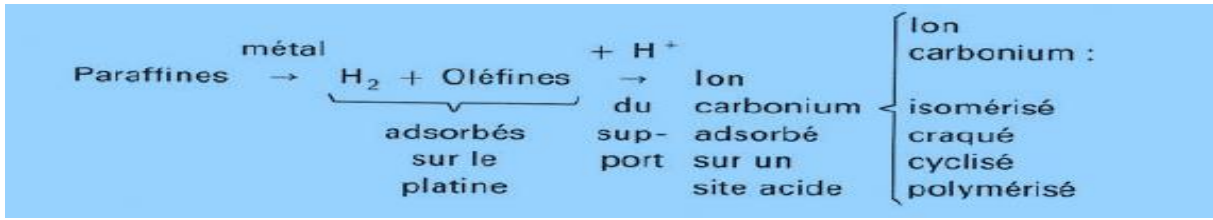
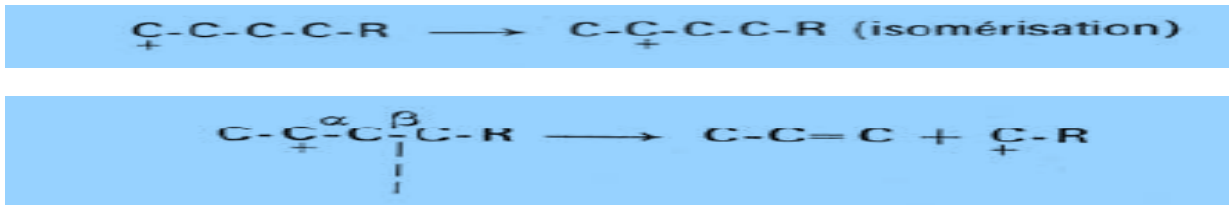
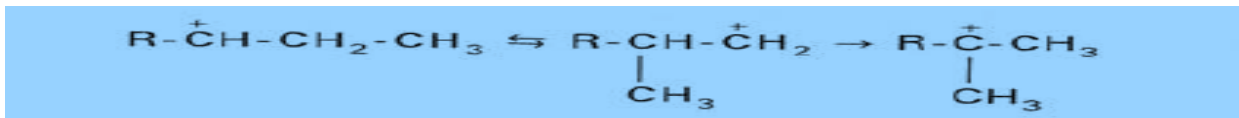


Figure 3. 9: Réactions impliquent la fonctionnalité [11]

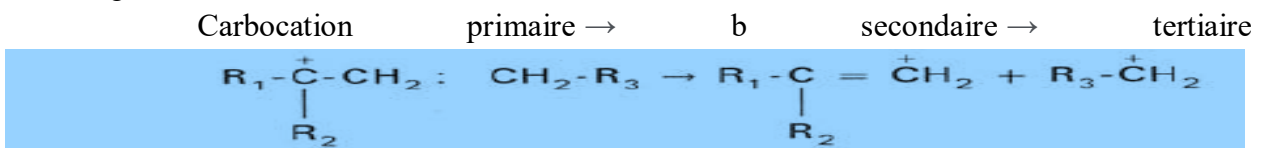
Ainsi, l'ion carbonium, également connu sous le nom de carbocation, joue un rôle central dans ces transformations. L'ion carbonium alkylé s'isomérise pour se rendre en position secondaire (a). Ensuite, la chaîne se rompt en position bêta (b), ce qui entraîne la formation d'ions carbonium plus coûteux. Les ions carbonium formés s'isomérisent immédiatement. On obtient le carbocation en additionnant aisément un proton du support acide sur une oléfine, conformément à la réaction élémentaire (c) : [10]



La formation de l'oléfine en phase adsorbée est due aux propriétés déshydrogénantes du platine. Les transformations suivantes peuvent se produire pour le carbocation formé avec H⁺, en phase adsorbée. [10]



En même temps que le squelette s'isomérise, la charge des carbocations se déplace dans le sens d'une augmentation de stabilité du carbocation, conformément à la formule suivante :



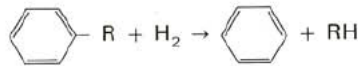
Une isooléfine légère et un carbocation plus léger sont obtenus. Le craquage se produit sur la liaison en β du carbone chargé ; la coupure est hétérolytique, ce qui implique qu'elle laisse les 2 électrons de liaison entre les 2 carbones sur un seul des fragments.

On peut observer l'oléfine sur le fragment qui était chargé. Il est donc possible d'obtenir une isooléfine de manière privilégiée. Effectivement, l'isomérisation du squelette du carbocation est généralement plus rapide que sa décomposition en β . Ainsi, cela encourage la création d'un carbocation tertiaire qui, par craquage, produit nécessairement une isooléfine.

L'hydrogénation rapide de cette isooléfine en isoparaffine est due à une nouvelle activation des fonctions hydrogénantes du platine, ainsi qu'aux conditions thermodynamiques favorables à l'hydrogénation des structures acycliques.

Par contact avec le catalyseur situé en aval du point de formation, l'isoparaffine tendra à établir un équilibre thermodynamique iso = n. De plus, il n'est possible de craquer que si les deux fragments sont au moins en C₃, ce qui explique la faible quantité de gaz formée en C₁ et C₂.

L'évolution du nouveau carbocation peut être similaire à celle du carbocation initial. En plus de l'isomérisation, du craquage (et de la cyclisation, comme mentionné ci-dessous), tout carbocation peut produire une oléfine par réaction inverse de (c) ; le proton est remplacé par le support acide et l'oléfine s'hydrogène immédiatement sur la surface du platine. Ainsi, lors de l'isomérisation et du craquage, les deux types de fonctions catalytiques sont effectivement impliqués. Il convient de souligner que l'hydrodésalkylation d'une aromatique a une équation globale qui est écrite.[10]



III.7.3. Cyclisation suivie de déshydrogénation ou déshydrocyclisation :

En cyclisant une paraffine, on obtient une aromatique. Il est possible d'essayer d'utiliser la bifonctionnalité :

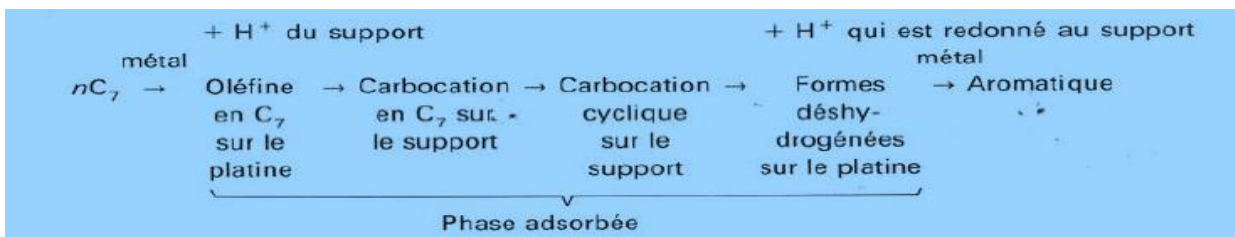


Figure 3. 10: Mécanisme de cyclisation

Qui s'écrit globalement : $n\text{C}_7 \rightarrow \text{toluène} + 4 \text{H}_2$

C'est pourquoi on appelle cette réaction déshydrocyclisation. La cyclisation peut être réalisée en utilisant des cycles de type C₅.

III.7.4. Formation de coke :

La formation du coke résulte d'une série de déshydrocyclisations qui produisent des polyaromatiques condensés, très lourds, avec une structure graphitique. Il est possible que les polycyclisations se produisent à partir d'alkyls aromatiques ou de molécules très insaturées comme les dioléfines qui pourraient se former sur le catalyseur.

La pression d'hydrogène assez élevée est nécessaire pour éviter ou diminuer la formation de coke. La sélective hydrogénation des structures très insaturées et polyaromatiques de la charge, qui sont des précurseurs de coke, est effectuée sur le platine.[10]

En réalité, il existe encore des controverses concernant les mécanismes de cyclisation et de formation de coke, mais il semble nécessaire de les inclure dans le cadre de l'intervention de la bifonctionnalité, du moins dans les conditions opératoires de la réformation.

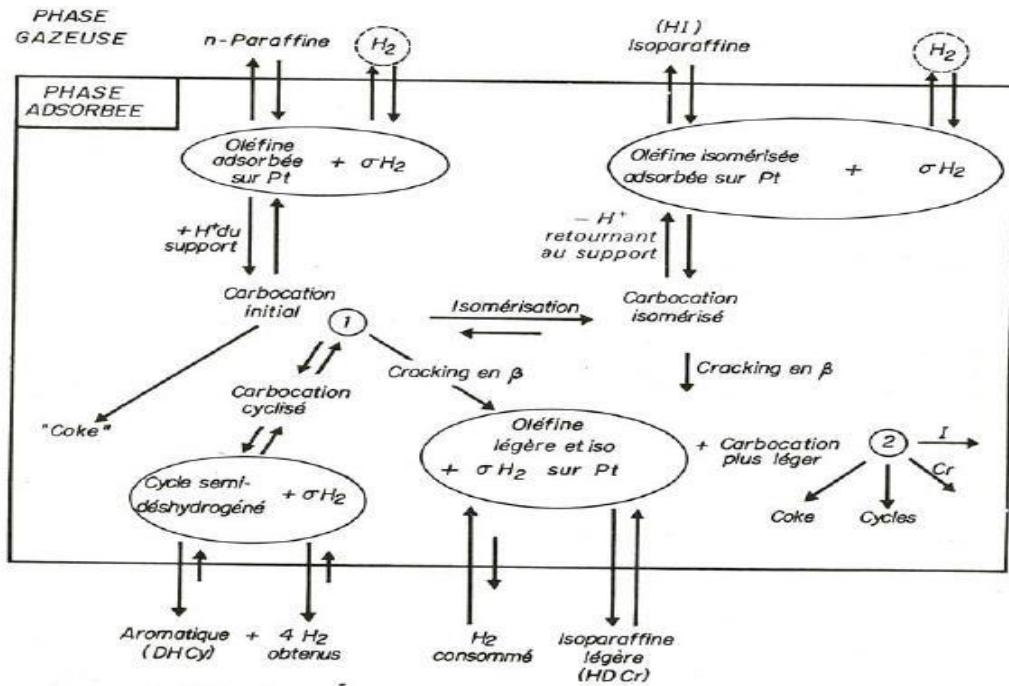


Figure 3. 11: Transformations essentielles des paraffines dans la réformation catalytique [10]

- (1) Évolution des carbocations initiaux.
- (2) Évolution des carbocations de seconde génération.

Les transformations Sont globalement les suivantes :

Paraffines isoparaffines

Paraffines 2 (ou n) isoparaffines ; 1 H₂ consommé par le craquage.

Paraffines Aromatiques + 4H₂ 4 H₂ produits par cyclisation.

-L'intérieur du cadre concerne la phase adsorbée.

-L'extérieur du cadre concerne la phase gazeuse.

-A l'intérieur du cadre. Les zones entourées correspondent aux espèces adsorbées sur le platine.

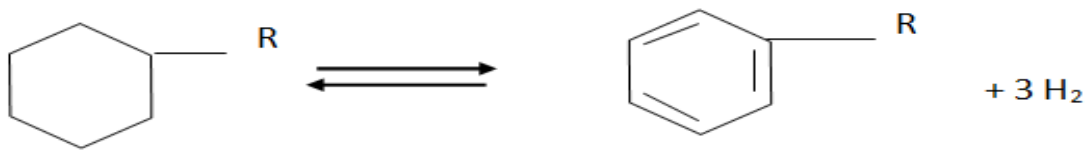
-Sur les sites métalliques intervient également la réaction : naphène → aromatique + 3H₂.

H₂ désigne hydrogène dont le bilan de consommation ou de production est nul. [10]

III.8. Les réactions principales du reformage catalytique : [12]

III.8.1. La déshydrogénation des naphènes en aromatiques :

Cette réaction présente une forte endothermie. Elle est très rapide lorsque ΔH dépasse 200Kj/mole, ce qui est encouragé par une augmentation de la température, une diminution de la pression partielle d'hydrogène ou du rapport H₂ /HC, ainsi qu'une addition de carbones.

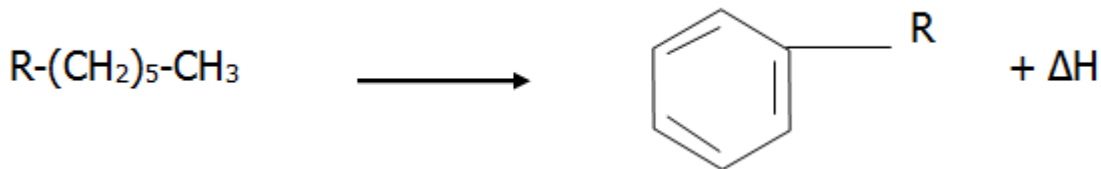


L'action catalytique d'un métal (le platine) entraîne la déshydrogénation. L'augmentation du nombre de carbones réduit sa vitesse, mais elle reste relativement élevée par rapport aux autres vitesses. Cette réaction revêt une grande importance en raison d'un indice d'octane élevé et d'une production d'hydrogène importante.

La puissance d'activation de cette réaction ion est d'environ 20Kcal.

III.8.2. La déshydrocyclisation des paraffines :

La réaction présente une plus grande endothermie que la déshydrogénation ($\Delta H > 250 \text{Kj/mole}$), ce qui est rendu possible grâce à l'augmentation du poids moléculaire des paraffines, à une faible pression, à une température élevée et à la présence de deux fonctions du catalyseur métal/acide.



La déshydrocyclisation des paraffines consiste à convertir la paraffine en naphène. Cette méthode est encore plus endothermique que la déshydrogénation ($H = 250 \text{ KJ/mol}$), et elle devient plus facile à réaliser lorsque le poids moléculaire de la paraffine augmente.

III.8.3. L'isomérisation des paraffines :

La réaction présente une faible exothermie ($\Delta H = -10 \text{ à } 20 \text{Kj/mole}$). En présence d'un catalyseur acide, les alkylcyclopentanes se métamorphosent en alkyl cyclohexanes.

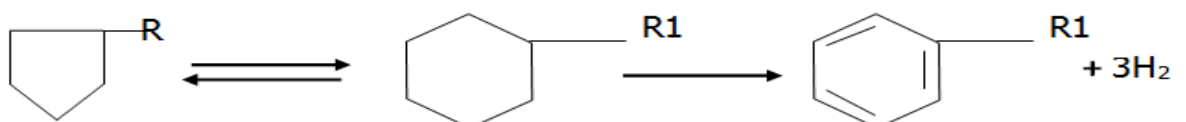
Deuxièmement, les alkylcyclohexanes deviennent alkylaromatiques par déshydrogénation (augmentation d'indice d'octane).

L'isomérisation des naphènes est un processus de réorganisation du noyau.

Cette réaction est provoquée par la fonction acide du catalyseur et se déroule rapidement, peu sensible à la température et insensible à la pression.



III.8.4. Déshydroisomérisation des Alkylcyclopentanes :



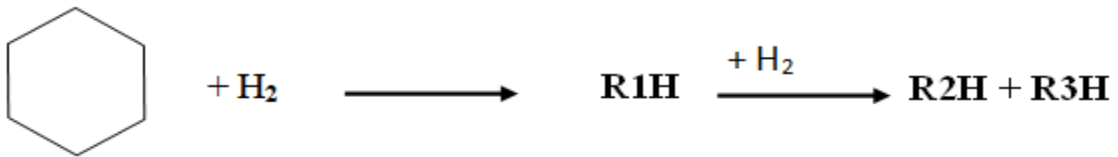
L'exothermie de cette réaction est faible ($H = -10 \text{ à } -20 \text{ KJ/mol}$). En présence d'un catalyseur (fonction acide) et dans les conditions de température et de pression du procédé, les Alkylcyclopentanes se métamorphosent en alkylcyclohexanes.

La déshydrogénation des alkylcyclohexanes les transforme rapidement en alkyl aromatiques à leur tour.

L'isomérisation des naphènes (Alkylcyclopentanes) consiste en une réorganisation de l'anneau.

III.8.5. L'hydrocraquage :

La réaction se produit de manière exothermique ($\Delta H = -40 \text{Kj/mole}$), due à la fonction acide du catalyseur. Elle est plutôt lente et favorisée par des pressions et des températures élevées.



Les réactions de déshydrocyclisation et d'hydrocraquage entraînent la diminution des paraffines, ce qui entraîne une augmentation de la teneur en aromatiques dans le mélange réactionnel, qui se traduit par une hausse du nombre d'octane, une baisse du rendement en platformat et une consommation importante d'hydrogène.

III.8.6. La formation du coke :

Cette réaction est due à une réaction de craquage poussé, causée par une température élevée et une pression d'hydrogène faible, qui est une réaction parasite qui entraîne une désactivation rapide du catalyseur. Une pression d'hydrogène élevée oriente la réaction vers l'hydrocraquage.

III.8.7. La déméallation :

Il est possible que ces réactions se produisent lors du démarrage de l'unité en raison de l'activité élevée du catalyseur (fonction métal). On peut éviter cette réaction en ajoutant du soufre.



III.9. Principales réactions chimiques de prétraitement du naphta :

L'objectif principal de l'unité de prétraitement du naphta, également connue sous le nom d'hydrotraiteur, est de purifier la fraction de naphta en éliminant les diverses impuretés, afin qu'elle puisse être utilisée comme matière première dans l'unité de reforming. Ces impuretés peuvent agir comme des poisons, tant temporaires que permanents, pour le catalyseur. De plus, elles peuvent nuire à la qualité des produits finaux en raison de problèmes de pollution et de corrosion. Les réactions chimiques les plus importantes incluent :

- Conversion des composés de soufre organiques en sulfures d'hydrogène.
- Conversion des composés d'azote organique en ammoniac.

- Conversion des composés d'oxygène organique en eau.
- Saturation des oléfines.
- Conversion des halogénures organiques en halogénures d'hydrogène.
- Elimination des composés organométalliques.

III.9.1. Elimination du soufre (désulfuration) :

En règle générale, la réduction du taux de soufre dans le processus d'hydrotraitement s'avère relativement aisée, favorisant ainsi une exploitation optimale du platforming.

- **Mercaptans (RSH) :**



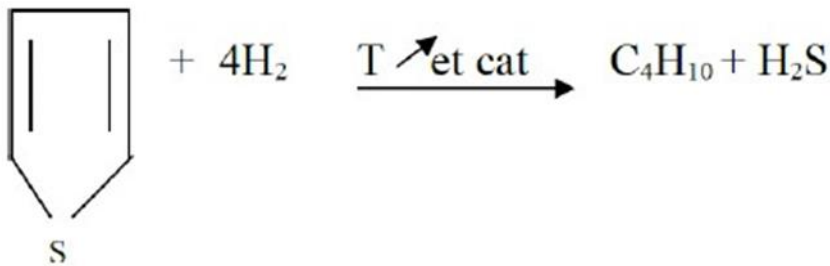
- **Sulfure (RSR') :**



- **Désulfure (RSSR') :**



- **Thiophène :**



Le dihydrogène de soufre H-S est acheminé vers le réseau de gaz de procédé pour fournir de l'énergie aux fours et à la torche.

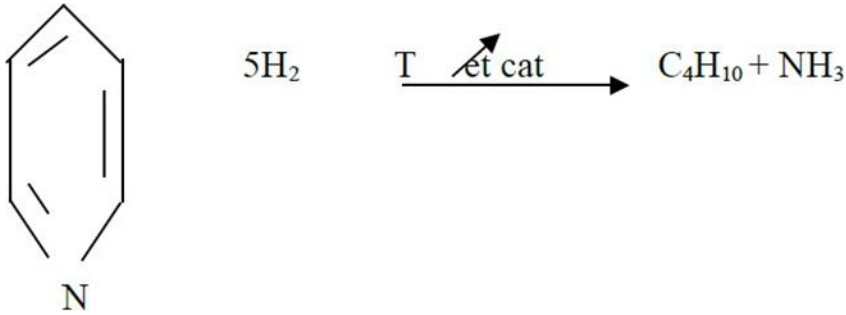
III.9.2. Elimination de l'azote (dénitrification) :

Supprimer l'azote présente un défi beaucoup plus important que celui du soufre. Le naphta issu de la colonne de distillation renferme nettement moins d'azote que de soufre.

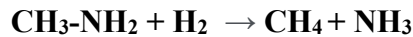
- **Amines (RNH₂) :**



• **Pyridine :**

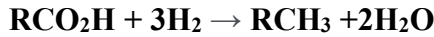
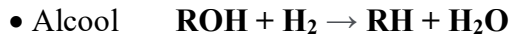


Méthylamine :



III-9-3-Elimination d'oxygène (Hydrogénation des hydrocarbures oxygénés) :

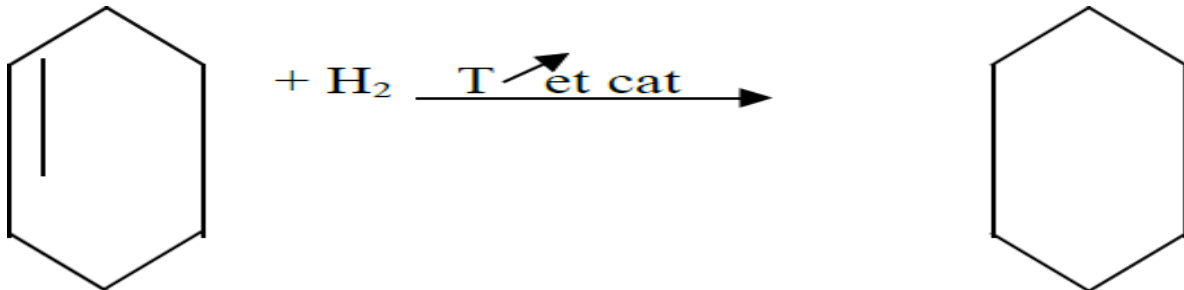
Dans l'unité d'hydrotraitement du naphta, l'oxygène organiquement combiné, comme le phénol, est éliminé par hydrogénation, ce qui produit de l'eau et les molécules aromatiques correspondantes. La réaction est détaillée comme suit :



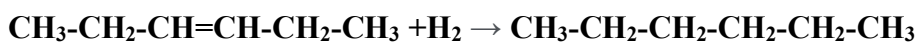
III-9-4-Hydrogénation des oléfines :

Souvent, la saturation des oléfines est pratiquement aussi rapide que la désulfuration. Le naphta de la colonne de distillation ne renferme que des traces d'oléfine. La pression partielle d'hydrogène aux conditions (T, P) du réacteur permet la saturation des oléfines et des dioléfines sans affecter les aromatiques.

• **Oléfines cycliques :**



• **Oléfines linéaire :**



III.9.5. Elimination des halogénures :

Il est possible de décomposer les halogénures organiques dans l'unité d'hydrotraitement de naphta en halogénures d'hydrogène correspondants. Il est bien plus complexe de décomposer les halogénures organiques que de les désulfurer :

**III.9.6. Elimination des métaux :**

L'arsenic (un poison puissant pour le platine), le fer, le calcium, le magnésium, le phosphore, le plomb et le silicium sont des métaux fréquemment détectés dans le naphta. Le fer est principalement présent en haut du lit du catalyseur sous forme de sulfure de fer. Les métaux se déposent sur le catalyseur sans perturber son fonctionnement, car il est spécialement conçu pour supporter ces dépôts.

III.10. Les paramètres du procédé : [12]**III.10.1. Température :**

La définition de la variable température est complexe. Effectivement, d'un côté, la température diminue le long des lits catalytiques adiabatiques en raison de l'endothermicité, et son niveau est mesuré à la valeur souhaitée avant d'être introduit dans le réacteur suivant. Par ailleurs, la température est régulièrement élevée au fil du temps afin de maintenir le NO de sortie constant, même si le catalyseur diminue son activité en raison de son cokage. Les catalyseurs du platforming sont capables de fonctionner dans une variété de températures allant de 480 °C à 530°C.

La hausse de la température entraîne une augmentation du NO, une diminution du rendement et de la désactivation du catalyseur, ainsi qu'une augmentation de la production de légers (C₁, C₂, C₃, C₄), ce qui entraîne une dilution de l'H₂ de recyclage.

III.10.2. Pression :

Lorsque la pression diminue, la sévérité augmente, ce qui entraîne une augmentation du NO, mais plutôt une légère augmentation de la productivité et une diminution des dégâts

Importants qui nécessitent des régénérations fréquentes.

Une évolution vers les basses pressions a été observée après une période de convergence vers les marches à moyenne pression et à longue durée de cycle, ce qui entraîne des performances exceptionnelles en NO et en rendement en halogène et Platformat.

Étant donné que le réacteur final contient habituellement 50 % du catalyseur, il est possible de calculer la pression d'admission du réacteur final.

III.10.3. Vitesse spatiale ou temps de contact :

C'est une caractéristique cinétique qui correspond au taux de séjour de la charge sur le Catalyseur.

La vitesse spatiale est définie comme étant le rapport du débit volumique de la charge sur le volume total du catalyseur.

Une diminution de la vitesse spatiale implique une augmentation du temps de résidence,

Causant :

- Un meilleur indice d'octane.
- Un plus faible rendement en reformat.
- Un cokage plus rapide du catalyseur.

La seule manière de modifier la vitesse spatiale est d'agir sur le débit de charge.

III.10.4. Rapport hydrogène/hydrocarbures : H_2/HC :

La quantité d'hydrogène présente dans le gaz recyclé est exprimée en fonction de la charge introduite.

Il a été constaté qu'une pression d' H_2 élevée est requise et est extrêmement efficace pour prévenir la formation de coke. Le recyclage d'une partie de l' H_2 produit par la formation d'aromatiques permet de garantir cela.

Ce rapport exerce principalement son influence dans le même sens que la pression totale. Dans cette optique, les méthodes semi-régénératives seront utilisées avec des proportions molaires plus élevées que les méthodes régénératives.

Plus le rapport H_2/HC est élevé, plus la stabilité du catalyseur est bonne et plus le naphta passe à travers le lit catalytique.

III.10.5. Influence des charges :

On peut définir les charges en fonction de leurs caractéristiques globales $Kuop$, ou en fonction

De leur famille et du nombre d'atomes de carbone. Les charges naphéniques entraînent des performances bien supérieures à celles des charges paraffiniques.

Si les points initiaux sont faibles, la température d'entrée de charge dans le réacteur (TSOR)

Chapitre IV : Catalyseurs de Reformage Catalytique

IV.1. Introduction :

Les catalyseurs sont des agents qui accélèrent les réactions chimiques tout en restant inchangés à la fin du processus. En plus de leur effet accélérateur, les catalyseurs peuvent également agir sélectivement pour favoriser la formation des produits souhaités [13]. Lorsque le catalyseur se dissout dans le milieu réactionnel, il s'agit d'une catalyse homogène ; lorsque le catalyseur forme une phase distincte de la phase réactionnelle, on parle de catalyse hétérogène. Dans la plupart des cas de catalyse hétérogène, le catalyseur est un solide poreux, et c'est par contact avec ce solide que les réactifs gazeux ou liquides se transforment, d'où le terme "catalyse de contact" utilisé pour décrire ce processus. Actuellement, et probablement pour une période prolongée, la catalyse hétérogène conserve une importance industrielle considérable. En effet, les catalyseurs sont au cœur des processus industriels et conditionnent leur évolution future. La découverte de nouveaux catalyseurs joue un rôle crucial dans le développement de nouveaux procédés.[14]

IV.2. Définition d'un catalyseur :

Un catalyseur se présente généralement sous forme de solide poreux, tel que des bâtonnets ou des billes, et son rôle principal est d'accélérer les réactions chimiques recherchées dans un processus donné. Contrairement aux réactifs, le catalyseur n'est pas consommé dans la réaction : soit il ne participe pas directement à la réaction mais facilite la rupture des liaisons, soit il est régénéré à la fin du processus. Cependant, il n'apparaît pas dans l'équation chimique de la réaction qu'il catalyse. L'action d'un catalyseur repose sur sa surface : les molécules réactives de la charge se déposent sur cette surface ainsi que dans les pores du catalyseur, où elles subissent des transformations. La composition chimique du catalyseur doit être adaptée aux réactions désirées, ce qui explique la diversité des formules catalytiques disponibles. En outre, l'impact d'un catalyseur sur une réaction est appelé catalyse.

IV.3. Catalyse :

IV.3.1. Catalyse homogène :

Une catalyse est qualifiée d'homogène lorsqu'il se mélange complètement avec les réactifs, formant ainsi une seule phase. On peut distinguer deux catégories de catalyseurs homogènes en fonction de leur nature :

Les catalyseurs acides ou basiques, connus sous le nom de catalyse homogène acido-basique.

Les catalyseurs oxydants ou réducteurs, désignés comme catalyse homogène oxydo-réductrice. [15]

IV.3.2. Catalyse hétérogène :

Une catalyse hétérogène est typiquement un solide tandis que la phase réactive peut être soit une solution, soit un gaz. Ce type de catalyse revêt une importance capitale pour l'industrie. Les réactifs se lient à la surface du catalyseur, souvent par des interactions non covalentes ou par adsorption. Ces nouvelles liaisons affaiblissent certaines liaisons internes des molécules réactives, les rendant ainsi plus réactives.

Un paramètre crucial de ce type de catalyseur est sa surface spécifique : puisque la réaction se déroule à la surface du catalyseur, une surface maximale est souhaitable, avec un minimum de matériau, afin de limiter les coûts. Les catalyseurs sont généralement onéreux, donc pour réduire leur utilisation, ils sont souvent appliqués en fine couche sur des grains de support, comme de l'alumine. Ainsi, le support confère la résistance mécanique tout en évitant d'avoir des grains entièrement composés de matériau catalytique. [16]

IV.3.3. Catalyseur enzymatique :

Les enzymes, qu'elles soient des protéines ou des acides nucléiques, possèdent un site actif où le substrat (ou réactif) se lie et subit une transformation en produit. Chaque enzyme est spécifique à un substrat donné et ne peut donc catalyser aucune autre molécule. Par exemple, une oxydase ne peut effectuer qu'une oxydation, une hydrolase ne peut que catalyser une hydrolyse, et une transférase ne peut que transférer un groupe chimique, et ainsi de suite. [17]

Principaux types de catalyseurs.					
	Métaux	Sulfures	Oxydes	Ions supportés	Acides
Principales phases actives	Ni, Co, Fe Pd, Rh, Ru Pt, Ir Cu, Ag	Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈ MoS ₂ WS ₂	ZnO CuO, Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , MoO ₃	Ni ²⁺ Mo ⁺⁶ Cr ³⁺ Ti ³⁺ Zr ⁴⁺ Re ⁷⁺	Alumine modifiée (Cl, F) Silice-alumine Silice-magnésie Acide phosphorique supporté Zéolithes Résines sulfoniques
Réactions	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses Oxydations Cyclisations	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses	Oxydations Hydrogénations Déshydrogénations Cyclisations	Oligomérisations Métathèses Polymérisations Oxychlorations	Hydratations Déshydratations Éthérifications Isomérisations Oligomérisations Alkylations Craquage Estérifications
Principales applications industrielles	Synthèse de l'ammoniac Raffinage pétrolier Hydrogénations en chimie fine Postcombustions (1) Oxydations ménagées Production du gaz de synthèse	Hydrotraitements en raffinage (2) Hydrocraquage	Oxydations Synthèse du méthanol Destruction de SO _x /NO _x Production d'oléfines	Dimérisation des oléfines Métathèses Polymérisation de l'éthylène Polymérisation du propylène Polymérisation du chlorure de vinyle	Production d'éthers composants de l'essence Craquage catalytique Alkylation de l'isobutane par les oléfines Alkylation des aromatiques Isomérisation de paraffines et d'alkylaromatiques
(1) Pots catalytiques en automobile. (2) En particulier: hydrodésulfuration (HDS) hydrodésazotation (HDN) et hydrodémétallation (HDM).					

Tableau 4. 1:Principaux types de catalyseurs

IV.4. Mode d'action d'un catalyseur :

Un catalyseur agit en altérant le mécanisme réactionnel d'une réaction donnée, ce qui signifie qu'il modifie la séquence d'étapes par laquelle les réactifs se transforment en produits. Contrairement aux facteurs cinétiques tels que la température et les concentrations, qui influent sur la probabilité

des collisions efficaces entre les molécules réactives, le catalyseur intervient en facilitant la transformation à travers un chemin réactionnel constitué d'étapes plus rapides. [17]

Pour illustrer, considérons une réaction d'hydrocarbures. Un catalyseur spécifique pourrait, par exemple, abaisser l'énergie d'activation nécessaire pour briser les liaisons entre les atomes de carbone et d'hydrogène dans les molécules de réactifs. En conséquence, cela faciliterait la formation de liaisons entre ces atomes pour produire les produits désirés, tels que des composés plus complexes ou des produits de combustion.

De plus, le catalyseur lui-même reste inchangé à la fin de la réaction, ce qui signifie qu'il peut être récupéré et réutilisé pour accélérer de nouvelles transformations chimiques. Cette capacité à agir de manière sélective et efficace dans les réactions chimiques est cruciale dans de nombreux processus industriels liés aux hydrocarbures, comme la production de carburants, la conversion de produits pétroliers et la synthèse de composés organiques utiles. En comprenant pleinement le mode d'action des catalyseurs dans ces contextes, les étudiants en hydrocarbures peuvent contribuer à optimiser les processus et développer de nouvelles technologies pour répondre aux défis de l'industrie.

IV.4.1. Transport des réactifs :

La distribution des réactifs sur le catalyseur implique leur passage à travers ses pores, comprenant à la fois une surface externe et une surface interne due à sa porosité. Cette porosité forme un réseau de tunnels, des pores macroscopiques plus larges distribuant les réactifs vers des pores plus petits, appelés micropores, afin de minimiser les obstructions. Le transport des réactifs se déroule en deux étapes : d'abord la diffusion externe dans la phase fluide environnante, puis la diffusion à travers les pores du catalyseur. [13]

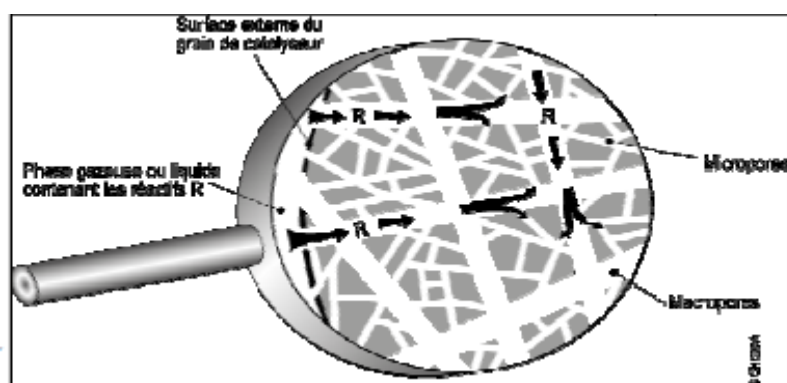


Figure 4. 1:diffusion des réactifs sur le catalyseur [13]

IV.4.2. Phénomène catalytique : [13]

Le processus catalytique peut être divisé en trois phases distinctes :

- L'adhésion des réactifs sur des sites actifs spécifiques de la surface du catalyseur.

- La transformation chimique se produit sur cette surface (à l'état adsorbé).
- Les produits sont ensuite libérés de la surface active par désorption.

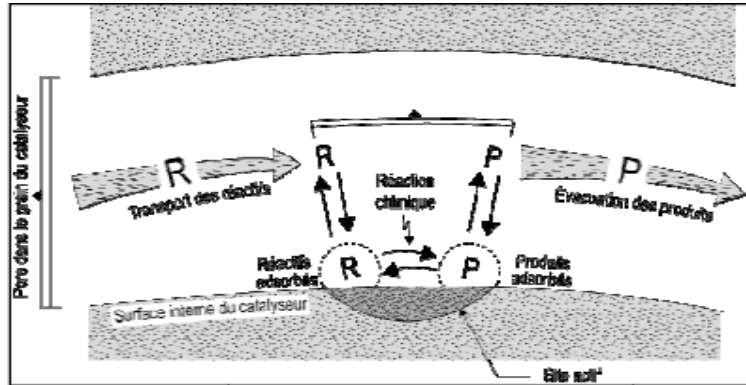


Figure 4. 2:phénomène catalytique du catalyseur [13]

IV.4.3. Evacuation des produits :

La diffusion des molécules de produit se produit lorsqu'elles retournent à l'extérieur du grain, passant d'abord par les micropores puis les macropores. Cette concentration plus élevée dans les grains est due à leur lieu de création. Ainsi, la surface d'un catalyseur revêt une importance capitale, car son efficacité dépend de sa surface plutôt que de sa masse. Une plus grande surface offre davantage de sites actifs, mais seule une surface facilement accessible aux réactifs, permettant une désorption rapide des produits, garantit une utilisation optimale de cette surface active.

L'accélération des réactions repose sur la réactivité accrue des molécules adsorbées sur une surface catalytique appropriée, par rapport à leur état en phase gazeuse, liquide ou mixte [13].

IV.5. Détermination des propriétés catalytiques des catalyseurs :

- **La sélectivité :**

Cette caractéristique évalue la capacité du catalyseur à favoriser principalement la conversion des réactifs en un produit spécifique parmi plusieurs réactions concurrentes. Une sélectivité accrue conduit à des rendements améliorés du produit souhaité en réduisant au minimum les réactions secondaires indésirables. [18]

- **L'activité :**

Ce terme fait référence à la température à laquelle le catalyseur doit fonctionner pour produire un produit de qualité définie. Cette température est désignée par l'acronyme WAIT (Weighted Average Inlet Temperature), et la qualité du produit est déterminée par le NO (Indice d'octane) du réformât. Cette activité est exprimée en degrés Celsius. [19]

Une activité efficace se manifeste par une réaction rapide, ce qui permet soit d'utiliser une faible quantité de catalyseur, soit de fonctionner à des conditions de fonctionnement moins rigoureuses, notamment à une température relativement basse. De plus, une activité accrue permet d'augmenter le débit de charge tout en maintenant la quantité de catalyseur constante. [13]

- **La stabilité :**

Se caractérise par la période pendant laquelle l'activité et la sélectivité du catalyseur demeurent constantes. En effet, ces caractéristiques changent plus ou moins rapidement au fil du temps. [13]

IV.6. Principe bi fonctionnel :

Les catalyseurs de reformage catalytique qui doivent favoriser ces deux types de mécanisme, présentent deux types d'activités :

- **La fonction acide :**

Facilité offerte par le support qui favorise les réactions d'isomérisation et de cyclisation. Il contribue à la réorganisation du squelette carbone du réactif. On considère que les liaisons carbone-carbone sont rompues sur les sites acides de l'alumine chlorée. Il réduit de manière significative les réactions de craquage et stabilise également la dispersion élevée du platine en formant un complexe avec le platine et l'oxyde d'aluminium. [13]

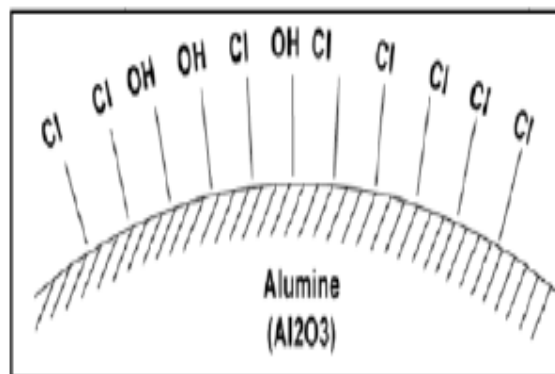


Figure 4. 3: support dalumine

- **La fonction métallique :**

La fonction hydrogénante - déshydrogénante implique des transferts d'hydrogène grâce à la présence d'un métal actif et stable à des températures de réaction de 500°C. Cela active les liaisons carbonehydrogène des molécules en contact avec l'agrégat, ce qui favorise la formation d'aromatiques et l'hydrogénation des oléfines intermédiaires, évitant ainsi la cokéfaction.

IV.7. Fonctions du catalyseur :

Les réactions chimiques que l'on cherche à favoriser dans le reformage catalytique font appel à deux mécanismes de base qui sont les suivants :

- La déshydrogénation et l'hydrogénation assurée par la fonction métal due au Pt, qui interviennent aussi bien dans les réactions d'aromatization que dans les réactions de modification de structure des molécules. Dans ce dernier cas le mécanisme intervient au stade intermédiaire
- Les modifications de structure des molécules assurée par la fonction acide due au support (Al_2O_3), qui interviennent en particulier dans les réactions de cyclisation des paraffines, d'isomérisation et d'hydrocraquage.

Il est à signaler que la déshydrogénation des naphthènes cyclohexaniques en aromatiques ne fait appel qu'au premier mécanisme. Toutes les autres transformations nécessitent l'intervention des deux mécanismes

En conséquence, on comprend que les catalyseurs de reformage catalytique qui doivent favoriser ces deux types de mécanisme, présentent deux types d'activité, ils sont bifonctionnels. [6]

IV.8. Performances du catalyseur :

Pour obtenir des performances catalytiques optimales, il est essentiel que les deux fonctions soient accessibles simultanément aux réactifs adsorbés à la surface. En ce qui concerne la fonction métallique hydro-déshydrogénante, cela implique que le métal reste dispersé, évitant ainsi toute condition susceptible de provoquer le frittage des atomes métallique, c'est-à-dire la réagglomération des cristallites de platine sur la surface du catalyseur, ce qui entrainerait la formation d'agrégat de faible surface. La préservation de l'accessibilité du métal est essentielle pour éviter le cokage, tandis que son maintien actif requiert une limitation des poisons qui peuvent inhiber sa fonction. Pour ce qui est de la fonction acide, maintenir un taux de chlore adéquat nécessite un apport continu et contrôlé pour compenser la perte de chlore par les gaz, notamment par l'eau. Cet équilibre délicat est crucial pour le fonctionnement du catalyseur. De plus, les dépôts de coke peuvent entraver cette fonction en limitant les surfaces disponibles pour la fixation du chlore. [13]

IV.9. Equilibre eau / chlore:

L'équilibre entre l'eau et le chlore dans le système des réacteurs est crucial pour influencer l'activité et la sélectivité du catalyseur, et donc le rendement des produits désirés (aromatiques). Les faibles débits d'eau dans la section réactionnelle maintiennent cet équilibre.[20]

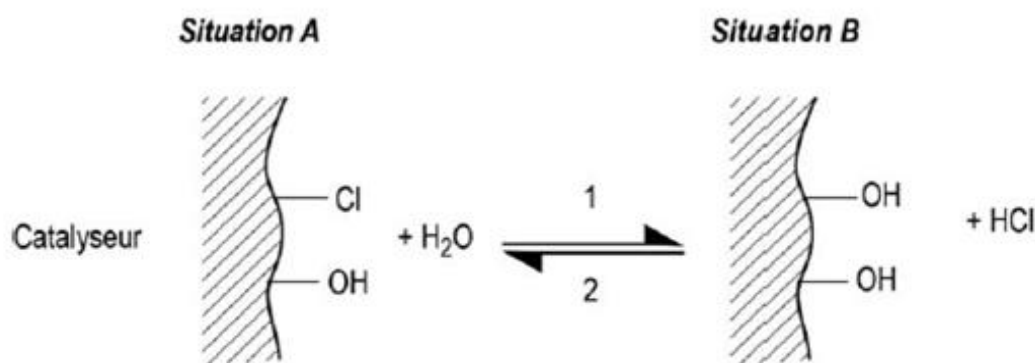


Figure 4. 4: Equilibre d'éluion du chlore sur le catalyseur de reformage

- Dans la situation A, on observe la présence de chlore adsorbé et d'eau libre dans le gaz.
- Dans la situation B, le chlore est élué grâce à l'eau qui, elle, se fixe sur le catalyseur.
- Le sens 1 de la réaction implique l'adsorption d'eau et le retrait du chlore.
- Le sens 2 représente l'inverse : l'adhésion du chlore et la libération de l'eau.

Un équilibre dynamique se forme pour maintenir constant ou modifier la proportion de chlore et de groupes -OH à la surface de l'alumine.[13]

IV.10. Maintien des performances du catalyseur:

Le maintien de l'équilibre eau-chlore permet de maintenir l'activité du catalyseur

-L'eau :

Le catalyseur utilisé dans le reforming requiert une faible quantité d'eau, généralement de l'ordre de quelques parties par million (ppm), pour garantir une dispersion optimale du chlore et un bon état d'hydratation de l'alumine. L'eau joue également un rôle dans la neutralisation de l'acidité du catalyseur, réduisant ainsi la cyclisation des paraffines, une réaction cruciale pour la production d'aromatiques. Un manque d'eau entraînera un craquage excessif catalysé par les fonctions métalliques, entraînant une surproduction de composés C_1 et C_2 , réduisant la pureté de l'hydrogène dans le gaz de recyclage et diminuant la production de GPL, bien que le rendement en liquide soit peu affecté. En revanche, un excès d'eau entraînera le lessivage du chlore du catalyseur, ce qui diminuera ses performances.[20]

-Le chlore :

Une concentration de chlore de 1% en poids sur le catalyseur garantit son acidité optimale. Habituellement, une charge de 1 à 3 ppm de chlore est nécessaire pour maintenir ce seuil.

Le chlore agit comme un catalyseur pour l'isomérisation des naphthènes C_5 en naphthènes C_6 et des paraffines normales en iso-paraffines. Ainsi, il est crucial d'injecter la bonne quantité de chlore pour maintenir une acidité idéale du catalyseur. Un manque de chlore entraînera une baisse

d'activité du catalyseur, ce qui se traduira par un faible indice d'octane du produit reformé et une réduction de la dispersion du platine due au frittage. Cette baisse peut être compensée par une augmentation de la température de fonctionnement des réacteurs (3°C pour chaque 0,1% de déficit en poids de chlore), mais cela entraînera une diminution du rendement en liquide par rapport à une concentration de chlore optimale.

Augmenter la température pour compenser le faible niveau de chlore entraîne une dégradation rapide des performances du catalyseur et une réduction de la durée du cycle opératoire.

Cependant, un excès de chloration du catalyseur accroît l'isomérisation et le craquage, ce qui entraîne une augmentation de l'indice d'octane du produit reformé à une température donnée. Cependant, les rendements en reformât et en hydrogène diminuent, tandis que le rendement en gaz augmente.

La teneur en chlore du catalyseur est ajustée par deux moyens :

- l'injection de DCP en cas de déficit pour réintégrer le chlore dans le support et maintenir une concentration de 1%,
- l'ajout d'eau en cas de surchloration.[20]

IV.11. Causes de la désactivation des catalyseurs:

- **Causes physiques:**

L'agglomération des cristallites par frittage est la principale cause physique du vieillissement des catalyseurs. Ce processus réduit de manière significative la surface active (métaux, sulfures) et parfois la surface spécifique totale (supports oxydes). La fracturation des grains de catalyseur, ainsi que leur attrition ou abrasion, entraînent une augmentation de la perte de charge (dans un lit fixe) ou la production de fines particules (dans un lit mobile ou fluide), rendant l'opération industrielle non viable. Le colmatage de la macroporosité externe par des impuretés de la charge est également une cause de désactivation des catalyseurs.[14]

- **Formation de coke:**

Elle est due aux composés oléfiniques et dioléfiniques, dont la formation peut être limitée en abaissant la température, en augmentant la pression et en élevant le rapport hydrogène/hydrocarbures dans le réacteur. Elle dépend également de la nature de la charge, de sa teneur en hydrocarbures polycycliques et en molécules à longues chaînes. Le coke a pour effet de réduire la surface active du catalyseur, entraînant une baisse progressive de la conversion. Pour remédier à cet inconvénient, on commence par augmenter lentement la température. Lorsque la température maximale supportable par le catalyseur est atteinte, il est nécessaire d'arrêter l'opération pour régénérer le catalyseur. La quantité de coke peut varier de 1 à 14 % de la masse du catalyseur, selon les conditions et le type de réacteur.[21]

IV.12. L'empoisonnement par des impuretés:

• Poisons permanents:

Certains contaminants endommagent les fonctions du catalyseur et ne peuvent pas être éliminés lors de la régénération :

-Plomb : provient du traitement de certains produits éthyloxy, avec une teneur maximale admissible de quelques ppb.

-Mercure : peut être présent dans l'hydrogène pur utilisé au démarrage.

-Cuivre : peut provenir de la corrosion des échangeurs à eau de mer.

-Arsenic : naturellement présent dans certains bruts, avec une teneur maximale admissible de quelques ppb.

-Sodium : empoisonne irréversiblement le support d'alumine en réagissant avec ses sites -OH, rendant le catalyseur inactif.

La contamination peut se produire lors des régénérations lorsque le gaz de recyclage est lavé par une solution de soude[13]

Poisons temporaire:

N'entraînent qu'une modification momentanée de l'activité et de la sélectivité du catalyseur :

- Soufre : Dans les conditions de fonctionnement, les composés sulfurés se décomposent en H_2S , sulfonant le platine du catalyseur, qui devient inactif pour l'hydrogénation et la déshydrogénation. Pendant la régénération, le soufre transformé en trioxyde de soufre (SO_3) attaque l'alumine, nuisant à la redispersion du platine (sulfatation de l'alumine). Le sulfate d'alumine, en présence d'hydrogène, se transforme lentement en alumine et en H_2S , ce qui empoisonne le platine du catalyseur.
- Azote : Les composés organiques azotés présents dans la charge se décomposent en ammoniac (NH_3) dans l'unité. L'ammoniac, de nature basique, neutralise l'acidité du catalyseur, entraînant une perte de chlore sous forme de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) gazeux. Ce chlorure d'ammonium peut se déposer sous forme solide dans les parties froides de l'installation (ballon séparateur, compresseur de recyclage, tête de la colonne de stabilisation, etc.), nécessitant des opérations périodiques de lavage des sels. Cette situation augmente la consommation de chlore, ce qui conduit à limiter la teneur en composés azotés à moins de 1 ppm en masse d'azote par rapport à la charge.
- Eau et chlore : Bien que nécessaires au bon fonctionnement du catalyseur, l'eau et le chlore peuvent agir comme des poisons s'ils sont en quantité excessive. L'eau, due à l'humidité de la charge ou à la décomposition de composés oxygénés, est présente à l'état gazeux dans le gaz de recyclage. La teneur en eau, exprimée en ppm volume, varie généralement entre 5 et 30 ppm volume et reflète l'humidité dans la section réactionnelle.[13]

IV.13. Vieillessement du catalyseur et sa régénération:

La dégradation des performances se manifeste par :

- Une perte de rendement en réformât.
- Une diminution du rendement en hydrogène.
- Une augmentation de la production de gaz légers, entraînant une baisse de la pureté du gaz de recyclage et de l'hydrogène, utilisés dans d'autres unités ou recyclés dans le reformage.

Lorsque les performances deviennent inacceptables (température maximale atteinte, opération non rentable, etc.), il est nécessaire de régénérer le catalyseur pour retrouver, au moins partiellement, ses performances initiales.[13]

Chapitre V : Partie Calcul

Avant la réhabilitation des unités de production des carburants, le système de control appliqué était pneumatique. Actuellement, le système est du type DCS qui nous donne directement les débits volumiques.

V.1.Calcul du bilan matière et rendements des produits :

V.1.1. Débits massiques des constituants liquides :

$$Q_m \text{ (t/h)} = Q_v \text{ (m}^3\text{/h)} \times d^{15}_{réelle} \times \text{facteur de correction (k)}$$

Avec Q_v : débit volumique des constituants liquides en $\text{m}^3\text{/hr}$

V.1.2. Débits massiques des constituants gazeux :

$$Q_m\text{(t/h)} = Q_v \text{ (m}^3\text{/h)} \times d^{15}_{Sch, r} \times \text{fact de correction (k')} \times 10^{-3}$$

Avec Q_v : débit volumique des constituants gazeux en $\text{m}^3\text{/h}$

V.1.3. Rendements des produits :

$$\eta = (Q_{produit} / Q_{charge}) * 100$$

V.1.4. Résultats des calculs : Les tableaux suivants représentent le calcul des débits massiques des gaz et des liquides ainsi que les rendements des produits pendant une période allant de 01/02/2024 au 03/03/2024.

	Charge HSRN	Unifinat	Reformat	12D6 Liq G.P.L Vers U13
Instrument	12FRC1	12FRC9	12FR15	12FR13
$d^{15}_{désign}$	0.743	0.739	0.780	0.58
T_{des} (°C)	38	121	38	38

Tableau 5. 1:Données de base pour les constituants liquides

	12D1 Gaz	12D2 Gaz Vers 11C7	12D6 Gaz	Gaz Vers Hydrobon	Gaz de recyclage
Instrument	12FR2	12FR3	12FR12	12FR36	12FRAL8
T_{des} (°C)	38	38	38	74	74
$d^{15}_{Sh,des}$	0.235	1.05	1.09	0.1814	0.306
P_{des} (Kg/cm ²)	17.8	10.5	16.8	25	25

Tableau 5. 2:Données de base pour les constituants gazeux

Les tableaux suivants représentent le bilan matière de l'unité de reformage catalytique :

		Flux entrant		Flux sortant		
		Charge HSRN	Gaz Vers Hydrobon	12D2 Gaz Vers 11C7	12D1 Gaz	Unifinat
01/02/2024	Débit massique (t/hr)	41.2132	1.2739	0.4043	1.0075	41.0753
	Rendement (%pds)				2.37	96.67
15/02/2024	Débit massique (t/hr)	41.2132	1.6776	0.4058	1.0075	41.4775
	Rendement (%pds)				2.34	96.70
03/03/2024	Débit massique (t/hr)	40.9111	1.6262	0.3967	1.2257	40.9149
	Rendement (%pds)				2.88	96.18

Tableau 5. 3: Bilan matière de la section hydrobon

		Flux entrant	Flux intermédiaire	Flux sortant			
		Unifinat	Gaz de recyclage	12D6 Gaz	Gaz Vers Hydrobon	12D6 Liq G.P.L Vers U13	Reformat
01/02/2024	Débit massique (t/hr)	41.0753	15.1815	0.255	1.2739	0.0523	33.048
	Rendement (%pds)					0.12	80.45
15/02/2024	Débit massique (t/hr)	41.4775	18.1967	0.2028	1.6776	0,0660	32.742
	Rendement (%pds)					0.15	78.93
03/03/2024	Débit massique (t/hr)	40.9149	13.1421	0.1769	1.6262	2.4176	33.221
	Rendement (% pds)					5.90	81.19
Design	Rendement (%pds)						84

Tableau 5. 4: Bilan matière de la section reforming

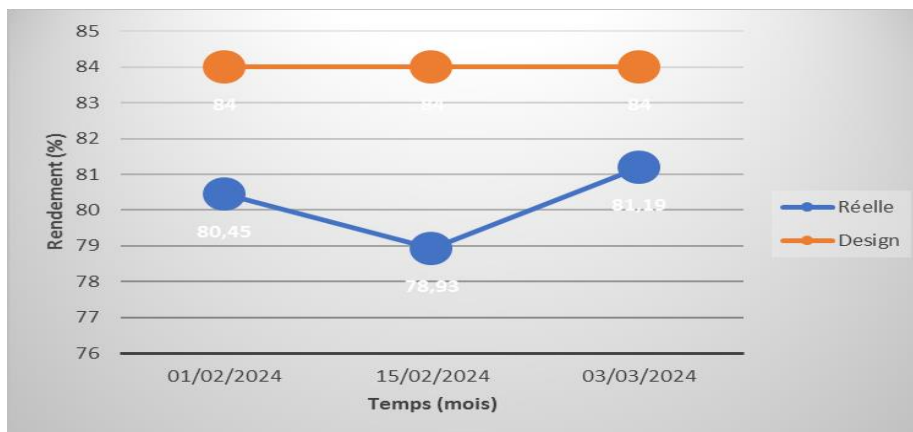


Figure 5. 1 Evolution du rendement de reformat

Interprétation des résultats :

On remarque que le rendement du reformat est stable, il subit un abaissement lors de la deuxième période. Ensuite il reprend sa valeur stable qui est entre 80% et 81 %.

Dans notre cas, le catalyseur R86 après la régénération nous donne un rendement proche de celui du design c’est à dire le catalyseur fonctionne bien.

V.2.Calcul des taux de conversion et des rendements des familles d’hydrocarbures :

Ce calcul permet de voir l’évolution des familles d’hydrocarbures dans chaque réacteur pendant la période allant de 01/02/2024 au 03/03/2024.

Le tableau 5.5 représente la composition en paraffines, oléfines, naphthènes et aromatiques (PONA) dans la charge et dans le reformat.

		P	O	N	A	Débit volumique
		%Vol				m ³ /h
01/02/2024	Unifinat	59.19	Traces	30.21	10.60	55.8
	Reformat	34.80	0.10	10.20	54.90	41.12
15/02/2024	Unifinat	58.75	Traces	30.95	10.30	55.4
	Reformat	30.28	0.10	11.82	57.90	42.87
03/03/2024	Unifinat	60.15	Traces	29.65	10.20	55.6
	Reformat	32.48	0.10	9.42	58	44.5

Tableau 5. 5:Composition en paraffines, oléfines, naphthènes et aromatiques (PONA) dans la charge et dans le reformat.

V.2.1. Taux de conversion des familles d’hydrocarbures dans les trois réacteurs de la section de reforming :

V.2.1. a. Taux de conversion total des familles hydrocarbures lors du reformage de l’unifinat en reformat (T_{total}) :

Donnée par les formules suivantes :

$$T_{total P} = (\Delta P / P_{unifinat}) * 100$$

$$T_{total N} = (\Delta N / N_{unifinat}) * 100$$

$$T_{total A} = (\Delta A / A_{reformat}) * 100$$

ΔP : Le débit volumique des paraffines transformées.

ΔN : Le débit volumique des naphènes transformées.

ΔA : Le débit volumique en aromatiques transformées.

$P_{unifinat}$, $N_{unifinat}$, $A_{unifinat}$: Les débits volumiques des familles hydrocarbures dans la charge .

$P_{reformat}$, $N_{reformat}$, $A_{reformat}$: Les débits volumiques des familles hydrocarbures dans reformat.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5-6 :

	Débit volumique (m ³ /h)			Taux de conversion total (% Vol)		
	ΔP	ΔN	ΔA	T _{total P}	T _{total N}	T _{total A}
01/02/2024	-18.7182	-12.6629	16.6600	-56.6736	-75.1189	73.7991
15/02/2024	-19.5664	-12.0790	19.1155	-60.1164	-70.4470	77.0112
03/03/2024	-18.9898	-12.2935	20.1388	-56.7819	-74.5720	78.0271

Tableau 5. 6: Taux de conversion total des familles d’hydrocarbures

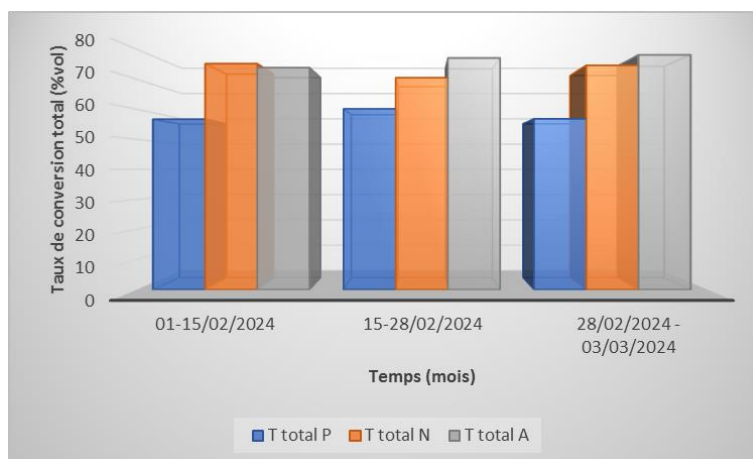


Figure 5. 2: Taux de conversion total des familles d’hydrocarbures

Observation :

Ce graphe représente le taux de conversion total des familles d’hydrocarbures, une conversion moyenne des naphthènes, et l’accroissement en parallèle des aromatiques et une conversion moyenne des paraffines dues au premier démarrage de l’unité après régénération.

V.2.1 .b.Taux de conversion des familles hydrocarbures dans chaque réacteur :

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.7 :

❖ **En aromatiques :** donnée par la formule suivante :

$$T_{A1}=(\Delta T 1 /\Delta T \text{ total}) * T_{\text{total A}}$$

$$T_{A2}=(\Delta T 2 /\Delta T \text{ total}) * T_{\text{total A}}$$

$$T_{A3}=(\Delta T 3 /\Delta T \text{ total}) * T_{\text{total A}}$$

T_{A1}, T_{A2}, T_{A3}: Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur.

ΔT total : La somme des différences de température dans chaque réacteur.

	ΔT total	ΔT 1	ΔT 2	ΔT 3	T _{A1}	T _{A2}	T _{A3}
	°C				%Vol		
01/02/2024	-124.42	-74.7	-32	-17.72	44.3079	18.9806	10.5105
15/02/2024	-118.91	-72.17	-31.14	-15.6	46.7403	20.1675	10.1032
03/03/2024	-119.46	-72.53	-31.12	-15.81	47.3740	20.3264	10.3265
Design					65-70	20-30	05-10

Tableau 5. 7:Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur

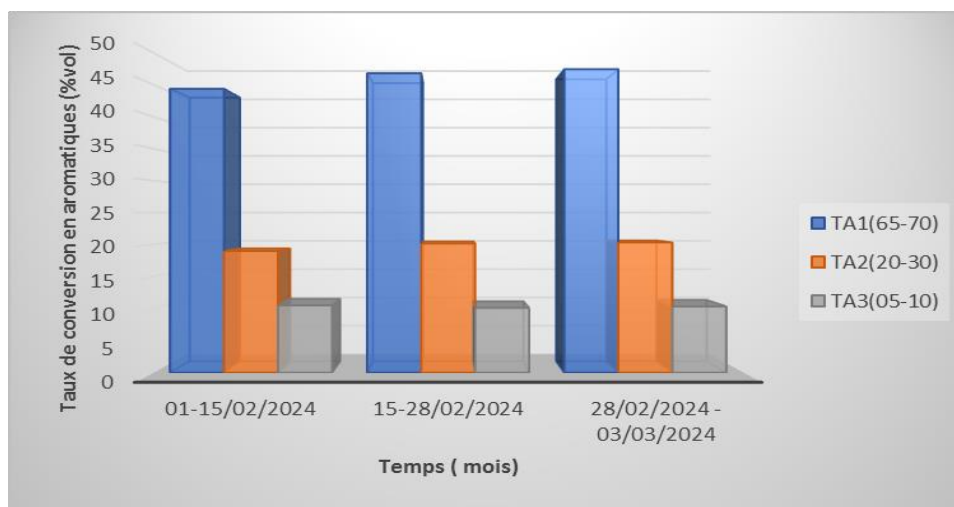


Figure 5. 3:Taux de conversion en aromatiques dans chaque réacteur

Observation :

Cet histogramme représente le taux de conversion des aromatiques dans chaque réacteur, 47 % de la répartition de la conversion en aromatique a été effectué dans le premier réacteur alors nous remarquons que la différence de température est supérieure au 72°C ce qui résulte le bon déroulement de la réaction principale de déshydrogénation des naphènes en aromatique qui a une forte endo-thermicité.

❖ **Des naphènes :** donnée par la formule suivante :

$$T_{N1} = (\Delta T 1 / \Delta T \text{ total}) * T_{\text{total N}}$$

$$T_{N2} = (\Delta T 2 / \Delta T \text{ total}) * T_{\text{total N}}$$

$$T_{N3} = (\Delta T 3 / \Delta T \text{ total}) * T_{\text{total N}}$$

T_{N1} , T_{N2} , T_{N3} : Taux de conversion des naphènes dans chaque réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.8

	ΔT total	ΔT 1	ΔT 2	ΔT 3	T_{N1}	T_{N2}	T_{N3}
	°C				% Vol		
01/02/2024	-124.42	-74.17	-32	-17.72	-44.780	-19.3200	-10.6984
15/02/2024	-118.91	-72.17	-31.14	-15.6	-42.756	-18.4485	-9.2420
03/03/2024	-119.46	-72.53	-31.12	-15.81	-45.276	-19.4264	-9.8692
Design					70 – 80	15 - 20	5 – 10

Tableau 5. 8: Taux de conversion des naphènes dans chaque réacteur

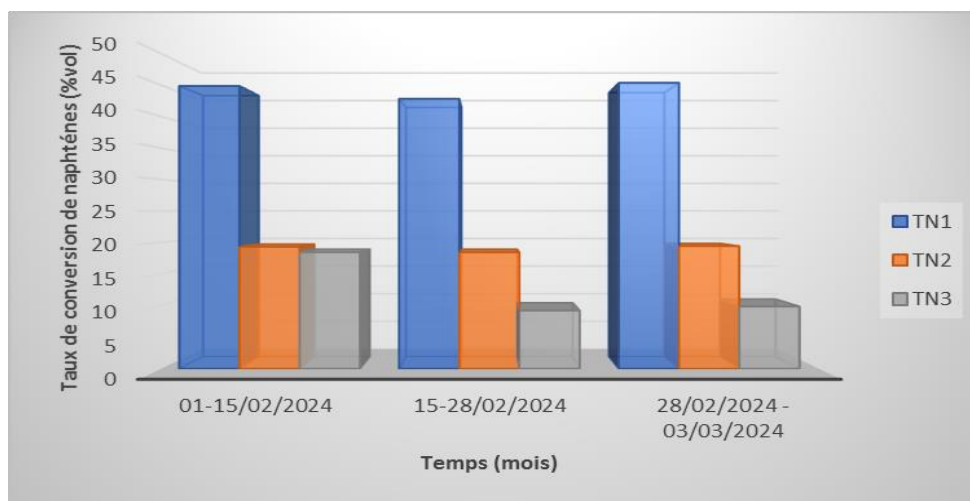


Figure 5. 4: Taux de conversion des naphènes dans chaque réacteur

Observation :

Cet histogramme représente le taux de conversion des Naphtènes dans chaque réacteur, nous remarquons que l'évolution de la conversion des naphènes avec le temps est remarquable ce qui signifie que le catalyseur il est sélectif et actif.

❖ **Des paraffines :** donnée par la formule suivante :

$$T_{P1} = (\Delta T 1 / \Delta T \text{ total}) * T_{\text{total P}}$$

$$T_{P2} = (\Delta T 2 / \Delta T \text{ total}) * T_{\text{total P}}$$

$$T_{P3} = (\Delta T 3 / \Delta T \text{ total}) * T_{\text{total P}}$$

T_{P1} , T_{P2} , T_{P3} : Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.9.

	ΔT total	ΔT 1	ΔT 2	ΔT 3	T_{P1}	T_{P2}	T_{P3}
	°C				%Vol		
01/02/2024	-124.42	-74.7	-32	-17.72	-34.0260	-14.5760	-8.0715
15/02/2024	-118.91	-72.17	-31.14	-15.6	-36.4864	-15.7432	-7.8867
03/03/2024	-119.46	-72.53	-31.12	-15.81	-34.4750	-14.7920	-7.5148
Design					30-40	10-20	0-5

Tableau 5. 9: Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur

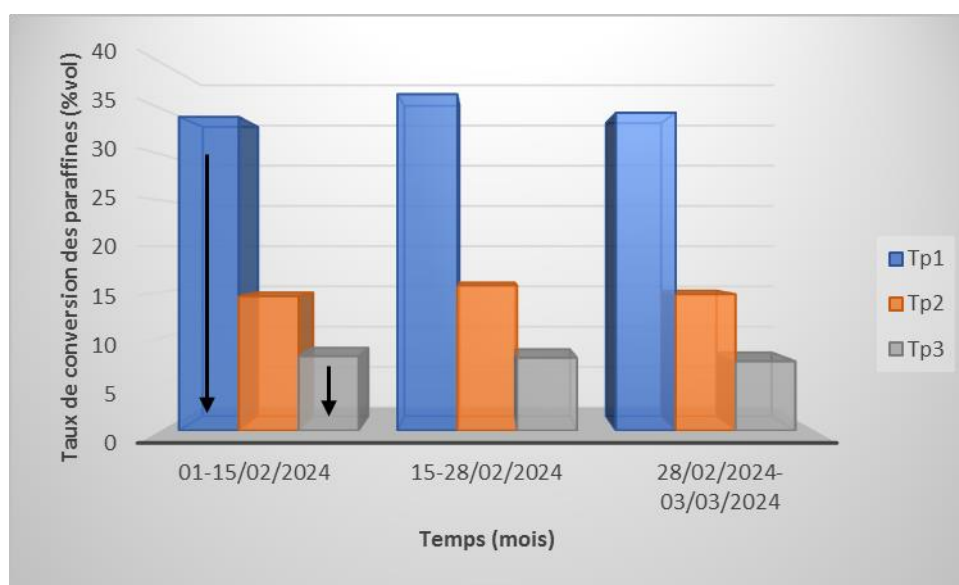


Figure 5. 5: Taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur

Observation :

Cet histogramme représente le taux de conversion des paraffines dans chaque réacteur, nous résumons que la conversion s'évolue avec le temps après la régénération, 34% de la conversion aura lieu du premier réacteur.

V.2.2 Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur :

Sont donnés par les formules suivantes :

➤ **Pour le premier réacteur**

$$\eta_{A1} = ((A_{unifinat} + (T_{A1}/T_{total A}) * \Delta A) / Q_{unifinat}) * 100$$

$$\eta_{N1} = ((N_{unifinat} - (T_{N1}/T_{total N}) * \Delta N) / Q_{unifinat}) * 100$$

$$\eta_{P1} = ((P_{unifinat} - (T_{P1}/T_{total P}) * \Delta P) / Q_{unifinat}) * 100$$

➤ **Pour le deuxième réacteur**

$$\eta_{A2} = \eta_{A1} + ((T_{A2}/T_{total A}) * \Delta A / Q_{unifinat}) * 100$$

$$\eta_{N2} = \eta_{N1} - ((T_{N2}/T_{total N}) * \Delta N) / Q_{unifinat}) * 100$$

$$\eta_{P2} = \eta_{P1} - ((T_{P2}/T_{total P}) * \Delta P) / Q_{unifinat}) * 100$$

➤ **Pour le dernier réacteur**

$$\eta_{A3} = \eta_{A2} + ((T_{A3}/T_{total A}) * \Delta A / Q_{unifinat}) * 100$$

$$\eta_{N3} = \eta_{N2} - ((T_{N3}/T_{total N}) * \Delta N / Q_{unifinat}) * 100$$

$$\eta_{P3} = \eta_{P2} - ((T_{P3}/T_{total P}) * \Delta P / Q_{unifinat}) * 100$$

V.2.2 Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur :

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.10

	1 ^{ère} Réacteur			2 ^{ème} Réacteur			3 ^{ème} Réacteur		
	η_{A1}	η_{N1}	η_{P1}	η_{A2}	η_{N2}	η_{P2}	η_{A3}	η_{N3}	η_{P3}
	% Vol								
01/02/2024	28.52	16.68	39.04	36.19	10.84	30.41	40.44	7.60	25.63
15/02/2024	31.24	17.71	37.31	40.27	12.00	28.06	44.79	9.13	23.42
03/03/2024	32.19	16.22	39.41	41.62	10.46	30.51	46.41	7.53	25.98

Tableau 5. 10: Rendements des familles d'hydrocarbures dans chaque réacteur

Les graphes suivants représentent l'écart des rendements des familles d'hydrocarbures dans les trois réacteurs.

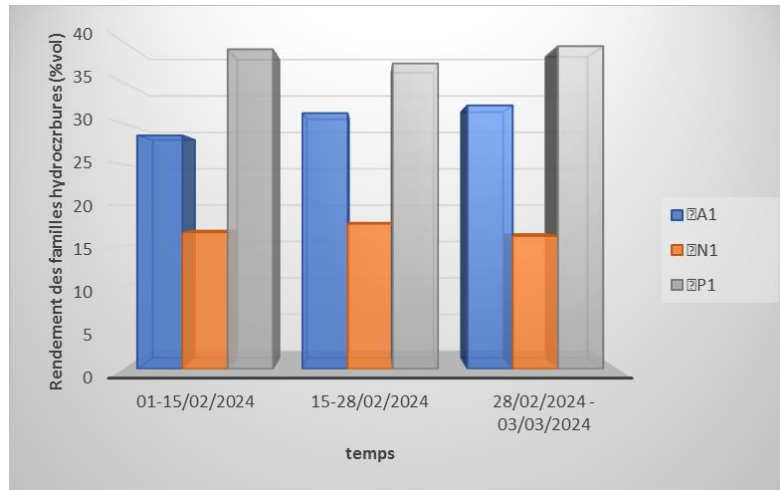


Figure 5. 6: représente l'évolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans le premier réacteur.

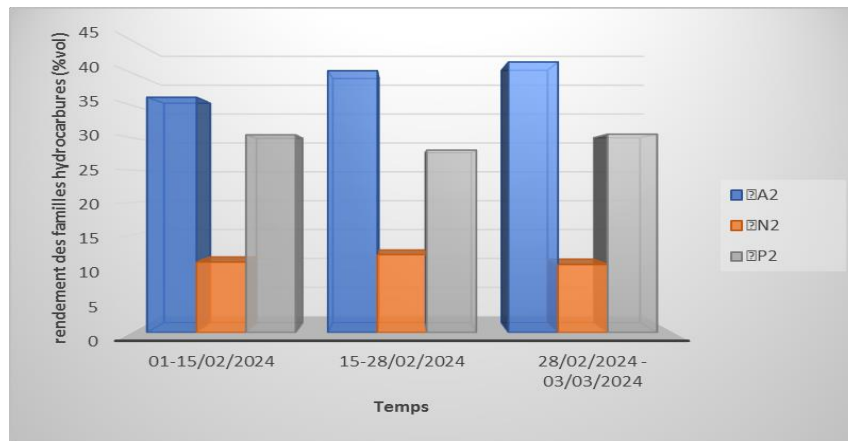


Figure 5. 7:représente l'évolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans le deuxième réacteur

- Le graphe 5.8 représente l'évolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans le troisième réacteur :

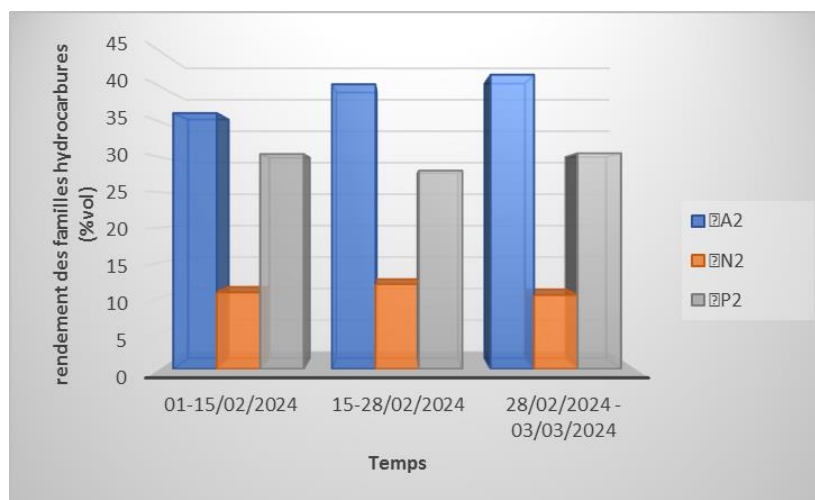


Figure 5. 8:l'évolution du rendement des familles d'hydrocarbures dans le troisième réacteur

Interprétation des résultats :

Ces graphiques illustrent les différences de rendement entre les familles d'hydrocarbures dans les trois réacteurs, attribuables à deux principaux facteurs :

- Une conversion rapide et quasiment totale des naphènes dans le premier réacteur, accompagnée d'une augmentation concomitante des aromatiques. Ceci suggère que la réaction principale dans ce réacteur est la déshydrogénation des naphènes, qui est la plus rapide.
- Une faible transformation des paraffines dans les trois réacteurs, expliquée par la faible vitesse de la réaction de déshydrocyclisation des paraffines.
- Une augmentation du rendement des aromatiques dans le troisième réacteur explique l'efficacité du catalyseur.

V.3. Calcul des paramètres de fonctionnement de la section de reforming :

V.3.1. Le rapport hydrogène/hydrocarbure (H₂/HC) :

C'est le rapport entre le nombre de moles d'hydrogène recyclé et le nombre de moles d'hydrocarbures de la charge, et donnée par la formule suivante :

$$H_2/HC = (V_{gr} * \%H_2 * M_{CH}) / (22.4 * P_{CH} * V_{CH})$$

V_{gr}: Débit volumique de gaz de recyclage (m³/h).

V_{CH}: Débit volumique de la charge (m³/h).

M_{CH}: Masse moléculaire de la charge (g/mole).

P_{CH}: Masse volumique de la charge (Kg/m³).

%H₂: Pourcentage volumique d l'H₂ dans le gaz de recyclage.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.11.

	V _{gr} (m ³ /h)	V _{CH} (m ³ /h)	M _{CH} (g/mole)	P _{CH} (Kg/m ³)	%H ₂	H ₂ /HC	Design 3,5 à 6
01/02/2024	47541.54	55.8	110	734.95	0,81	4.61	
15/02/2024	56280.20	55.4	110	734.95	0,81	5.49	
03/03/2024	54326.38	55.6	110	734.95	0.81	5.28	

Tableau 5. 11: Evolution du rapport hydrogène sur hydrocarbures en fonction du temps

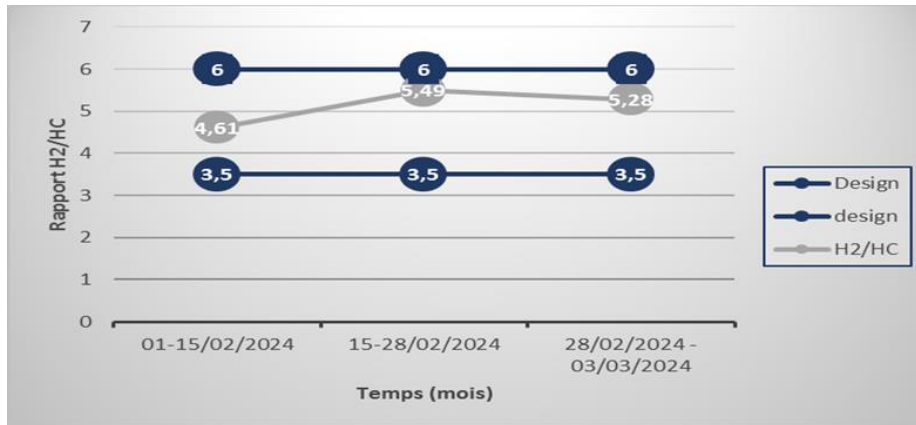


Figure 5. 9 Evolution du rapport H₂/HC

Observation:

La courbe démontre que le rapport entre l'hydrogène et les hydrocarbures (H₂/HC) est similaire à ce qui était prévu dans le design initial.

V.3.2. La vitesse spatiale VVH:

C'est le rapport entre le débit volumique de la charge et le volume du catalyseur, et donnée par la formule suivante :

$$VVH = G_{Ch} / V_{Cat}$$

G_{Ch} : Le débit volumique de la charge en m³/hr.

V_{Cat} : Le volume de catalyseur en m³.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.12.

	G _{Ch} (m ³ /h)	V _{CAT} (m ³)	VVH (1/h)	
01/04/2024	55.8	35.98	1.5508	Design 1.6 h ⁻¹
15/04/2024	55.4	35.98	1.5397	
28/02/2024	55.6	35.98	1.5453	

Tableau 5. 12:Evolution de La vitesse spatiale en fonction du temps

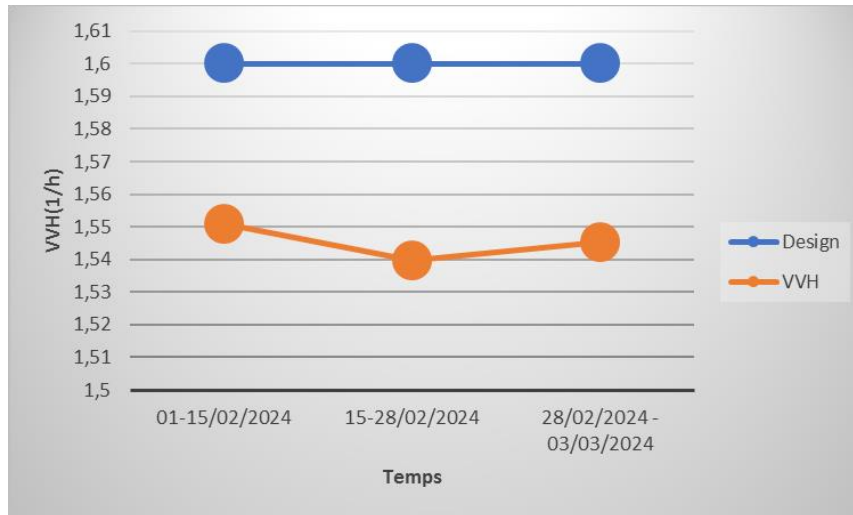


Figure 5. 10: Evolution de la vitesse spatiale

Observation :

La courbe montre que la vitesse spatiale est du même ordre que le design.

V.3.3. Le rapport Eau/Chlore :

L’injection d’eau est pour maintenir de la balance eau /chlore dans le catalyseur (inhibiteur du catalyseur en particulier de la fonction acide), et donnée par la formule suivante :

$$\text{Eau/Chlore} = \frac{[(H_2/HC) \cdot X_{H_2O} + \text{Inj } H_2O \cdot (MM_{\text{Charge}}/MM_{H_2O})]}{[(H_2/HC) \cdot X_{HCl} + \text{Inj } TCE \cdot (MM_{\text{Charge}}/MM_{\text{Chlore}})]}$$

X_{H_2O} : Quantité de l’eau dans le gaz de recyclage.

Inj TCE : Quantité de TCE (tétrachloroethyle) injectée dans la charge.

Inj H_2O : Quantité d’eau injectée dans la charge.

MM Charge, MM Chlore et MM_{H_2O} : masses moléculaires.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.13.

	% Vol		ppm		g/mole			H_2/H_C	H_2O/CL
	X_{HCl}	X_{H_2O}	Inj TCE	Inj H_2O	MM Charge	MM Chlore	MM H_2O		
01/02/2024	0.3	10	1	4	110	35.5	18	4.61	15.74
15/02/2024	0.2	12	1	4	110	35.5	18	5.49	21.52
01/03/2024	0.2	12	1.6	4	110	35.5	18	5.28	14.60
Design									10 à 20

Tableau 5. 13: Evolution du rapport Eau/Chlore en fonction du temps

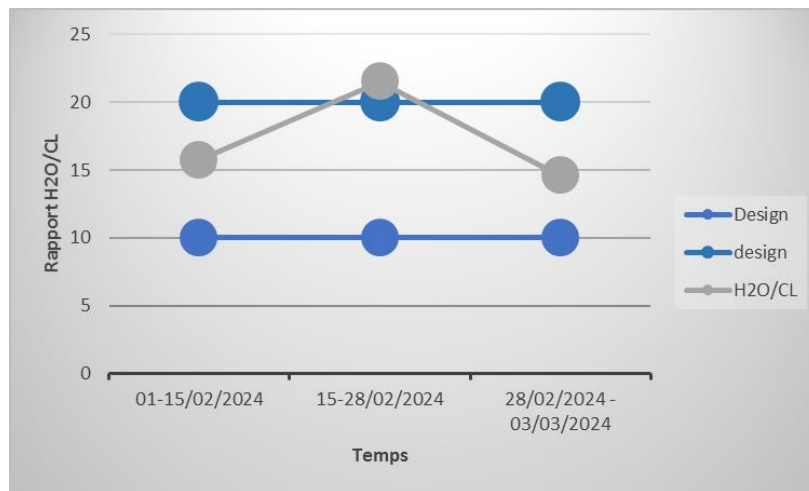


Figure 5. 11:Evolution du rapport Eau sur Chlore

Observation :

Cette courbe représente l'évolution du rapport eau/chlore en fonction de temps, nous remarquons que ces résultats de mois de février est du même ordre que le design, sauf le deuxième point, la balance a dépassé le design à cause des conséquences du démarrage de l'unité de reformage catalytique et la répartition totale du TCE le long des lits catalytiques.

V.3.4. Teneur en chlore sur le catalyseur R86 :

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.14.

	1 ^{ère} Réacteur			2 ^{ème} Réacteur			3 ^{ème} Réacteur			WABT	H ₂ O/Cl	Cl/Cat (% pds)
	T ₁ ^e	T ₁ ^s	F1	T ₂ ^e	T ₂ ^s	F2	T ₃ ^e	T ₃ ^s	F3			
	°C											
01/02/2024	507.41	432.71	0.2	507.75	474.90	0.3	507.82	490.10	0.5	490.8895	15.74	1.15
15/02/2024	508.48	436.91	0.2	508.37	477.23	0.3	508.48	492.88	0.5	492.719	21.52	1.08
03/03/2024	508.37	435.84	0.2	508.58	477.46	0.3	508.44	492.63	0.5	492.59	14.60	1.16
Design										530 max		0.9 à 1.2

Tableau 5. 14:Evolution du teneur en chlore sur le catalyseur R86 en fonction du temps

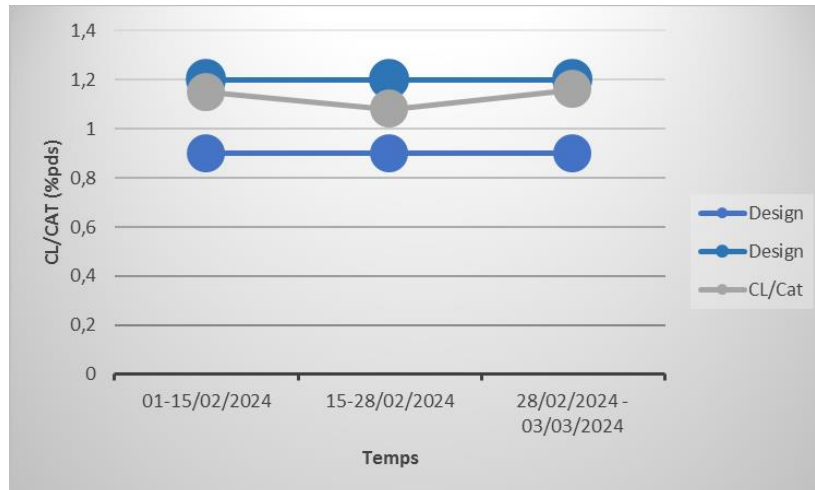


Figure 5. 12: Evolution de la teneur en chlore sur le catalyseur

Observation :

Cette courbe représente l'évolution du rapport chlore sur le catalyseur R86 en fonction de temps, nous remarquons que ces résultats sont acceptables par rapport au design. L'évolution de ces résultats en fonction du temps signifie une bonne répartition du chlore le long des lits catalytique.

V.4. Calcul de la désactivation du catalyseur R86 :

L'activité est un terme utilisé pour définir la température WAIT à laquelle un catalyseur doit opérer pour donner l'indice d'octane désiré.

V.4.1. La température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) :

(Weighted Average Inlet Temperature)

- **WAIT**_{calculée}

La température WAIT est déterminée par les variables suivantes :

NO (indice d'octane).

N+3.5A (reformabilité de la charge)

V.V.H (vitesse spatiale).

Type de catalyseur.

Alors **WAIT**_{calculée} est déterminée par la formule suivante :

$$\text{WAIT}_{\text{calculée}} = \text{WAIT}_{(V.V.H=1)} + C_{\text{CAT}} + C_{V.V.H}$$

C_{CAT} : Correction selon type de catalyseur.

$C_{V.V.H}$: Correction selon la vitesse spatiale actuelle.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.15.

	Paramètres			WAIT (V.V.H=1) (°C)	C _{CAT} (°C)	C _{V.V.H} (°C)	WAIT _{calculé} (°C)
	NO	N+3.5 A (% Vol)	V.V.H (1/h)				
01/02/2024	94.6	67.31	1.5508	494	-16	9.9	487.9
15/02/2024	95.7	67	1.5397	498	-16	9.9	491.9
03/03/2024	95.7	65.35	1.5453	509	-16	9.9	502.9

Tableau 5. 15: Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) calculée

WAIT → Figure N° IV-1 (voir l'annexe 1)

C_{CAT} → Tableau N° IV-16 (voir l'annexe 1)

C_{V.V.H} → Figure N° IV-2 (voir l'annexe 1)

T_i^e : température d'entrée dans chaque réacteur en (°C)

F_i : la distribution en % massique du catalyseur dans les trois réacteurs (20% R1, 30% R2, 50% R3)

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.16.

	1 ^{ère} Réacteur		2 ^{ème} Réacteur		3 ^{ème} Réacteur		WAIT actuelle	Design 543 °C max	
	T ₁ ^e	F ₁	T ₂ ^e	F ₂	T ₃ ^e	F ₃			
	°C								
01/02/2024	507.41	0.2	507.75	0.3	507.82	0.5	507.71		
15/02/2024	508.48	0.2	508.37	0.3	508.48	0.5	508.44		
03/03/2024	508.37	0.2	508.58	0.3	508.44	0.5	508.46		

Tableau 5. 16: Température moyenne pondérée des réacteurs (WAIT) actuelle

Observation :

Le tableau ci-dessus montre que la température moyenne pondérée des réacteurs est du même ordre que le design.

V.4.2. Calcul de Δ (WAIT):

C'est la différence entre le WAIT calculée et actuelle.

$$\Delta \text{WAIT} = \text{WAIT}_{\text{calculée}} - \text{WAIT}_{\text{actuelle}}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau .5.17.

	WAIT _{calculée} (°C)	WAIT _{actuelle} (°C)	ΔWAIT (°C)
01/02/2024	487.9	507.71	-19.81
15/02/2024	491.9	508.44	-16.54
03/03/2024	502.9	508.46	-5.56

Tableau 5. 17: Différence entre le WAIT calculée et actuelle.

- Interprétation des résultats :

La perte en activité diminue en fonction du temps, le catalyseur a perdu presque (5°C) d'activité par rapport au catalyseur neuf ce qui implique que le catalyseur est actif.

V.5. Chute de température le long du lit catalytique :

Est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta T \text{ totale} = \Delta T1 \text{ (premier réacteur)} + \Delta T2 \text{ (deuxième réacteur)} + \Delta T3 \text{ (troisième réacteur)}$$

Avec :

$$\Delta T1 = T_1^s - T_1^e$$

$$\Delta T2 = T_2^s - T_2^e$$

$$\Delta T3 = T_3^s - T_3^e$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.18.

	1 ^{ère} Réacteur			2 ^{ème} Réacteur			3 ^{ème} Réacteur			ΔT total
	T ₁ ^e	T ₁ ^s	ΔT 1	T ₂ ^e	T ₂ ^s	ΔT 2	T ₃ ^e	T ₃ ^s	ΔT3	
°C										
01/02/2024	507.41	432.7	-74.7	507.7	474.9	-32.85	507.8	490.1	-17.7	-125.27
15/02/2024	508.48	436.9	-71.5	508.3	477.2	-31.14	508.4	492.8	-15.6	-118.31
03/03/2024	508.37	435.8	-72.5	508.5	477.46	-31.12	508.4	492.6	-15.8	-119.46
Design										-130 max

Tableau 5. 18: Chute de température le long du lit catalytique

Observation :

Le tableau ci-dessus montre que la différence de température en fonction du temps n'est pas loin au celle du design ce qui implique que la régénération a eu un effet sur l'endo-thermicité des réacteurs.

V.6.Perte de charge le long du lit catalytique :

Est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta P \text{ totale} = \Delta P_1 (\text{premier réacteur}) + \Delta P_2 (\text{deuxième réacteur}) + \Delta P_3 (\text{troisième réacteur})$$

Avec: $\Delta P 1 = P_1^e - P_1^s$

$$\Delta P 2 = P_2^e - P_2^s$$

$$\Delta P 3 = P_3^e - P_3^s$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.19.

	1 ^{ère}			2 ^{ème}			3 ^{ème}			ΔP total
	Réacteur			Réacteur			Réacteur			
	P_1^e	P_1^s	$\Delta P 1$	P_2^e	P_2^s	$\Delta P 2$	P_3^e	P_3^s	$\Delta P 3$	
Kg/cm^2										
01/04/2024	22	21.8	0.2	21	20.8	0.2	20.4	20	0.4	0.8
15/04/2024	22.3	22	0.3	21.2	20.9	0.3	20.6	20.2	0.4	1.0
03/03/2024	22	21.8	0.2	21	20.9	0.1	20.3	20	0.3	0.6
Design										1.2 max

Tableau 5. 19:Perte de charge le long du lit catalytique

Le tableau montre que la perte de charge le long du lit catalytique est du même ordre que le design.

V.7.Calcul de la sélectivité du catalyseur R86 :

Un catalyseur doit être sélectif c'est-à-dire qu'il doit augmenter les vitesses des réactions désirées tout en diminuant les vitesses des réactions parasites.

D'après l'UOP, Cette sélectivité est exprimée en perte ou gain en rendement du reformat, et ceux en fonction des différentes variables (l'indice d'octane, la réformabilité, la pression du réacteur, point d'ébullition à 50% de volume distillé de la charge (Unifinat).

V.7.1. Effets des variables sur le rendement du reformat :

En prenant le cas de base de ce même type de catalyseur comme référence.

Les données des variables pour le cas de base proposé par l'UOP et le cas actuel sont regroupés dans le tableau 5.20.

	Cas de base				Cas actuel			
	NO (1)	N+2 A (% Vol) (2)	P (Kg/cm ²) (3)	Point à 50% °C (4)	NO (1)	N+2 A (% Vol) (2)	P (Kg/cm ²) (3)	Point à 50% °C (4)
01/02/2024	93	60	31.5	127	94.6	51.41	21.13	123
15/02/2024	93	60	31.5	127	95.7	51.55	21.36	123
03/03/2024	93	60	31.5	127	95.7	50.05	21.1	123

Tableau 5. 20:Données des variables influant sur le rendement

(1) : Indice d'octane.

(2) : Le réformabilité des naphènes plus 2 fois des aromatiques.

(3) : Pression moyenne de réacteur (Kg/cm²).

(4) : Le point d'ébullition lorsque 50% du volume de la charge est distillé.

V.7.1.a. Effet de l'indice d'octane :

D'après la figure N° V-3 (voir l'annexe 1), la perte en rendement pour une augmentation de l'indice d'octane NO d'un point est de (0.75%), on a une différence de 4 points entre le cas de base et le cas actuel, donc l'effet de l'indice d'octane sur le rendement pour notre cas est comme suit :

$$E_{NO} = - 0.75 * \text{Diff.NO (différence des points (NO) entre le cas de base et le cas actuel)}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.21.

	Diff.NO	E _{NO} %
01/02/2024	1.6	-1.328
15/02/2024	2.7	-2.241
03/03/2024	2.7	-2.241

Tableau 5. 21:Effet de l'indice d'octane

V.7.1.b. Effet de la réformabilité :

D'après la figure N° V-4 (voir l'annexe 1), une augmentation de N+2A de 1% permet un rendement du reformat de 0.23%.

La chute de la réformabilité de la charge est comme suite :

$$\Delta (N+2A) = (N+2A)_{\text{base}} - (N+2A)_{\text{actuel}}$$

Donc l'effet de la réformabilité sur le rendement est égale à la variation de la réformabilité multiplié par le gain de 1% de réformabilité du cas de base.

$$E_{N+2A} = 0.25 * \Delta (N+2A)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.22 :

	$\Delta (N+2A)$	$E_{N+2A} \%$
01/02/2024	-8.59	-2.1475
15/02/2024	-8.45	-2.1125
03/03/2024	-9.95	-2.4875

Tableau 5. 22:Effet de la réformabilité

Cette courbe représente l'effet de la réformabilité en fonction du temps, nous remarquons que ces résultats presque stables suite à la stabilité de la charge selon analyse PONA.

V.7.1.c. Effet de la pression :

D'après la figure N° V-5 (voir l'annexe 1), le gain en rendement pour une diminution de la pression de 07 Kg/cm² est 1.24%.

La variation de pression entre le cas de base et le cas actuelle est de :

$$\Delta P_{\text{moy}} = P_{\text{moy base}} - P_{\text{moy actuelle}}$$

Alors l'effet de la baisse de pression est la variation de pression multipliée par l'effet de la pression pour le cas de base.

$$E_{P_{\text{moy}}} = (1.24 * \Delta P_{\text{moy}}) / 7$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.23.

	ΔP_{moy} (Kg/cm ²)	$E_{P_{\text{moy}}} \%$
01/02/2024	10.37	2.074
15/02/2024	10.14	2.028
03/03/2024	10.40	2.08

Tableau 5. 23:Effet de la pression

Interprétation :

Cette courbe représente l'effet de pression en fonction du temps, nous remarquons que ces résultats presque stables suite à la stabilité de la différence des pressions des réacteurs.

VI.7.1.d. Effet du point d'ébullition à 50% :

Le point d'ébullition à 50% est la température à laquelle 50% du volume de la charge est distillé.

L'effet du point d'ébullition 50% ($E_{\text{Point } 50\%}$) sur le rendement est tiré directement à partir de la figure N° V-6 (voir l'annexe 1).

Les résultats sont regroupés dans le tableau V-24.

	Point à 50% (°C)	E _{Point 50%} %
01/02/2024	123	-0.47
15/02/2024	123	-0.47
03/03/2024	123	-0.47

Tableau 5. 24: Effet du point d'ébullition à 50%

Interprétation :

Nous remarquons, lorsque le point d'ébullition à 50% de la température à laquelle 50% du volume de la charge est distillé diminue, y aura une perte en rendement de reformat, cela implique que la nature de la charge joue un rôle très important en rendement.

V.7.2. Effet total des variables sur le rendement du reformat :

L'effet total des variables sur le rendement du reformat est donné par la formule suivante :

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{NO}} + E_{\text{N+2A}} + E_{\text{P moy}} + E_{\text{Point 50\%}}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.25.

	E _{NO} %	E _{N+2A} %	E _{P moy} %	E _{Point 50%} %	E _{Total} %
01/02/2024	-1.328	-2.1475	2.074	-0.47	-1.8615
15/02/2024	-2.241	-2.1125	2.028	-0.47	-2.7355
03/03/2024	-2.241	-2.4875	2.08	-0.47	-3.1185

Tableau 5. 25: Effet total des variables sur le rendement du reformat

- Interprétation des résultats :

- Une baisse de pression qui apporte un gain en rendement qui favorise les réactions de déshydrogénation et de déshydrocyclisation.
- Une diminution de la réformabilité (N+2A) impliquant une diminution des composés aromatiques obtenus par la déshydrogénation des naphènes.
- Une augmentation de l'indice d'octane correspondant à une température WAIT élevée qui favorise les réactions thermiques parasites.

V.8. Calcul de la stabilité du catalyseur R86 :

Un catalyseur doit être stable pour maintenir pendant un temps suffisamment long le niveau d'activité et de sélectivité de l'état initial.

Le calcul de la stabilité du catalyseur d'après l'UOP est en fonction des variables (l'indice d'octane, la réformabilité, le point final de la charge, la pression moyenne de réacteur et le rapport H₂/HC).

V.8.1. Calcul des vitesses de désactivations relatives du catalyseur :

Les données des variables pour le cas actuel et le cas de base proposés par l'UOP sont rapportés dans les tableaux 5.26 et 5.27

	NO	N+A (% Vol)	Point final °C (1)	P (Kg/cm ²)	H ₂ /HC
01/02/2024	93	50	182	31.5	7
15/02/2024	93	50	182	31.5	7
03/03/2024	93	50	182	31.5	7

Tableau 5. 26:Données des variables influents sur la stabilité du catalyseur pour le cas de base

(1) : Point final de la charge (unifinat).

	NO	N+A (% Vol)	Point final °C	P (Kg/cm ²)	H ₂ /HC
01/02/2024	94.6	40.81	165	21.13	4.61
15/02/2024	95.7	41.25	165	21.36	5.49
03/03/2024	95.7	39.85	165	21.1	5.28

Tableau 5. 27: Données des variables influents sur la stabilité du catalyseur pour le cas actuel

Les vitesses relatives de désactivation en fonction des différentes variables sont données dans les figures suivantes :

$V_{\text{désact NO}}$ —> Figure N° V-7 (voir l'annexe 1)

$V_{\text{désact N+A}}$ —> Figure N° V-8 (voir l'annexe 1)

$V_{\text{désact PF}}$ —> Figure N° V-9 (voir l'annexe 1)

$V_{\text{désact P}}$ —> Figure N° V-10 (voir l'annexe 1)

$V_{\text{désact H2/HC}}$ —> Figure N° V-11 (voir l'annexe 1)

Les vitesses de désactivation relatives à chaque variable ainsi que les rapports de désactivation sont regroupées dans les tableaux 5.28 et 5.29.

Tableau 5. 28: Vitesses de désactivation relatives pour le cas de base :

	V _{désact NO}	V _{désact N+A}	V _{désact PF}	V _{désact P}	V _{désact H2/HC}
01/02/2024	1.4	0.84	1.03	0.83	1.0
15/02/2024	1.4	0.84	1.03	0.83	1.0
03/03/2024	1.4	0.84	1.03	0.83	1.0

Tableau 5. 29: Vitesses de désactivation relatives pour le cas de base

Tableau 5.29 : Vitesses de désactivation relatives pour le cas actuel :

	V _{désact NO}	V _{désact N+A}	V _{désact PF}	V _{désact P}	V _{désact H2/HC}
01/02/2024	2.6	1.05	0.65	1.47	1.9
15/02/2024	2	0.99	0.65	1.43	1.45
03/03/2024	2	1.05	0.65	1.42	1.55

Tableau 5. 30: Vitesses de désactivation relatives pour le cas actuel

V.8.2. Calcul des rapports de désactivations relatives propres du catalyseur

La stabilité du catalyseur est exprimée par la formule suivante :

$$RD = V_{\text{désact cas actuel}} / V_{\text{désact cas base}}$$

Avec :

RDI : Le rapport de la vitesse de désactivation relative.

V_{désact cas actuel} : La vitesse de désactivation relative au cas actuel.

V_{désact cas base} : La vitesse de désactivation relative au cas de base.

Le rapport total de la vitesse de désactivation relative propre RDT est comme suit :

$$RDT = RD_{NO} * RD_{N+A} * RD_{Pt F} * RD_P * RD_{H2/HC}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.30

Tableau 5.30 : Rapports de désactivations relatives propres du catalyseur

	Rapports de désactivations relatives du catalyseur					Rapport total
	RD _{NO}	RD _{N+A}	RD _{Pt F}	RD _P	RD _{H2/HC}	RDT
01/02/2024	1.85	1.25	0.63	1.77	1.9	4.89
15/02/2024	1.42	1.17	0.63	1.72	1.45	2.61
03/03/2024	1.42	1.25	0.63	1.71	1.55	2.96

Tableau 5. 31:Rapports de désactivations relatives propres du catalyseur**Interprétation des résultats :**

Le catalyseur dans les conditions de marche actuels se désactive 2,96 fois plus vite que dans le cas de base, cette désactivation est expliquée par :

- Les conditions sévères de démarrage, qui influe sur le cycle du catalyseur.
- Le fin cycle du catalyseur qui nécessite une substitution totale par une nouvelle charge.

Conclusion :

Conclusion :

L'unité platforming est l'unité clé de l'usine des aromatiques qui a pour but de produire le maximum des aromatiques BTX en plus des bases des essences qui servira à fabriquer des essences a haut indice d'octane à partir d'une charge riche en paraffines (la coupe naphta).

Cependant, ce procédé est très difficile à exploiter car il dépend de plusieurs paramètres opératoires qui ne sont pas facile à maîtriser. Ces paramètres sont comme mentionnés précédemment, la nature de la charge à traiter, la VVH, le rapport H₂/HC, la température de chauffe du four et des réacteurs, le taux de chlore à maintenir sur le support du catalyseur ...etc.

Pour cela nous avons fait un suivi avec attention de tous ces paramètres et nous nous sommes intéressés à étudier les performances du catalyseur après sa régénération, afin de les comparer avec celles de design et essayer de voir les facteurs et les anomalies d'exploitation du procédé qui favorisent la vitesse de désactivation (vitesse de cokage).

Après cette étude on peut conclure que :

- Malgré le maintien de ces paramètres au niveau recherché, la formation du coke sur la surface du catalyseur est inévitable, ce qui diminue l'activité de ce dernier et ralentit la cinétique des réactions au niveau de chaque réacteur. De plus l'augmentation remarquable des pertes de charge dans les trois réacteurs va créer des chemins préférentiels de la charge au sein de lit catalytique, donc la création des zones mortes, et cela va influencer directement sur le rendement.
- Le maintien de l'indice d'octane fixe exige l'augmentation de la sévérité, qui accélère la vitesse de cokage.
- La fonction métal du catalyseur est en bon état car le taux de conversion des naphènes est élevé.

Le catalyseur UOP(R-86) après sa régénération assure en quelque sorte l'indice d'octane prévu par le design dans les conditions actuelles d'exploitation, vu que ce dernier ne se désactive pas assez ce qui a une influence positive sur les réactions d'aromatisations.

Références Bibliographiques

- [1] Raffinerie d'ARZEW Wikipédia URL : https://fr.wikipedia.org/wiki/Raffinerie_d%27Arzew
- [2] P.WUITHIER généralité sur le raffinage du pétrole brut .tome1
- [3] Cour pétrole brut et des produits pétroliers Mr. Mimoun Master 1 Raffinage
- [4] Revue de Naftal 2001
- [5] PIERRE LEPRINCE, Le Raffinage de Pétrole : Tome 3 Procédés de transformation, Technip 1998
- [6] Reformage catalytique Wikipédia URL: https://wikipredia.net/fr/Catalytic_reforming#cite_note-1
- [7] Boultif Walid, mémoire, Étude théorique du reformage catalytique : application à l'échelle industrielle, université Ferhat Abbas – Setif.
- [8] Technique de l'ingénieur IFP, ENSPM Formation Industrie, (2005)
- [9] MANUEL OPERATOIRE CARBURANTS M-PROD-02 RA1Z
- [10] reformation catalytique tome1 R. MONTARNAL et P. DUHAUT
- [11] BELAID Khaled, étude de la régénération de catalyseur R62 de l'unité reforming catalytique II, Projet professionnel de fin de formation pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé en raffinage et pétrochimie, Institut Algérien du Pétrole école de Boumerdes (IAP), (2017).
- [12] Cour Reformage Catalytique Mr. Mimoun Master 1 Raffinage .
- [13] IFP Training « Traitement des coupes légères et des distillats moyens » Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs (2015)
- [14] P.leprince « Le raffinage de pétrole - procédés de transformation- » Tome –III- 3 ème édition, édition Technip paris (1998).
- [15] Techno-science.net, physique, catalyseur homogène - Définition et Explications. URL : <https://www.techno-science.net/definition/5935.html>
- [16]. Techno-science.net, physique, catalyseur hétérogène - Définition et Explications. URL : <https://www.techno-science.net/definition/5453.html>
- [17] La catalyse enzymatique ,2012.

URL : <https://tp-svt.pagesperso-orange.fr/enzym.htm>

[18]: J.F.Le page « Catalyse de contact » édition Technip paris (1978).

[19]: Doc de fournisseur de catalyseur « UOP »

[20] M. Mahman Laouan GA, Industrie de raffinage de pétrole, rapport d'ingénieur en pétrochimie.

[21]: A.chauvel, G.lefebvre, L.castex « Procédés de pétrochimie » Tome -I- 2ème édition, édition Technip paris (1985).

Annexes

Figure N° IV-1 : Température moyenne pondérée des réacteurs WAIT (V.V. H=1)

Figure N° IV-2 : Correction de la Température moyenne pondérée des réacteurs CV.V.H

Figure N° IV-3 : Effet de l'indice d'octane sur le rendement du reformat.

Figure N° IV-4 : Effet de la réformabilité (N+2A) sur le rendement du reformat.

Figure N° IV-5 : Effet de la pression sur le rendement du reformat.

Figure N° IV-6 : Effet du point d'ébullition à 50% sur le rendement du reformat.

Figure N° IV-7 : La vitesse de désactivation relative à l'indice d'octane.

Figure N° IV-8 : La vitesse de désactivation relative à réformabilité (N+A).

Figure N° IV-9 : La vitesse de désactivation relative à point final de la charge.

Figure N° IV-10 : La vitesse de désactivation relative à pression moyenne de réacteur.

Figure N° IV-11 : La vitesse de désactivation relative à rapport H₂/HC.

Tableau N°IV-16 : Correction de la température moyenne pondérée des réacteurs selon type de catalyseur

Figure 1
Température moyenne pondérée des réacteurs WAIT à
v.v.h=1

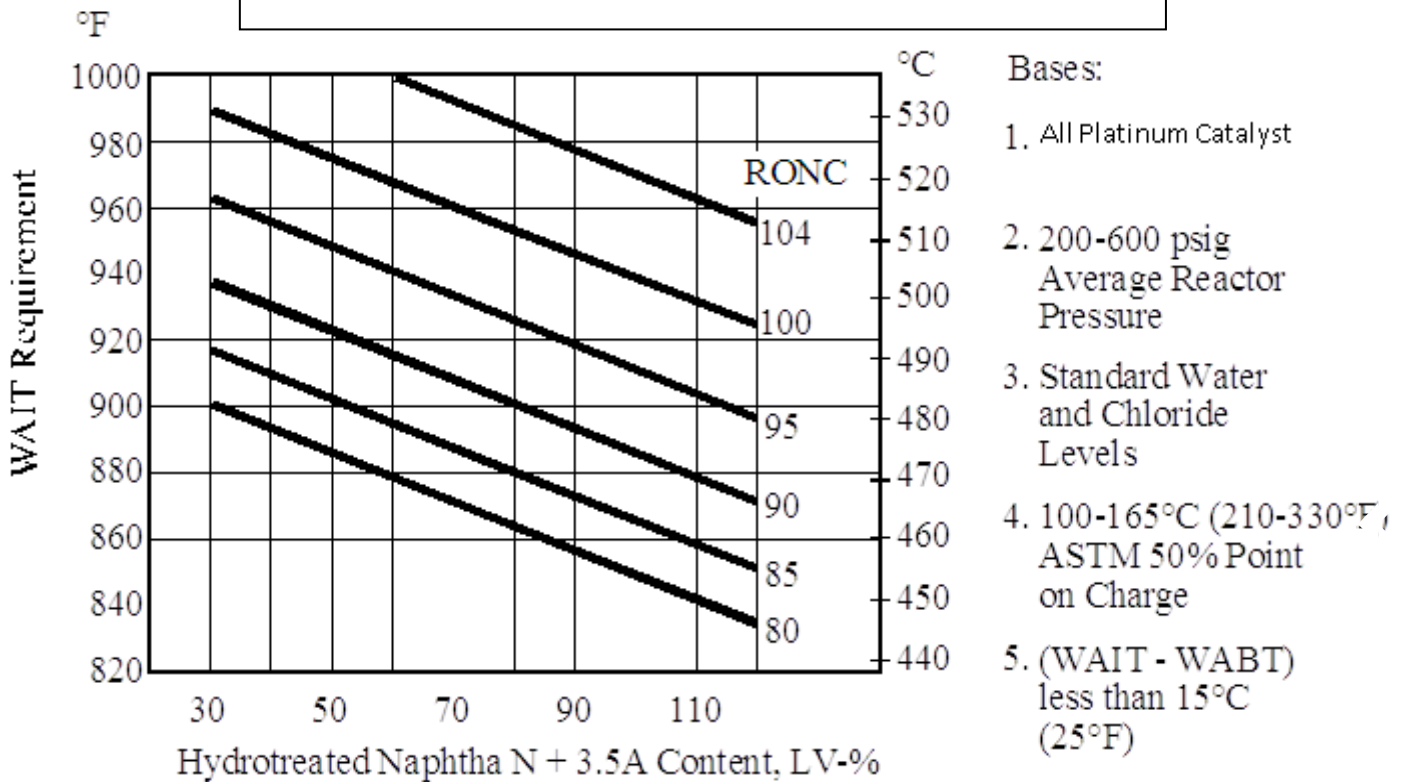


Figure 2

Correction de la température moyenne pondérée des réacteurs $C_{v.v.h}$

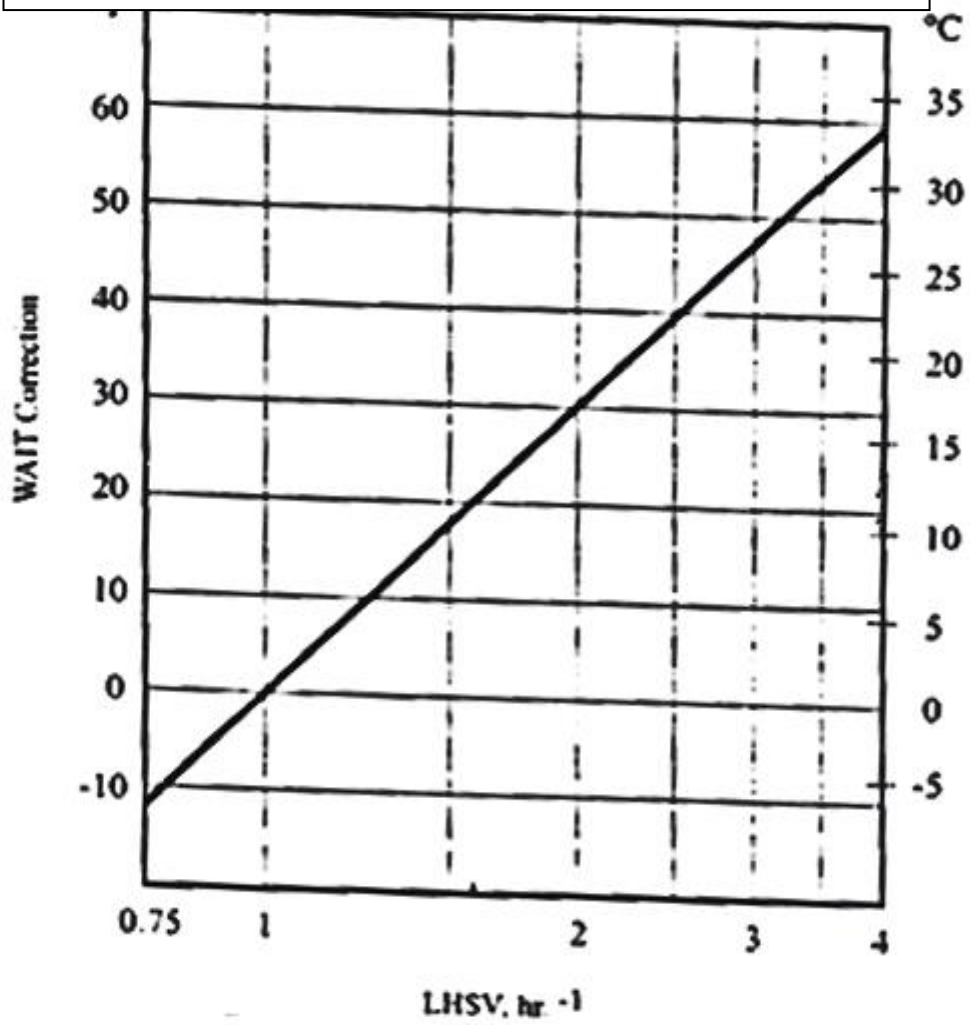


Figure 3
***L'effet de l'indice d'octane sur le rendement du
platformat***

1. Full Boiling Range Straight Run Naphtha
2. 300 psig (21 kg/cm²) Average Reactor Pressure

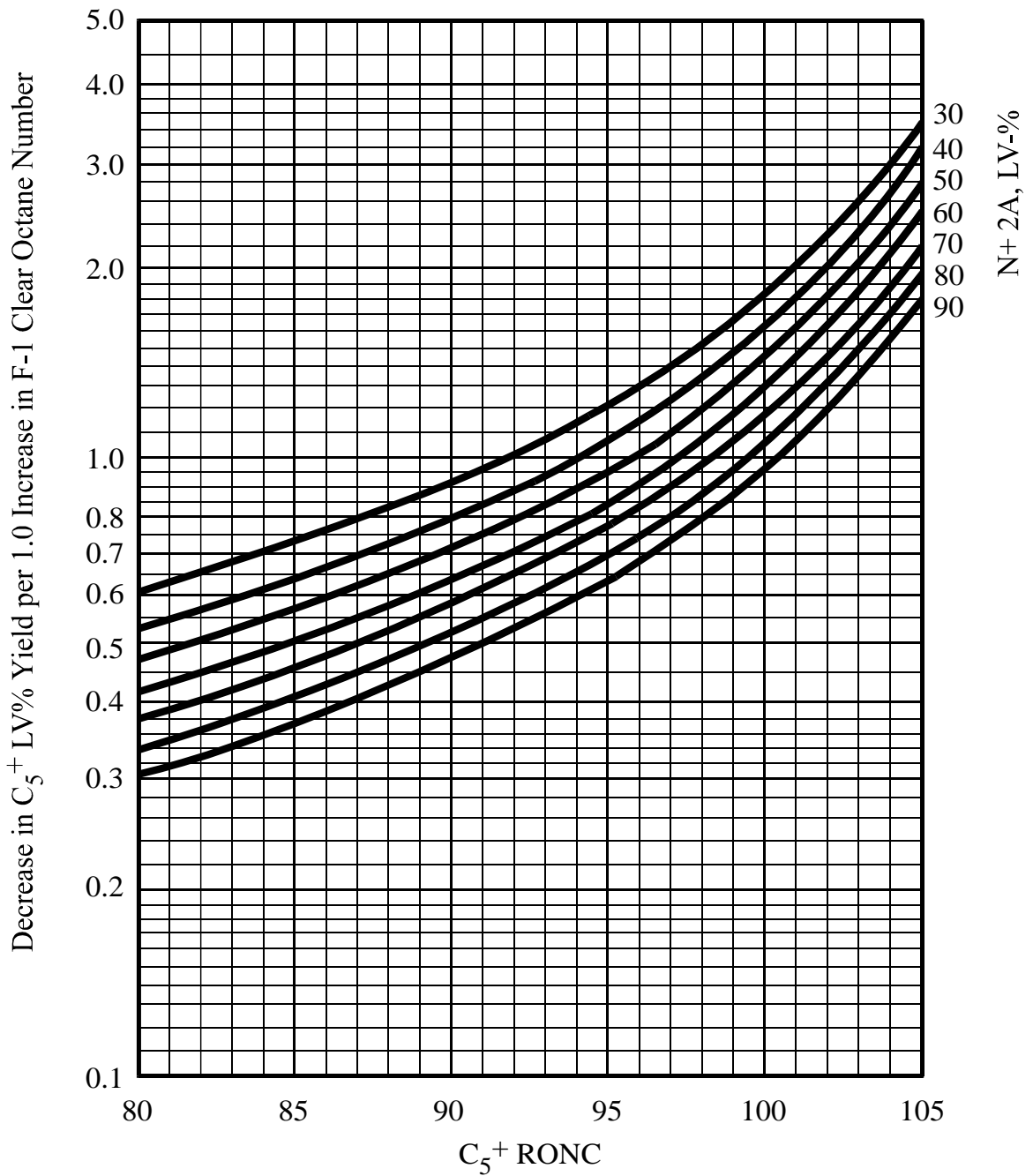


Figure 4

Effet de la réformabilité (N+2A) sur le rendement du reformat.

1. Full Boiling Range Straight Run Naphtha
2. 300 psig (21 kg/cm²) Average Reactor Pressure

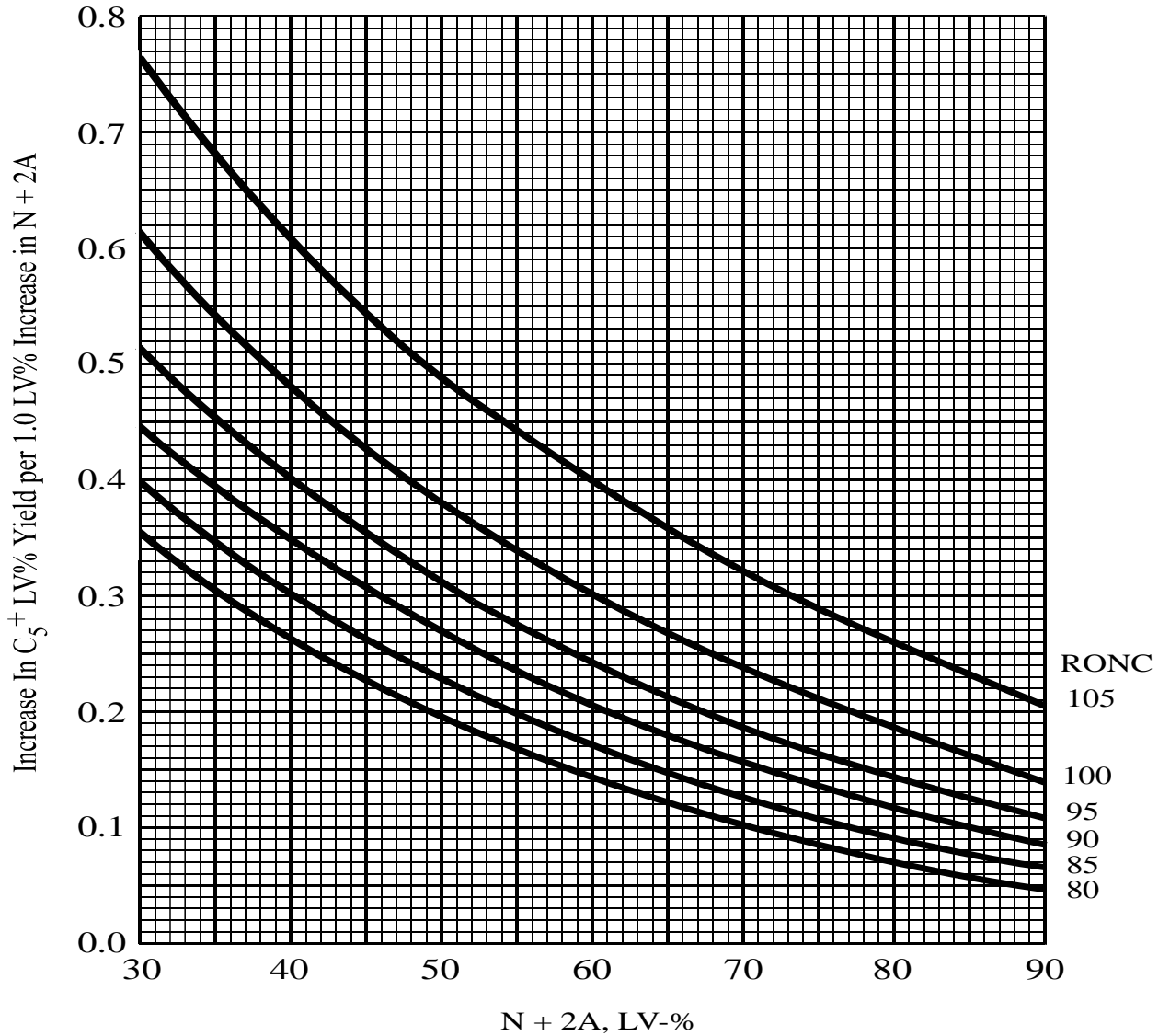


Figure 5

Effet de la pression sur le rendement du reformat

1. Full Boiling Range Straight Run Naphtha
2. Average Reactor Pressure 8.5 to 42.0 kg/cm² (125-600 psig)

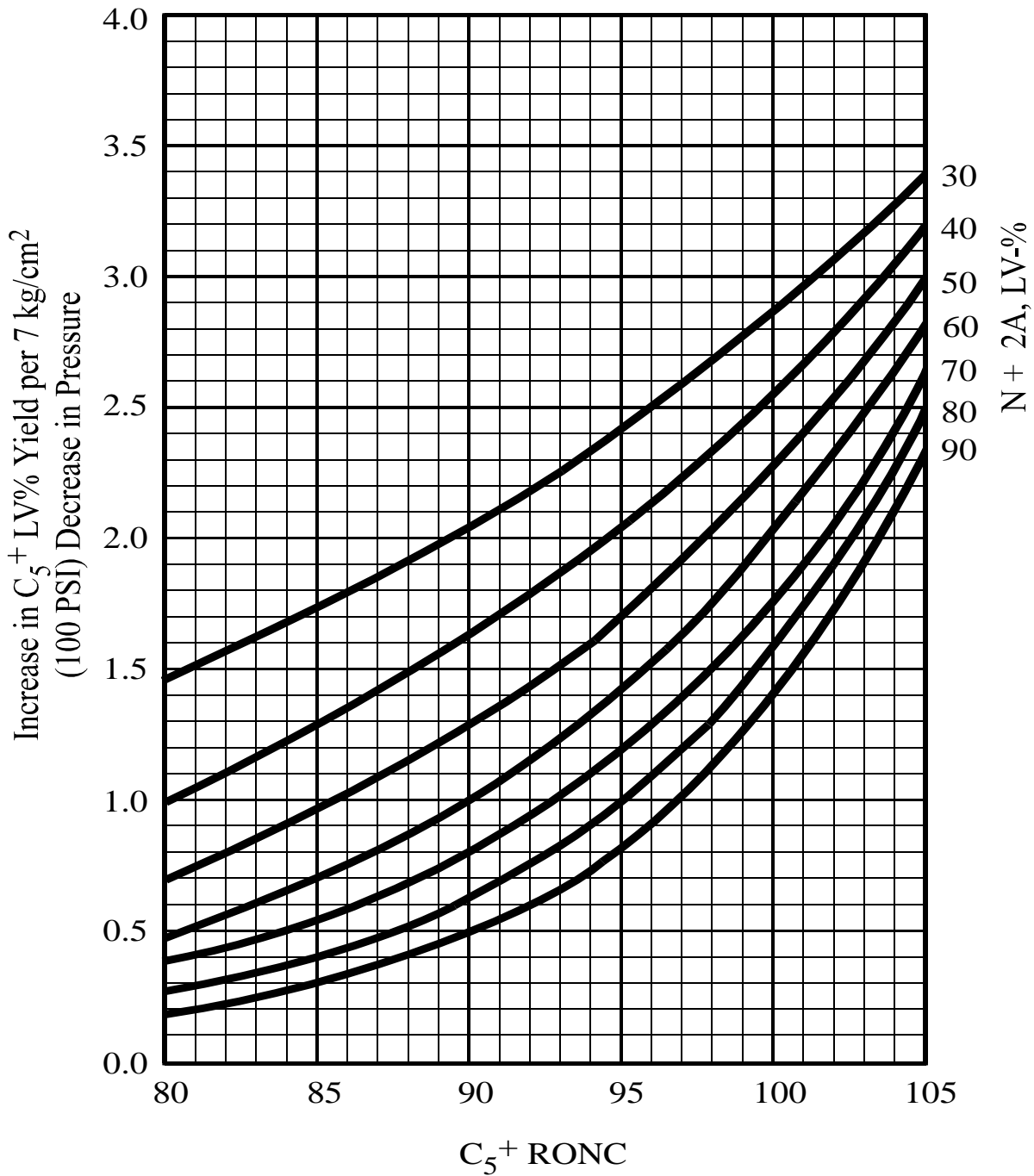
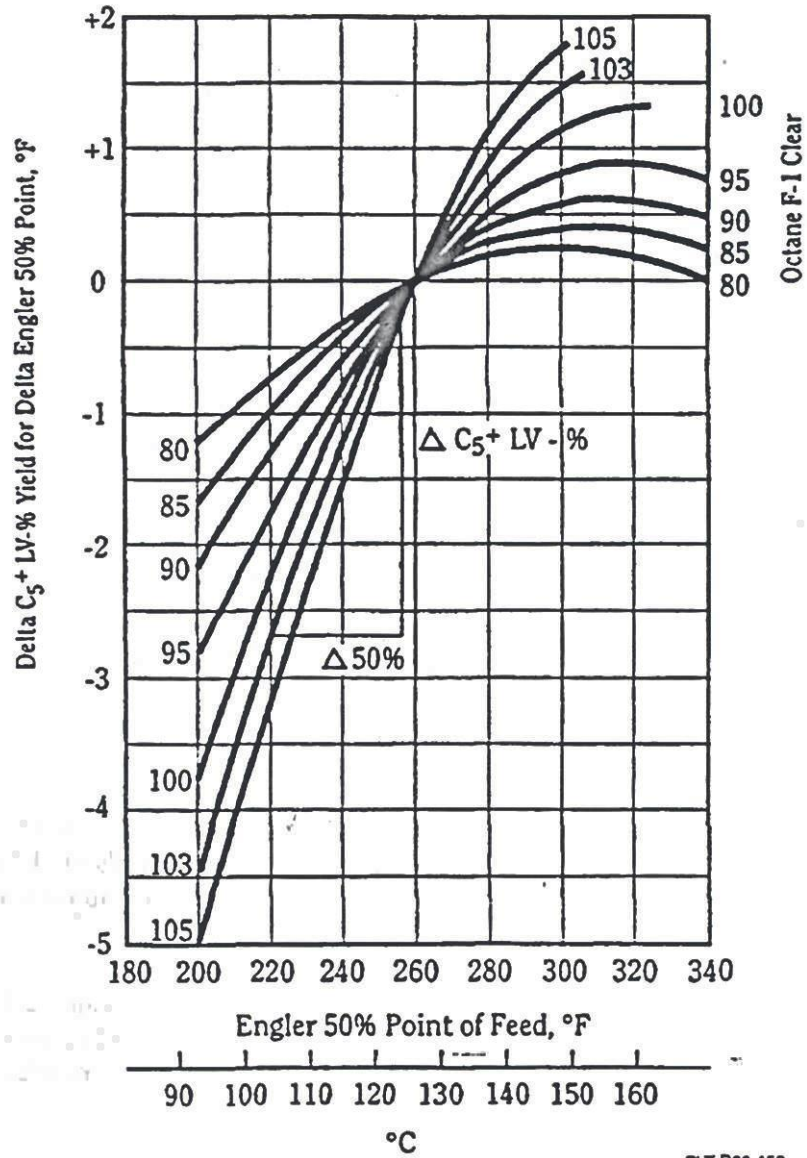
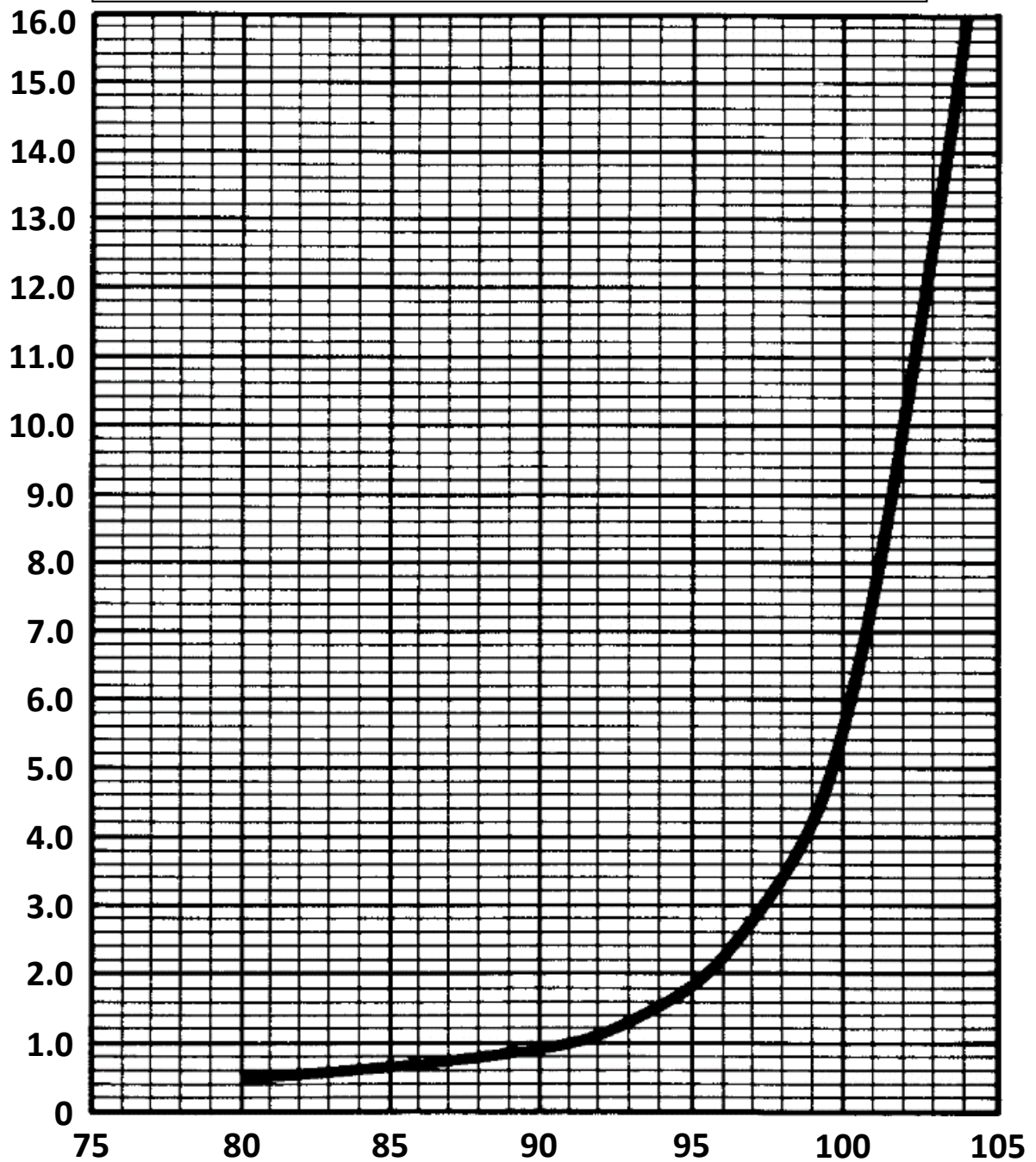


Figure 6

Effet du point d'ébullition à 50% sur le rendement du reformat



*Figure 7**La vitesse de désactivation relative à l'indice d'octane.*

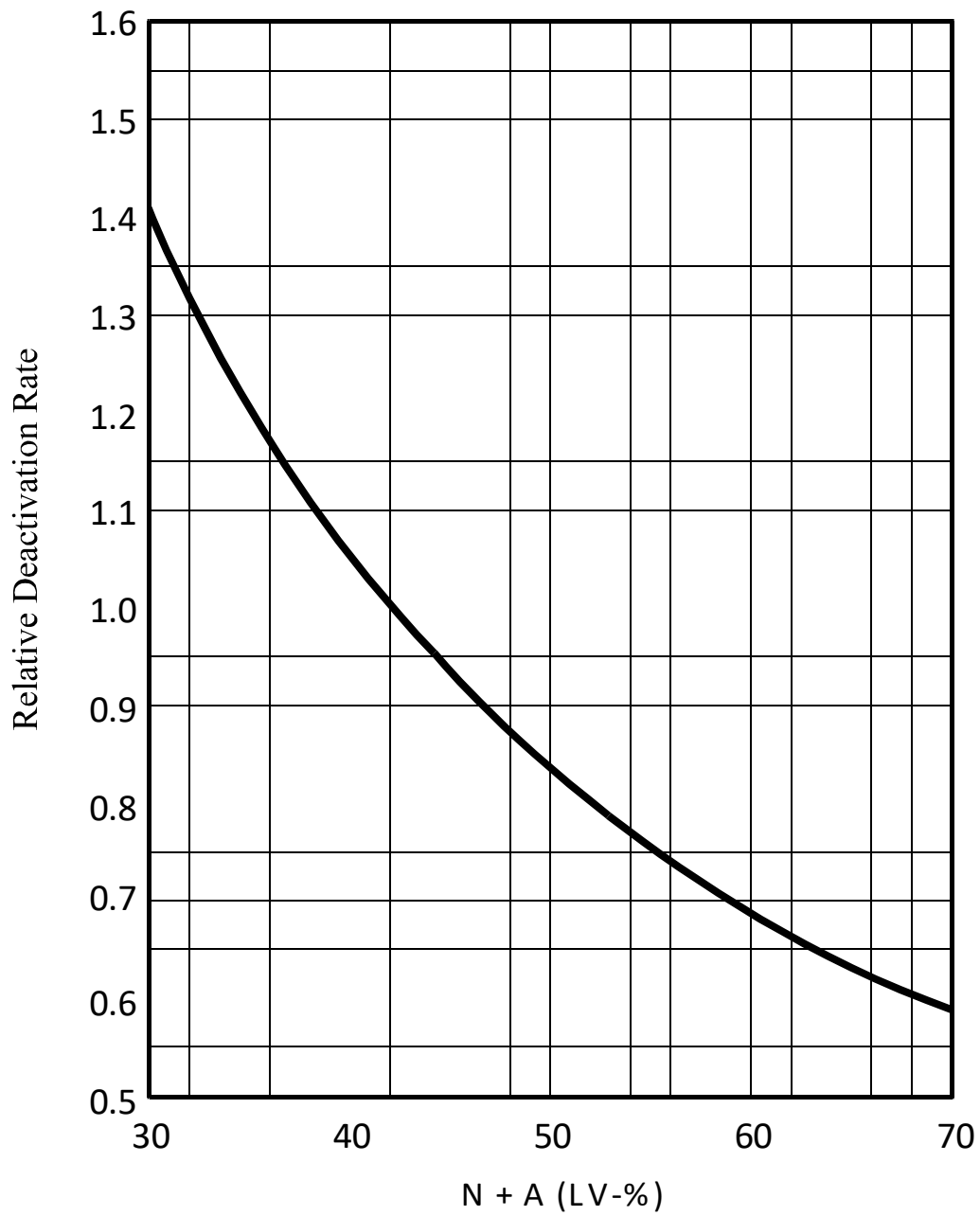
*Figure 8**La vitesse de désactivation relative à réformabilité (N+A).*

Figure 9

La vitesse de désactivation relative à point finale de la charge.

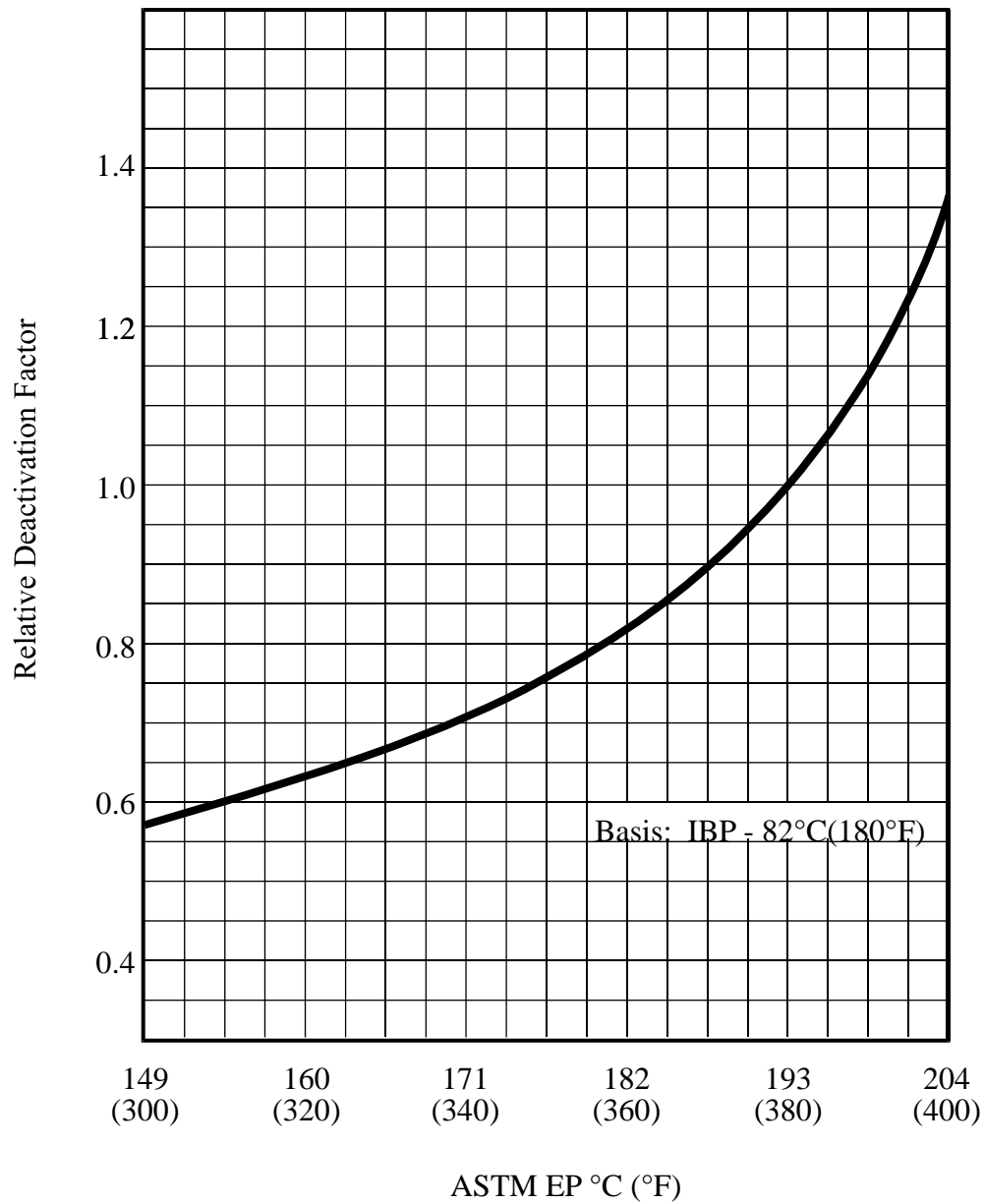
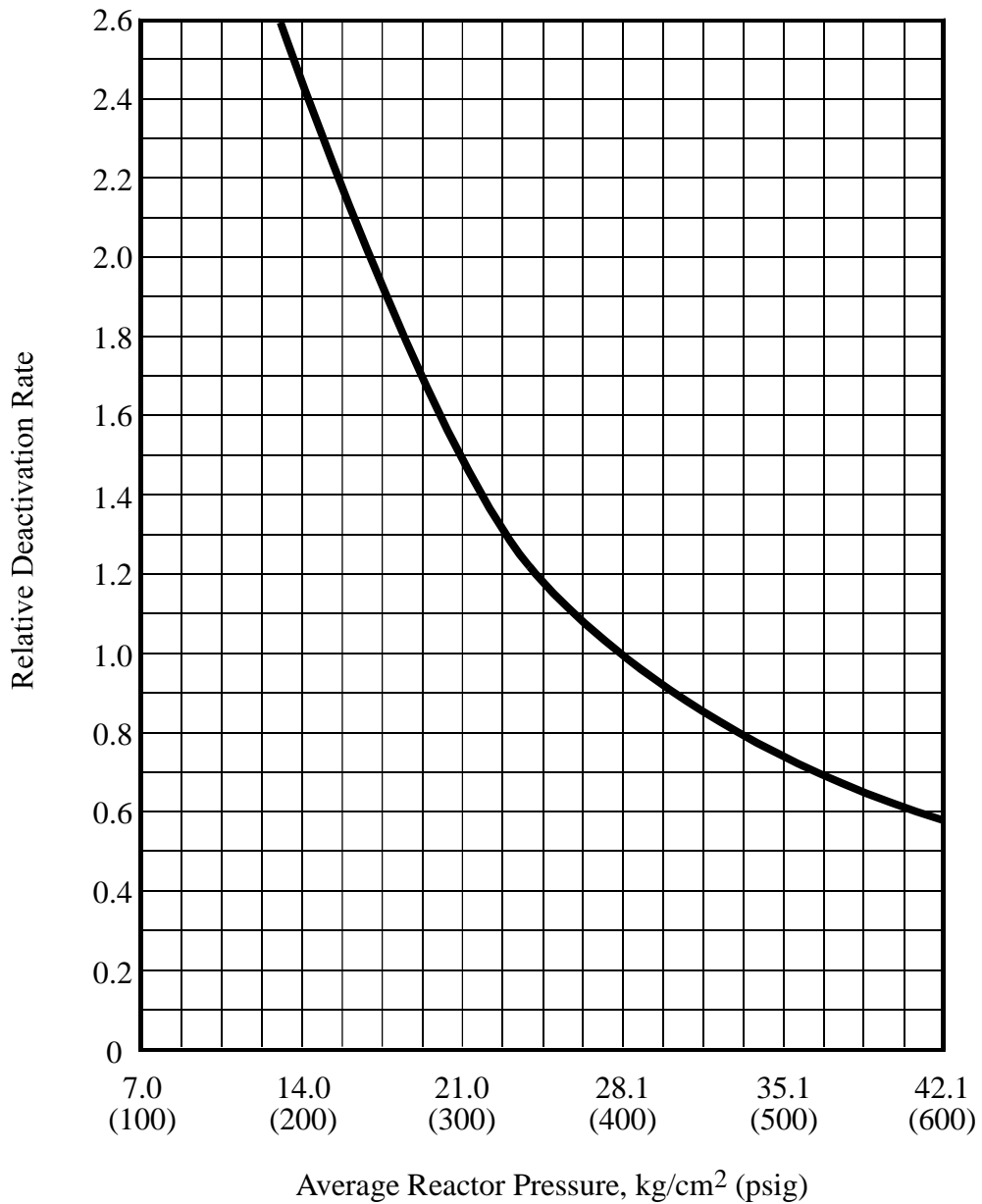


Figure 10

La vitesse de désactivation relative à pression moyenne de réacteur.



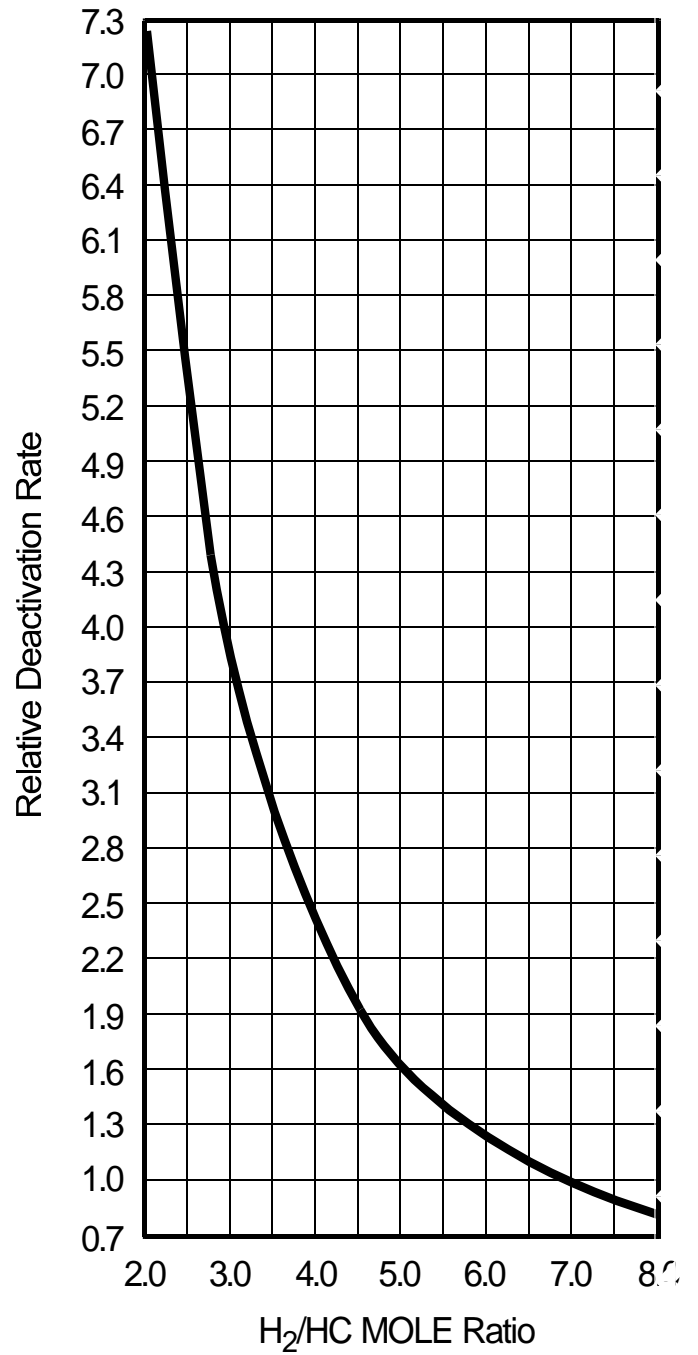
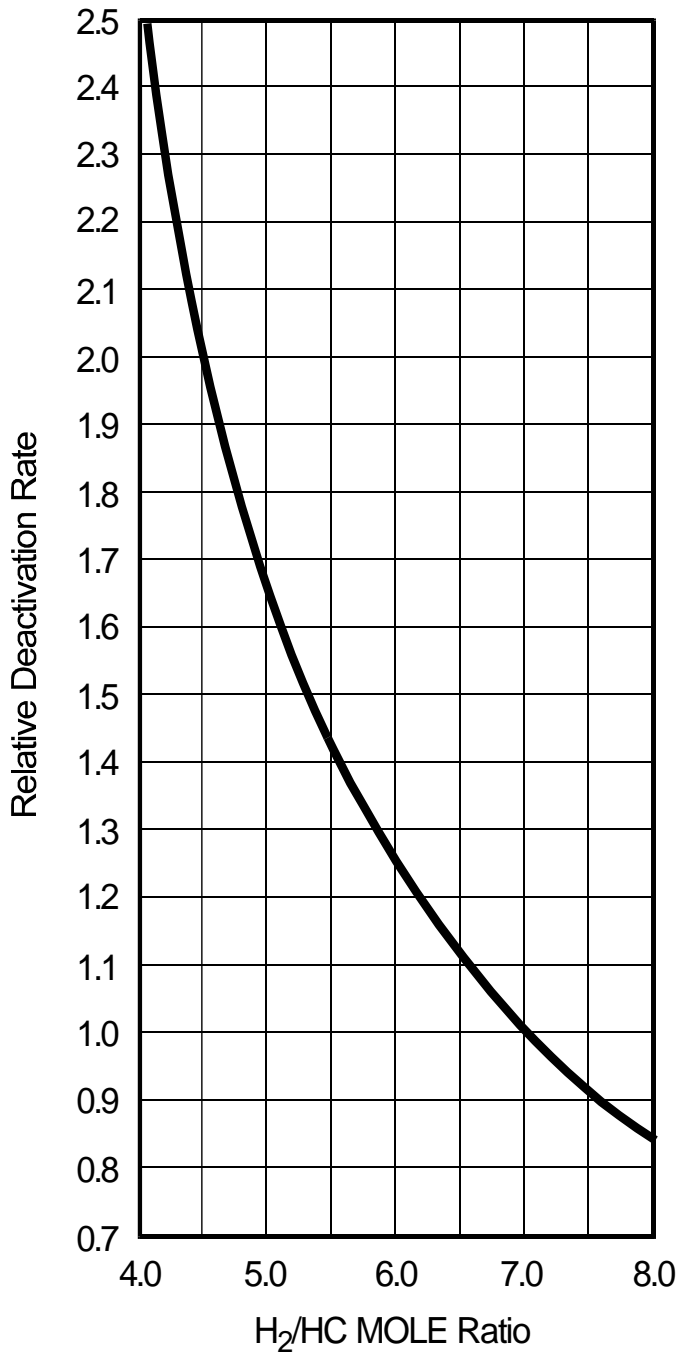
*Figure 11**La vitesse de désactivation relative à rapport H₂/HC.*

Tableau N° IV-16 : Correction de la température moyenne pondérée des réacteurs selon type de catalyseur

Fixed-Bed Platforming Catalyst Corrections – SOR WAIT Requirements

Catalyst	Correction	
	°F	°C
R-5, R-7, R-8	+10	+6
R-9, R-10, R-11, R-12, R-14	-	-
R-16 Series	-5	-3
R-18 Series	-15	-8
R-20 Series	-	-
R-30 Series	-20	-11
R-50 Series	-25	-14
R-56	-33	-18
R-60 Series	-25	-14

- Notes:
- 1) Figures in the above table are based on the activity of all-Platinum catalyst and R-20 series.
 - 2) For staged loadings with R-72, use the correction for the Pt-Re catalyst used with R-72.

A preliminary glance at the selectivity curves allows the following general conclusions to be made:

1. C₅+ yield increases with a decrease in average reactor pressure. Furthermore, comparing the pressure effect at two octane levels and constant N+2A shows the higher the octane, the larger the increase in yield as pressure decreases.
2. C₅+ yield decreases as octane is raised at constant reactor pressure and feed N+2A.
3. C₅+ yield generally increases with an increase in feed naphtha N+2A at constant pressure and RONC. The effect becomes less pronounced as feed changes occur at high N+2A value.

It is important to realize that in the following procedure absolute yields are not calculated. The estimate gives the shift in yield in going from a base condition (the current Platforming Unit operation, for instance) to a new case.

A sample calculation of the C₅+ yield change estimate is given for Fixed-Bed Platforming operation:

Example III-3

1.	Base Case	Case A
RONC	93	95
N/A, LV-%	40/10	34/10
N+2A, LV-%	60	54
Feed 50% point	260°F (127°C)	240°F (116°C)
Avg. Rx. Pres., psig (kg/cm ²)	450 (31.5)	330 (23.1)

2. Averages:

RONC	94
N+2A	(60 + 54) = 57

3. RONC Effect, Figure III-4 = -0.83 LV%/RONC
 A. C₅+ yield decrease = (-0.83)x(2) = -1.66 LV%
 B. Yield Delta
4. N+2A Effect, Figure III-5 = 0.25 LV%/N+2A
 A. C₅+ yield increase = (0.25)x(-6) = -1.50 LV%
 B. Yield Delta
5. Pressure Effect, Figure III-6 = 1.4 LV%/100 psi
 (1.4 LV%/7 kg/cm²)
 A. C₅+ yield increase = 1.4 (8.4)/(7)
 = 1.68 LV%
 B. Yield Delta = (1.4)(120)/(100)
 = 1.68 LV% = -0.7 LV%
6. 50% Point Effect, Figure III-7 = (-1.66)+(-1.50) + (1.68) +(-0.7)
 = -2.18 LV% Total
 C₅+ yield change
7. Overall Yield Change
 Net yield

3. Catalyst Stability

Catalyst stability is a measure of the coke formation on a given catalyst. For Fixed-Bed Platforming Units, stability is measured as deactivation rate, because the coke laydown requires that the WAIT be increased to maintain product quality.

(a) Effect of Process Variables on Stability

The rate at which a given catalyst forms coke is set by the process variables listed below. The five figures to be used are listed below:

Process Variables	Relative Deactivation Rate
RONC	Figure III-8
Feed Naphtha N+A	Figure III-9
Feed Naphtha End Point	Figure III-10
Avg. Rx. Pressure	Figure III-11
Hydrogen/Hydrocarbon Ratio	Figure III-12

These curves are based on a combination of pilot plant and commercial data. The data are normalized to eliminate inter-relationships between variables as much as possible. The figures, therefore, give the relative deactivation in terms of single variables (e.g., Figure III-8, Relative Deactivation Rate versus C_5^+ RONC).

The following numerical examples will illustrate how the stability measures for Fixed-Bed mode of operation is estimated.

Example III-4: Relative Deactivation Rate

This Fixed-Bed Platforming example demonstrates how to estimate the relative deactivation rate between the base case and case "A."

a.	Case	Base	A
	RONC	93	95
	N+A, LV-%	50	44
	Feed EP °F (°C)	360 (182)	385 (196)
	Avg. Rx Pressure, psig (kg/cm ² g)	450(31.5)	330 (23.1)
	H ₂ /HC	7.0	5.2
b.	From Figure III-8: Case A/Base	= 1.8/1.3	= 1.4
	From Figure III-9: Case A/Base	= 0.95/0.83	= 1.1
	From Figure III-10: Case A/Base	= 1.06/0.82	= 1.3
	From Figure III-11: Case A/Base	= 1.3/0.85	= 1.53
	From Figure III-12: Case A/Base	= 1.55/1.0	= 1.55

- c. The overall relative deactivation rate is the product of the five individual relative deactivation rates.

$$(1.4) \times (1.1) \times (1.3) \times (1.5) \times (1.55) = 4.7$$

Thus, case "A" will deactivate 4.7 times faster than the base case. If the base case had shown at 30°F deactivation in WAIT requirement over 100 BPP catalyst life, then case "A" would show a 30° WAIT deactivation over only 21 BPP catalyst life.


(b) Effect of Non-SRN on Catalyst Stability

As mentioned previously, these coking/deactivation factors are for straight-run naphthas (SRN's). For situations where, other stocks such as FCC and coker naphtha are included as part of the feed, a rough approximation can be made of their impact on coking or deactivation. But to do this, one must have a characterization of the feeds that went into the Platforming Unit feedstock blend so as to evaluate each one separately and sum up their effects to get the overall impact.

The deactivation rate relative to a SR naphtha will increase by a factor of about 1.6 for an FCC naphtha and by 2.0 to 2.8 for a coker or thermally derived naphtha, depending on endpoint. To minimize the deactivation effect, the coker naphtha endpoint should be constrained to a maximum of 350°F (177°C) with a desired endpoint of about 320°F (160°C).

The yields on FCC naphtha will be comparable to a SRN of the same characteristics. But because of the nature of a coker naphtha (produced in a hydrogen-deficient environment) the C₅+ yields will generally be worse than a SRN of comparable PONA. The difference appears to be in the C₅/C₆ naphthene ring distribution with coker naphthas having more of the less selective C₅ naphthene rings.

Hydrocracked naphthas have deactivation rates and yields similar to SR naphthas and as such can be treated like SRN.

 <p>سوناطراك SONATRACH ACTIVITE RPC DIVISION EXPLOITATION RAFFINAGE RAFFINERIE D'ARZEW</p>	<h2>Bulletin D'analyse</h2>
--	-----------------------------

SONA	
Laboratoire	Raffinerie d'Arzew RA1Z
Date	18/02/2024
Produit	HSRN, UNIFINAT, PLAT
Provenance	Unité 12 Zone 4
Destinataire	TL / TE / Z4

Analyses	Méthode D'essais	Résultats		
		HSRN	UNIFINAT	PLAT
Paraffines % vol	IP 145	58.07	58.75	30.28
Oléfines % vol		Traces	Traces	0.10
Naphtènes % vol		31.63	30.95	11.82
Aromatiques % vol		10.30	10.30	57.90
Teneur en Soufre ppm	D 4294		0.22	
Traces d'MTBE en ppm	D 7423	Traces		
Indice d'octane	D 2699			95.7

OBSERVATION :

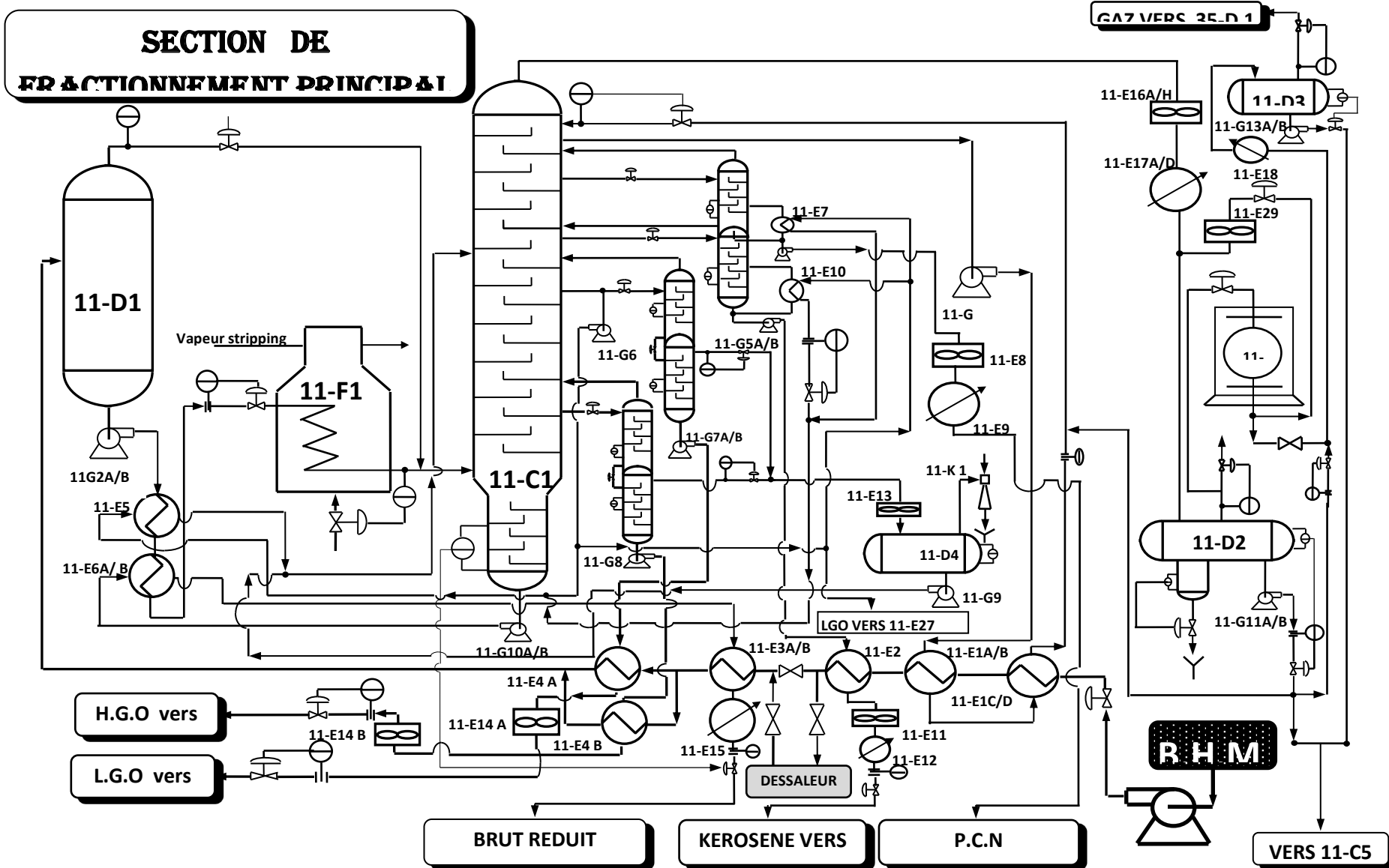
Visa Laboratoire

GHENIM

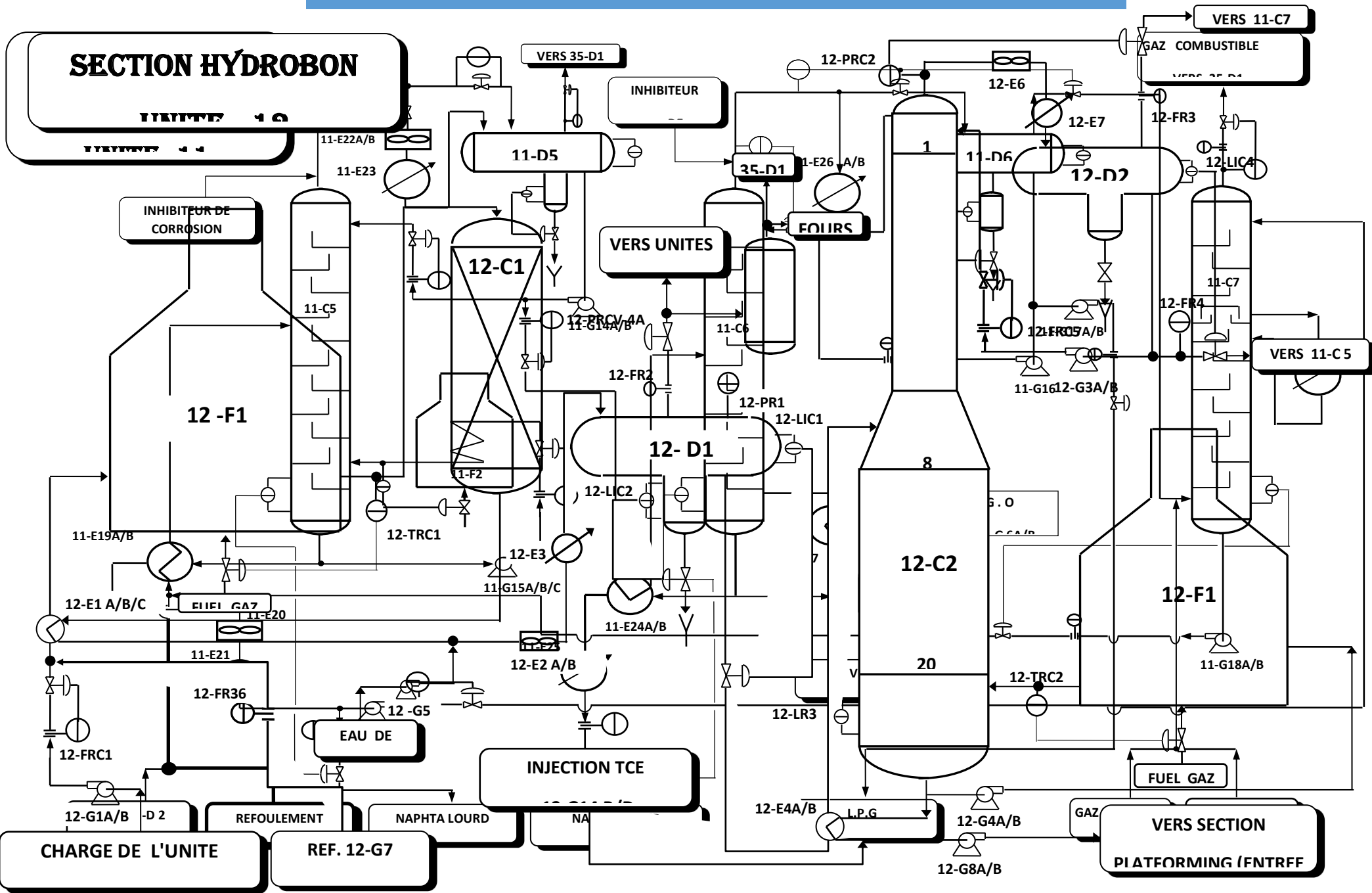
Plan de la Raffinerie D'Arzew :



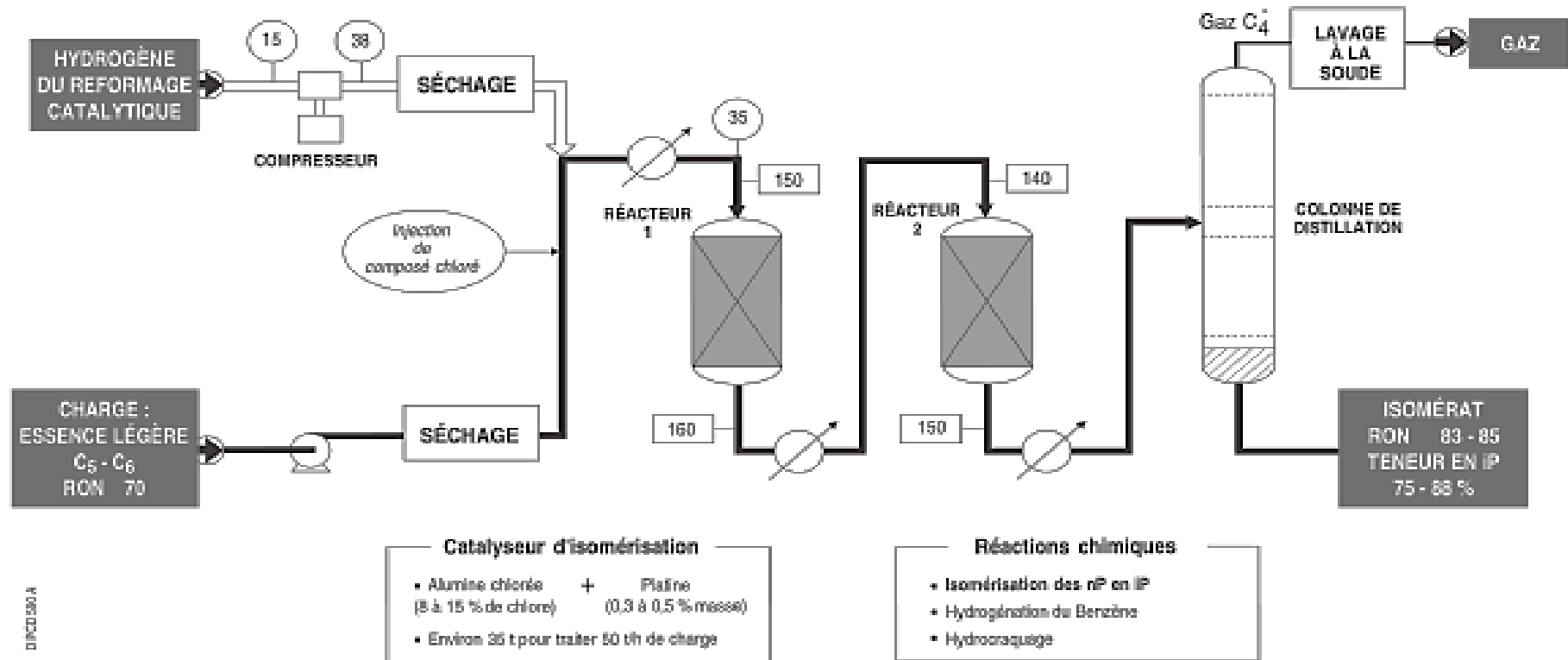
**LE PLAN DE MASSE DE LA
RAFFINERIE
D'AR
ZEW**



SECTION HYDROBON



ISOMÉRISEMENT CATALYTIQUE DES ESSENCES LÉGÈRES — Schéma de principe —



1. Caractéristiques des charges et de produit :

Charges		HSRN	Unifinat	Reformat
Caractéristiques				
Densité à 15/4 °c		0.738	0.739	0.780
TVR G/cm2 à 100°F		120	110	300 (400 max)
Distillat °c	PI	85	85	45
	5 %	96	95	-
	10 %	102	100	-
	20 %	106	104	-
	30 %	123	110	-
	50 %	111	124	-
	70 %	135	136	-
	90 %	155	157	-
	95 %	159	160	-
	PF	165	165	190 (205 max)
P	% vol	65	65	37
O+N	% vol	25	25	5
A	% vol	10	10	58
Teneur en Arsenic	ppb	-	1 max	-
Teneur en Azote	ppm	-	0.5 max	-
Teneur en soufre	ppm	20	0.5 max	-
Teneur en Plomb	ppb	20	20 max	-
Teneur en cuivre	ppb	-	3 max	-
Teneur en silice	ppm	-	0.1 max	-
Teneur en oxygène	%	-	0	-
Teneur en eau	ppm	-	4	-

Indice d'octane	-	-	98
Couleur	+ 30	+ 30	0.5

2-Characteristiques du gaz de recyclage riche en hydrogène

- Pureté d'hydrogène supérieure ou égale à 75 % volume
- Teneur en H₂S : Traces
- Teneur en Hcl inférieure ou égale à 1 ppm
- Teneur en H₂O : 5 à 15 ppm